

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Проректор-директор ФТИ

_____ О.Ю. Долматов
« __ » _____ 2014 г.

С.Н. Чегринцев

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса,
обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов
современной энергетики»

Издательство
Томского политехнического университета
2014

УДК 535-15:543.421/424
ББК 22.346

Чегринцев С.Н.

Атомно-абсорбционный анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / С.Н. Чегринцев. Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 44 с.

УДК 543.423.1
ББК 22.46

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ ФТИ
«___»_____ 2014 г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
кандидат технических наук

_____ *А.Н. Дьяченко*

Председатель учебно-методической
комиссии

_____ *И.О. Фамилия*

Рецензент

Канд. хим. наук, доцент каф. ХТРЭ ФТИ ФГБОУ НИ ТПУ
Н.Б. Егоров

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014
© Ивлев С.И., Соболев В.И., 2014

Введение

В арсенале современной аналитической химии важнейшее место занимают методы оптической атомной спектроскопии, основанные на измерении интенсивности электромагнитного излучения, испускаемого или поглощаемого атомами определяемого элемента, которые находятся в газо- или парообразном состоянии.

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) основывается на измерении поглощения резонансного излучения свободными атомами, находящимися в газовой фазе, за относительно короткое время. Возникнув более полу века назад ААС достиг весьма широкого распространения в аналитической практике анализа элементного состава вещества. ААС отличается высокой избирательностью, чувствительностью, экспрессностью.

Развитие данного метода анализа, его совершенствование и широкое признание во всей сфере анализа принципиально расширили возможности аналитической химии. Например, во многих случаях для определения следов металлов использование ААС привело к значительному вытеснению такого широко известного метода как спектрофотометрия, уступающего атомной абсорбции по селективности, трудоёмкости и чувствительности. По производительности работы и скорости выполнения анализов больших партий однотипных проб пламенная абсорбция превосходит такие классические химические методы, как гравиметрический, титриметрический, спектрофотометрический, электрохимический и др. При определении ультрамалых концентраций отдельных элементов электротермическая атомная абсорбция успешно конкурирует со многими инструментальными методами анализа.

На данный момент ААС позволяют определить около 70 элементов – металлов и неметаллов. Для большинства определяемых элементов возможно достижения относительно низких пределов обнаружения: в пламенном варианте – от десятых долей до десятков и сотен мкг/л; в электротермическом варианте – от тысячных до десятых долей мкг/л. Абсолютные пределы обнаружения в пламени составляют 10^{-1} – 10^5 нг, в электротермическом варианте – 10^{-5} – 10 нг.

Так же преимуществом ААС является его универсальность в отношении самых разнообразных объектов анализа, а так же возможность применения его как для определения следов, так и надёжного и точного определения основных компонентов в образцах сложных составов.

1. Поглощение энергии свободными атомами

Согласно квантовой теории поглощение света и его испускание атомами, ионами, молекулами связано с взаимодействием дискретных порций световой энергии (квантов, фотонов) и электронов указанных частиц. При сравнительно низких температурах (1700 – 2900 °С) атомы элементов находятся преимущественно в так называемом основном (невозбужденном) состоянии. В этом случае их внешние электроны расположены на уровнях с минимально возможной энергией E_0 .

Если атомам извне сообщается дополнительная энергия путём термического или электрического возбуждения, то она перераспределяется между всеми атомами в результате их столкновений. При получении атомами дополнительной энергии E их внешние электроны переходят на более высокие энергетические уровне с энергией E_i

$$E_0 + E = E_i$$

Возбуждённое состояние атомов является неустойчивым, и электроны через весьма короткий промежуток времени $\Delta t = 10^{-8}$ сек возвращаются на основной энергетический уровень E_0 , спонтанно высвобождая (излучая) излишнюю энергию атомов в виде квантов излучения на различных частотах ν_{i0} .

$$E_i - h\nu_{i0} = E_0$$

При этом возбужденный атом Me^* переходит в основное энергетическое состояние

$$Me^* - h\nu_{i0} = Me^0$$

Однако атомы могут возбуждаться не только при воздействии тепловой энергии, но и в результате поглощения кванта световой энергии $h\nu_{i0}$ (фотовозбуждение):

$$Me^0 + h\nu_{i0} = Me^*$$

Свободные атомы элементов, находящиеся в слое нагретого газа – низкотемпературной плазмы, обладает способностью селективно поглощать только те кванты светового потока, энергия которых совпадает с энергией, необходимой для перевода атома из основного состояния в одно из возбуждённых. Поглощение кванта света атомом возможно только в том случае, если энергия кванта равна разности энергий двух состояний атомной системы.

При поглощении атомом кванта света $h\nu_{i0}$ валентные электроны в атомах совершают вынужденные переходы между двумя квантовыми состояниями: с более низких уровней энергии E_0 на более высокие с энергией E_i

$$E_0 + h\nu_{i0} = E_i$$

Частоты линии поглощения ν_{i0} соответствуют определённым длинам волн линий поглощения λ_{i0} .

Степень поглощения (абсорбции) света атомами данного сорта определяется коэффициентами поглощения k_ν , учитывающим концентрацию поглощающих атомов, свойств атомов и его спектральной линии, а так же физические условия поглощения света

$$k_\nu = f \frac{N_0}{\Delta\nu}$$

где N_0 - концентрация атомов, находящихся на основном энергетическом уровне с энергией E_0 и способных поглощать свет с частотой ν_{0i} $1/m^3$, f – сила осциллятора (вероятность перехода электрона с основного уровня 0 на возбуждённый уровень i); $\Delta\nu$ - ширина спектральной линии, обусловленная уширением энергетических уровней.

Число переходов с основного уровня, имеющего энергию E_0 , и общее количество поглощённой энергии на частоте ν_{0i} пропорционально концентрации электронов на низшем невозбуждённом уровне атомом данного сорта, т.е. зависит от заселённости основного (нулевого) уровня у совокупностей этих атомов. При термодинамическом равновесии в среде соотношение между концентрациями атомов на возбуждённом и

основном энергетических уровнях (N_1 и N_0 соответственно) в поглощающем слое при данной температуре определяется законом Больцмана

$$\frac{N_i}{N_0} = z_i \cdot z_0^{-1} \exp\left[-\frac{(E_i - E_0)}{k_B T}\right],$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – равновесная температура; z_i и z_0 – статистический вес i -го и 0-го энергетических уровней соответственно.

Расчёты показывают, что даже для цезия (элементом с самым низким по энергии первым возбуждённым энергетическим уровнем E_i) при температуре 3200 °С на возбуждённом уровне будет находиться только около 1 % атомов. Все остальные атомы будут при этом находиться в основном состоянии с энергией E_0 . Следовательно, для всех других элементов Периодической таблицы при сравнительно низком, но обычных для условий атомизации в атомно-абсорбционном спектрометре, температурах (1700 – 2900 °С) заселённость даже первого возбуждённого уровня с энергией E_i незначительна по сравнению с заселённостью основного (невозбуждённого) уровня (таблица 1).

Поэтому поглощательные переходы электронов при температуре менее 2900 °С наблюдаются практически только с основного энергетического уровня, и наиболее сильное поглощение происходит на частотах света λ_{i0} , соответствующих этим переходам. Данные энергетические переходы электронов с основного уровня E_0 называют резонансными переходами, независимо от энергетического положения верхнего уровня. Спектральные линии, соответствующие абсорбционным переходам с основных уровней и излучательным переходам на основной уровень, называются резонансными линиями.

Таблица 1

Отношение заселённостей первого (N_1) и основного (N_0) уровней ряда элементов при разных температурах

Элемент (линия, нм)	Энергия возбуждения первого уровня, эВ	N_1/N_0 при температуре, °С		
		1700·10 ⁻⁴	2700	3700
Cs (852,1)	1,46	4,4·10 ⁻⁴	7,2·10 ⁻³	3,0·10 ⁻²
Na (589,0)	2,11	9,9·10 ⁻⁶	5,9·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻³
Ca (422,7)	2,93	1,2·10 ⁻⁷	3,7·10 ⁻⁵	6,0·10 ⁻⁴
Zn (213,9)	5,80	7,3·10 ⁻¹⁵	5,6·10 ⁻¹⁰	1,5·10 ⁻⁷

Из изложенного ясно, что спектры поглощения атомов в рассмотренном диапазоне температур содержит небольшое число линий и исключительно просты. Это обуславливает малую вероятность совпадения аналитических линий разных элементов и, следовательно, редкое проявления помех спектрального происхождения.

Контур линии атомного поглощения характеризуется величиной коэффициента поглощения в центре линии и её полушириной. Уширение спектральных линий обусловлено совместным действием ряда факторов: квантово-механической неопределённостью энергетических состояний атома, тепловым движением атомов относительно оси наблюдения, столкновениями атомов с посторонними частицами и между собой и рядом других эффектов.

Естественное уширение связано с конечной шириной энергетического уровня атома вследствие конечной продолжительности существования атомной системы в данном состоянии (согласно соотношению неопределённостей $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$). Естественная ширина спектральных линий тем больше, чем меньше время жизни возбуждённого состояния. Бесконечно узким является только основной (невозбуждённый) уровень, для которого продолжительность существования бесконечно. Возбуждённые состояния имеют время жизни $\sim 10^{-8}$ с, и соответственно естественная ширина линий

определяется шириной этих уровней. Для большинства элементов естественная ширина колеблется в пределах 10^{-5} - 10^{-4} нм. Можно сказать, что такие линии практически монохроматичны, т. е. соответствуют одной длине волны. Однако в реальных условиях спектральные линии поглощения и излучения немонохроматичны, так как имеют большую и конечную ширину вследствие уширения и расщепления энергетических уровней. Основной вклад в ширину спектральной линии вносят эффекты Доплера и Лоренца.

Лоренцевское уширение спектральных линий происходит вследствие взаимодействия (соударения) атома, испускающего или поглощающего квант света, с соседними частицами. Степень взаимодействия будет зависеть от расстояния между частицами в момент излучения, величина лоренцевского уширения возрастает с давлением газа. Время жизни возбужденного состояния в условиях атмосферного давления намного меньше, чем в изолированной от окружающих частиц среде. Полуширина линии, связанная со столкновениями атомов с посторонними частицами, изменяющими скорость движения атомов, определяется выражением:

$$\Delta\nu_L = n_M \sigma_M^2 \sqrt{RT \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{M} \right)},$$

где n_M - число окружающих частиц; σ_M - эффективное сечение столкновений; A - атомный вес элемента; M - молекулярный вес газа. Из этой формулы следует, что ударное уширение зависит от давления постороннего газа. В условиях, типичных для существующих атомизаторов, лоренцевская полуширина велика по сравнению с естественной шириной и при атмосферном давлении составляет ок. 0,01 нм.

Большое влияние на уширение спектральных линий оказывает эффект Доплера, т. е. уширение вследствие хаотического теплового движения атомов, описываемого распределением Максвелла.

Доплеровское уширение выражается зависимостью:

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 RT}{A}},$$

где T – температура, R – газовая постоянная.

Доплеровская ширина линии таким образом зависит от массы поглощающих атомов и их температуры - возрастает с температурой и уменьшением массы атомов. Практически для всех элементов при $T=2500$ К и атмосферном давлении она составляет 0,005-0,05 нм и проявляется сильнее для длинноволновых спектральных линий.

Если эффекты Доплера и Лоренца оказывают значимое действие одновременно, то результирующий контур определяется очень сложной зависимостью. Однако на практике считается, что при отсутствии самопоглощения центральная часть линии определяется в основном доплеровским уширением, а крылья - лоренцевским. Относительный вклад каждой величины, определяющий суммарный контур линии поглощения, приведен на рис. 2. Сдвиг центра линии незначителен и не сказывается на точности измерений. При типичных условиях (атмосферное давление, $T=1000$ - 3000 К) результирующая ширина линии атомного поглощения составляет всего 0,01-0,001 нм.

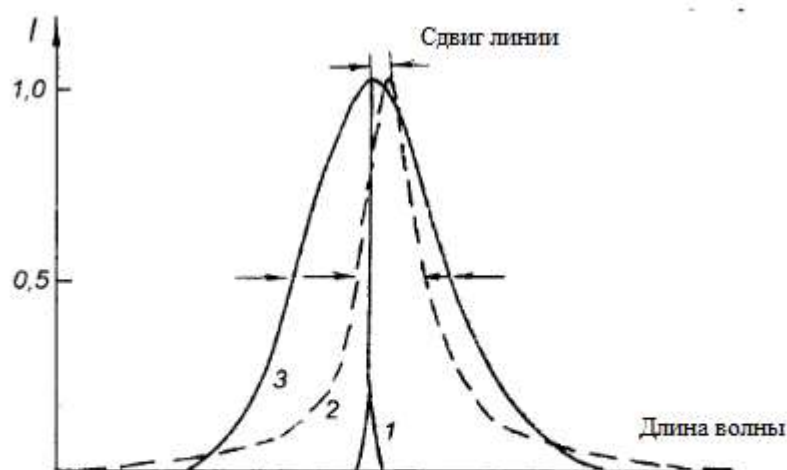


Рис. 2. Относительный вклад отдельных составляющих контура линии: 1 – естественного уширения; 2 – доплеровского уширения; 3 – лоренцевского уширения.

2. Измерение атомного поглощения. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра

Как было сказано выше, атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) основана на поглощении излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами в газообразном состоянии. Как во всех методах, основанных на селективном поглощении анализируемым веществом электромагнитного излучения, в ААС действует закон Бугера - Ламберта - Бера (БЛБ), который в данном случае записывается в виде

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = kbc,$$

где A - атомное поглощение; k - коэффициент атомного поглощения; b - толщина поглощающего слоя; c - концентрация определяемого элемента. Для измерения величины атомного поглощения A необходимо соблюдение двух условий, сформулированных Уолшем:

- 1) длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров λ_{Amax} должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника λ_{Emax} .
- 2) полуширина линии поглощения атомных паров должна быть по крайней мере в 2 раза больше полуширины линии испускания источника (см. рис. 3).

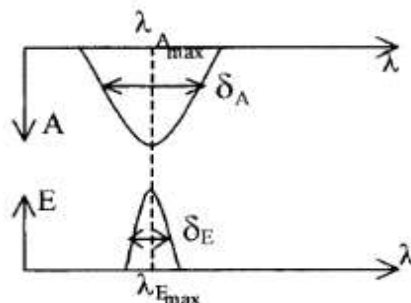


Рис. 3. Соотношение контуров линий поглощения и испускания

Если не выполняется первое условие, атомная абсорбция вообще не происходит. Если не выполняется второе условие, то атомами поглощается лишь малая часть излучения источника (из-за того, что контур эмиссионной линии шире контура линии

поглощения). Это приводит к резкому ухудшению чувствительности атомно-абсорбционного определения. Полуширина атомной линии поглощения составляет менее 0,01 нм. Следовательно, полуширина соответствующей полосы испускания должна быть меньше 0,005 нм. Такие методы монохроматизации света, как призма, дифракционная решётка, интерференционные фильтры не обеспечивают необходимой узкополосности. Выделяемая спектральным прибором ширина спектрального интервала (у обычных монохроматоров она составляет ~ 0,5-1 нм) должна быть не больше ширины линии поглощения, в противном случае на линию поглощения будет накладываться непоглощенный свет от соседних участков спектра источника, и чувствительность измерений резко упадет. Именно по этой причине атомные спектры поглощения долгое время не находили практического применения для целей химического анализа.

Возможность измерения атомного поглощения с использованием обычных монохроматоров появилась в 1955 г., когда австралийский ученый А. Уолш предложил просвечивать атомный пар не источником сплошного спектра, а монохроматическим пучком света, создаваемым элементом, подлежащим определению. С этого года и началась история АА анализа.

Основные элементы АА спектрометра изображены на рис. 4. Источник излучает линейчатый спектр, содержащий нужную линию определяемого элемента. В атомизаторе (чаще всего в пламени) проба превращается в атомные пары, поглощающие свет определенной длины волны. В результате атомного поглощения начальная интенсивность I_0 уменьшается до I . Монохроматор выделяет узкую спектральную полосу (обычно 0,2-2,0 нм), в которой находится измеряемая спектральная линия определяемого элемента. Модулятор механическим или электрическим способом прерывает поток света от источника. Детектор превращает световой поток в электрический сигнал, который обрабатывается в отсчетном устройстве так, чтобы на выходе АА спектрометра регистрировалась величина поглощения. Отсчетное устройство синхронизировано с модулятором и реагирует только на прерывистый сигнал источника. Таким образом исключается воздействие излучения атомизатора - оно постоянно во времени и, следовательно, вызывает в детекторе постоянный ток, на который отсчетное устройство не реагирует.

Сущность процесса получения сигнала иллюстрируется тем же рисунком. Анализируемое вещество, как правило, предварительно растворяют, и раствор распыляют в пламя щелевой горелки или вводят с помощью микропипетки в электротермический атомизатор. При высокой температуре в зоне атомизации анализируемое вещество испаряется и диссоциирует на атомы, которые участвуют в поглощении проходящего через них света. На выделенной монохроматором резонансной длине волны измеряется атомное поглощение A или оптическая плотность D .

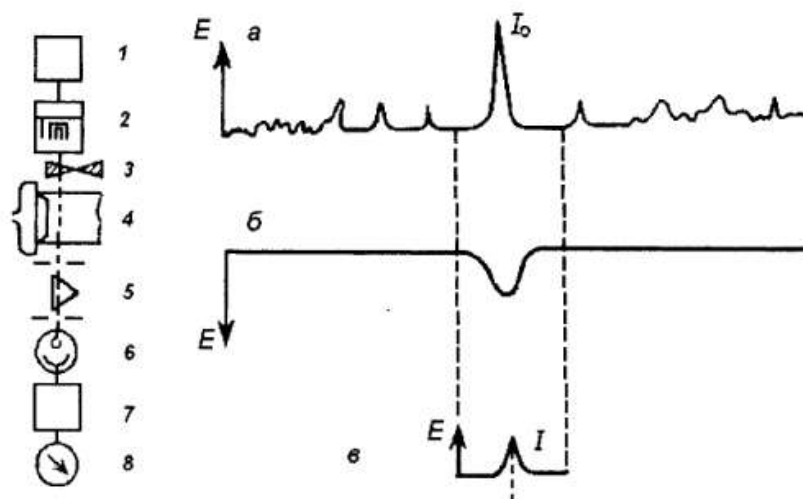


Рис. 4. Схема действия АА спектрометра: 1 – питание источника; 2 – источник света; 3 – модулятор; 4 – атомизатор; 5 – монохроматор; 6 – детектор; 7 – усилитель; 8 – отсчетное устройство.
Спектры: а – эмиссионный спектр лампы с полым катодом;
б – абсорбционный спектр образца;
в – эмиссионный спектр после прохождения образца и монохроматора

3. Основные узлы атомно-абсорбционного спектрометра

Источник излучения

Для выполнения закона Бера с высокой точностью полоса пропускания монохроматора должна быть не хуже 10^{-3} нм. В этом случае спектральный прибор в области 500 нм должен иметь разрешающую силу $R = 500 / 10^{-3} = 500\,000$. Поэтому при использовании источников непрерывного спектра в атомно-абсорбционной спектроскопии необходим монохроматор с очень высокой разрешающей силой, что непригодно для приборов массового применения.

Если взять источник света, в спектре которого содержатся линии, точно совпадающие по длине волны с линиями поглощения исследуемых атомов, причем ширина линий испускания этого источника ($\Delta\lambda_{\text{max}}$) будет уже или, по крайней мере, равна ширине линий поглощения, то закон Бера будет выполняться с высокой степенью точности. Такими источниками являются свечения электрических разрядов разных типов, содержащих пары соединений того элемента, который необходимо определить в той или иной пробе. Причем как общее давление газа в таких источниках, так и давление паров соединений значительно меньше атмосферного (1-10 мм рт. ст.), что обуславливает малую ширину линий испускания в электрических разрядах пониженного давления. В этом случае роль спектральных приборов, в частности монохроматора, сводится к выделению из всего спектра испускания атома лишь той линии, поглощение которой желательно измерить. Тогда к полосе пропускания монохроматора не предъявляются жесткие условия по разрешающей силе, так как линии испускания источника света расположены относительно друг друга на расстоянии порядка единиц нанометров.

Наиболее распространенным источником для атомно-абсорбционных измерений является изображенная на рис. 5 лампа с полым катодом (ЛПК), которая, как правило, состоит из вольфрамового анода и цилиндрического катода, запаянных в корпус из молибденового стекла, который заполнен неоном или аргоном при давлении от 1 до 5 Торр. Корпус лампы снабжен кварцевым стеклом (большинство используемых

резонансных линий испускания лежат в УФ области спектра). Катод, имеющий форму полого цилиндра (иногда закрытого с одной стороны) диаметром 2-5 мм, изготавливается из металла (элемента), для определения которого предназначена лампа. Иногда катод изготавливается не из чистого элемента, а из сплава, в состав которого входит этот элемент, или в виде тонкого слоя покрывает внутреннюю поверхность цилиндра, изготовленного из другого материала. Газовая температура в лампе составляет 350-450 К. Это обстоятельство в сочетании с пониженным давлением в лампе приводит к тому, что основные факторы уширения спектральных линий здесь значительно меньше, чем в атомизаторе. Поэтому ЛПК удовлетворяют требованиям, предъявляемым к источнику в АА анализе - узкие линии в спектре испускания. Малой ширине линий способствует и выбор небольшой силы разрядного тока, при которой явление самопоглощения не имеет места. Так, для линии Са 422,7 полуширина линии составляет 0,0009 нм при силе тока 5 мА и 0,0015 нм при токе 15 мА.

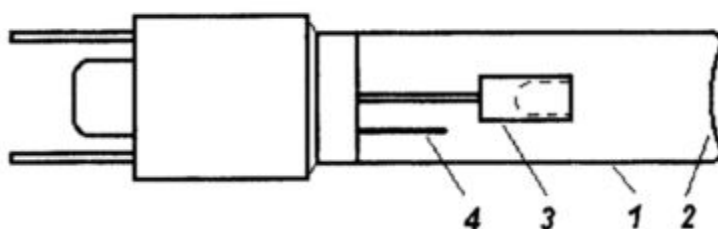


Рис. 5. Устройство лампы с полым катодом: 1 – корпус из стекла; 2 – кварцевое окошко; 3 – цилиндрический полый катод; 4 – анод

Питание лампы осуществляется от источника постоянного тока с напряжением 400-600 В. Разрядный ток в зависимости от типа лампы может меняться от 2,5 до 30 мА. Стабильность силы тока, питающего лампу, должна быть достаточно высокой ($\pm 0,1\%$), что обеспечивается применением довольно сложных электронных схем.

Возбуждение спектральных линий в полном катоде происходит в результате ряда довольно сложных процессов. Внутри лампы происходит ионизация инертного газа и его положительные ионы и электроны движутся к электродам. Ионы инертного газа приобретают достаточно большую кинетическую энергию и выбивают атомы с поверхности материала катода, вследствие этого катодного распыления атомы попадают в плазму разряда. Характерной особенностью тлеющего разряда в полном катоде является относительно большая концентрация электронов. За счет соударений с электронами происходит в основном возбуждение и испускание резонансных квантов излучения металла. Цилиндрическая форма катода способствует концентрации излучения в ограниченной зоне, а также повышает вероятность того, что пары материала катода затем осаждаются на внутренней поверхности катода, а не на стеклянной поверхности корпуса лампы.

Срок службы современных ЛПК составляет около 2000 ч, с течением времени материал катода в результате распыления осаждается на стенках лампы, снижая прозрачность окна. Поэтому для легколетучих элементов (Bi, Cd, Se) срок службы ламп, особенно при превышении силы тока над рекомендуемой, снижается до 500 часов. Отрицательно сказывается на сроке службы ламп и их длительное хранение, так как в результате сорбции инертного газа на внутренних частях разряд становится нестабильным. Некоторые лампы в процессе работы могут выделять из материала катода водород; появление сплошного излучения водорода в спектре лампы наряду с характеристическими линиями, приводит к потере чувствительности.

Для ряда летучих элементов лучшие характеристики достигаются с помощью безэлектродных ламп (БЭЛ) с высокочастотным возбуждением (например, на частоте 27 МГц). Газовый разряд в БЭЛ наблюдается в очень тонком слое непосредственно у стенок

ампулы. Благодаря этому уширение линий из-за самопоглощения (поглощения света невозбужденными атомами того же элемента) значительно меньше, чем в ЛПК, что позволяет получать более высокую яркость излучения.

Для некоторых элементов БЭЛ являются лучшими источниками резонансного излучения. Например, для мышьяка они дают двукратное улучшение чувствительности измерений, а предел обнаружения достигается на порядок ниже, чем с ЛПК. Для рубидия и цезия они впервые обеспечили предел АА обнаружения, не уступающий пламенно-фотометрическому методу. Прямое определение фосфора вообще стало возможным только с применением БЭЛ. В настоящее время БЭЛ выпускаются для всех летучих элементов.

Продолжаются попытки использовать источники сплошного спектра, например, в схемах на основе эшелле-полихроматоров высокого разрешения. Наилучшие результаты получают для ксеноновой дуговой лампы и вольфрамовой галогенной лампы. Удачное техническое решение в этой области могло бы придать АА новое качество - возможность одновременного многоэлементного анализа.

Другие перспективные источники - лазеры. Из них наиболее подходящими являются лазеры на красителях, которые перекрывают довольно широкую спектральную область (210-900 нм) и обеспечивают нужную ширину линий излучения. Вместе с тем они довольно дороги, а главное - ненадежны и плохо управляемы при эксплуатации. Более дешевы, надежны, просты в управлении и имеют больший срок службы диодные лазеры. Однако пока они работают только в области длин волн более 585 нм, тогда как наиболее чувствительные линии большинства элементов расположены в области 200-300 нм.

Модуляция

Собственный эмиссионный спектр пламени сильно влияет на атомно-абсорбционный сигнал элементов, присутствующих в пробе, как правило, при достаточно низких концентрациях. Эти спектры отличаются по сложности и интенсивности, на них влияет отношение скоростей потоков горючего газа и окислителя. В атомно-абсорбционных измерениях необходимо устранить влияние фонового эмиссионного излучения, которое в принципе может попасть на фотодетектор и создать мешающий фоновый сигнал. С целью снижения фонового сигнала обычно применяют монохроматор с полосой пропускания порядка 0,5 А, которой вполне достаточно для того, чтобы исключить значительную нелинейность градуировочного графика (отклонение от закона Бера) из-за собственной эмиссии пламени. Еще один способ устранения влияния мешающего фонового эмиссионного сигнала заключается в использовании модуляции интенсивности излучения источника света.

Существуют два типа модуляции: электронная и механическая.

При электронной модуляции к лампе с полым катодом прикладывается переменное напряжение с частотой выше 40 Гц. В этом случае детектор получает сигналы двух типов - переменный от источника и постоянный от пламени. Эти сигналы преобразуются в соответствующие электрические сигналы. Регулировка и усиление переменного сигнала и отсечение немодулированного сигнала осуществляются при помощи обычной электронной системы.

Механический способ модуляции излучения состоит в помещении между источником и пламенем вращающегося диска. При движении чередующиеся секторы этого диска прерывают свет. Вращение диска с постоянной скоростью обеспечивает колебания потока с требуемой частотой.

Фотодетекторы

В атомно-абсорбционном анализе в качестве фотодетекторов используют фотоумножители (рис. 6), которые преобразовывают падающую на них световую энергию в электрический сигнал.

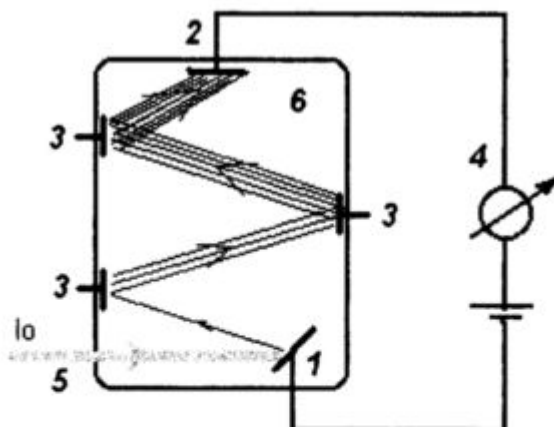


Рис. 6. Фотозлектронный умножитель: 1 – фотокатод; 2 – анод; 3 – диноды; 4 – прибор, измеряющий ток; 5 – падающее излучение; 6 – вакуумированный баллон

Кванты света падают на катод фотоумножителя, покрытый тонким слоем вещества, содержащего легкоионизируемый элемент (обычно Rb или Cs), и выбивают электроны, каждый из которых в свою очередь выбивает по несколько электронов из следующего электрода-динода, и т. д. Таких динодов в фотоумножителе имеется до 10 и более штук. Однако с увеличением напряжения возрастает также темновой ток фотоумножителя и соответственно флуктуация темпового тока, обычно называемая «темновым шумом». К тому же с увеличением напряжения между динодами растет «дробовой шум», т. е. шум, обусловленный статистическими изменениями выхода электронов из материала динодов.

Обычно величина дробового шума пропорциональна квадратному корню из интенсивности излучения, падающего на фотокатод. Следовательно, чтобы получить высокий коэффициент усиления при низком уровне шума, необходимо контролировать величину общего коэффициента усиления всей системы регистрации атомно-абсорбционного сигнала, разделяя коэффициент усиления фотоумножителя и последующего за ним в электронной цепи регистрации усилителя, чтобы обеспечить наилучшее соотношение сигнал/шум. В последних моделях атомно-абсорбционных спектрофотометров для обработки сигнала используют встроенные микроЭВМ.

4. Пламенный атомизатор

Для получения пламени применяют различные комбинации горючих газов с окислителями, характеризующиеся различной температурой и скоростью горения. Наиболее часто в качестве горючего газа (топлива) применяют ацетилен (C_2H_2) и гораздо реже пропан (C_3H_8) и смесь пропана с бутаном ($C_3H_8 + C_4H_{10}$). В качестве окислителя используют воздух и закись азота (N_2O). Качественный и количественный состав исходной горючей смеси (окислитель и горючее) определяют термохимические свойства пламени: его максимальную температуру (см. табл. 2) и химический состав газовой смеси.

Кислород в чистом виде почти не применяют в качестве окислителя, так как смеси горючих газов с ним обладают очень высокой скоростью горения и с трудом поддаются контролю. Количественное соотношение топлива и окислителя может быть стехиометрическим, а также выше или ниже его. Смеси, содержащие топливо в

соотношении меньшем стехиометрического называют обедненными, а в соотношении большем стехиометрического - обогащенными.

Таблица 2

Максимальная температура некоторых пламен

Горючее	Окислитель	Температура, °С
Пропан-бутан	Воздух	1900
Ацетилен	Воздух	2300-2400
Ацетилен	Закись азота	2900-2950

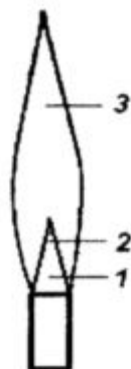


Рис. 7. Строение пламени:
1 – первичная реакционная зона; 2 – средняя зона; 3 – внешняя зона

Первичная реакционная зона 1 имеет толщину не более 1 мм, температура в ней менее 1000 °С. В данной зоне происходят в основном реакции пиролиза горючего газа, атомизация незначительна. Для анализа эту зону не используют. В средней зоне 2 (внутреннего конуса) характерного зеленоватого цвета, возникающего за счет излучения возбужденных радикалов C_2^* , присутствует избыток горючего, из-за чего здесь преобладают отрицательно заряженные радикалы и короткоживущие молекулы с восстановительным действием (C_2^* , CN^* , CO^* , CH , H_2^* , NH^*).

Наличие молекулярных соединений установлено по ряду характерных полос в спектре внутреннего конуса. Температура этой зоны близка к максимальной для данной газовой смеси. Зона внутреннего конуса благоприятна для наблюдений атомной абсорбции элементов, образующих термостойкие оксиды и гидроксиды (например, Al, Mo и т. д.). Элементы, образующие в пламени карбиды (Si, V, W и др.), почти всегда образуют и термостойкие оксиды. Однако образование карбидов является относительно медленным процессом, поэтому наблюдение атомной абсорбции таких элементов целесообразно проводить в верхней половине внутреннего конуса.

Во внешней зоне пламени 3 (вторичная реакционная зона сине-фиолетового цвета) окисление горючих газов идет до конца, т. е. в случае углеводородов - до образования CO_2 и H_2O . В этой зоне преобладают радикалы с окислительным действием (H_2O^* , CO^* , O^* , OH^* , NO^* , HCO^*), и она предпочтительна для наблюдения атомной абсорбции элементов, не образующих термостойких оксидов (Cu, Ag, Au, Zn, Mn и т. п.). Измерения в этой зоне характеризуются наибольшей стабильностью и наименьшими шумами. Максимальная чувствительность измерений достигается в зоне непосредственно над зеленым внутренним конусом. Обычно эта просвечиваемая зона находится на высоте 1-2 см от основания горелки.

В практике АА анализа наибольшее применение получили два типа пламени: воздушно-ацетиленовое и пламя оксида азота (1) с ацетиленом. Первый тип пламени успешно применяют для определения щелочных и щелочноземельных элементов, а также таких металлов, как Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Mo, Sr, благородные металлы и проч. Для некоторых металлов чувствительность определений увеличивается при использовании обогащенной смеси (Cr, Mo, Sn и др.). Элементы с энергией связи металл-кислород выше 5 эВ (Al, Ta, Ti, Zr и др.) в воздушно-ацетиленовом пламени не определяются. Пламя ацетилена с воздухом обладает высокой прозрачностью в области длин волн более 200 нм, слабой собственной эмиссией (особенно обедненное пламя) и обеспечивает высокую эффективность атомизации более 30 элементов. Частично ионизируются в нем только

щелочные металлы. При переходе от окислительного к восстановительному режиму горения (табл. 3) содержание атомарного кислорода в пламени уменьшается на 4 порядка, а содержание OH^* - на 3 порядка. Это способствует более полной атомизации элементов.

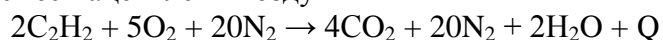
Таблица 3

Степень атомизации при разных режимах горения пламени воздух - ацетилен

Определяемый элемент	Степень атомизации	
	Окислительный режим (1,0 л/мин ацетилена)	Восстановительный режим (1,9 л/мин ацетилена)
Cu	1,00	1,00
Ni	0,97	1,00
Pb	0,88	1,00
Fe	0,77	1,00
Mn	0,85	1,00
Al	-	0,013

Пламя ацетилена и оксида азота (1) имеет температуру почти на 900 К больше вследствие того, что N_2O является термодинамически неустойчивым соединением. В пламени оно быстро распадается, высвобождая значительную дополнительную энергию.

При сгорании же смеси ацетилен - воздух



часть тепла вынужденно расходуется на нагрев азота до температуры пламени. В то же время скорость распространения фронта пламени оксид азота(1) - ацетилен невелика. В результате в нем создаются условия для эффективной атомизации значительно более широкого круга элементов. Пламя отличается высокой прозрачностью во всем интервале длин волн, используемых в АА анализе (190-850 нм). Основные недостатки пламени - сильное собственное свечение и высокая степень ионизации ряда элементов.

Рассмотренные две газовые смеси взаимно дополняют друг друга и совместно позволяют определять ~ 70 элементов. Все другие типы горючих газовых смесей имеют гораздо более узкое применение. Так, воздушно-пропановое пламя пригодно, в основном, для определения щелочных металлов, Cd, Cu, Ag и Zn.

Способы получения аэрозолей

В настоящее время разработаны десятки конструкций распылительных устройств, основными из которых являются пневматические и ультразвуковые распылители, обеспечивающие преобразование жидкости в облако мелких аэрозольных частиц размером в несколько микрометров. Все эти устройства работают в комплекте с соответствующей горелкой. Система распылитель - горелка является центральной частью установки для пламенного АА анализа. От качества работы этого узла зависит качество аналитических измерений.

Пневматические распылители. Среди пневматических устройств различают прямоточные горелки с инъекцией анализируемого раствора непосредственно в пламя и горелки, снабженные камерой, в которой происходит предварительное смешивание аэрозоля с окислителем и горючим газом. Прямоточные горелки просты по устройству, дают возможность использовать такие комбинации топлива и окислителя, которые при других условиях работы чрезвычайно опасны (водород - кислород, ацетилен - кислород). Согласно закону Пуазейля скорость засасывания раствора

$$F = \frac{4\pi r^4 \Delta R}{8\eta l},$$

где ΔP - перепад давления по длине капилляра, подающего жидкость Па/м; r - радиус капилляра, м; η - вязкость распыляемого раствора, Па·с; l - длина капилляра, м. Определяющее влияние на скорость засасывания оказывают размеры капилляра.

Поскольку в прямоточной горелке вся распыляемая проба достигает пламени, то теоретически эффективность горелки может быть очень высокой. Однако в действительности многие капельки относительно крупных размеров покидают пламя, не успев даже десольватироваться. Турбулентность пламени делает аналитический сигнал нестабильным. В итоге системы такого типа в настоящее время применяются лишь в особых случаях.

В зависимости от скорости и характера истечения горючей смеси из сопла горелки различают ламинарные и турбулентные пламена. Наиболее распространены в аналитической практике ламинарные пламена, которые получаются при спокойном истечении газов, без завихрений.

В ААС используют, как правило, различные варианты щелевых горелок (рис. 8), в которых пламя имеет форму вытянутой узкой щели. Тем самым обеспечивается большая длина оптического пути и, в соответствии с законом БЛБ, увеличение аналитического сигнала.

Для обеспечения стабильного режима горения необходимо установить определенную скорость истечения смеси из щели горелки путем подбора расхода газовой смеси, а также нужной насадки на горелку с определенной шириной щели. При одном и том же давлении газовой смеси насадки с более узкими щелями обеспечивают большую скорость истечения газовой смеси из сопла горелки.

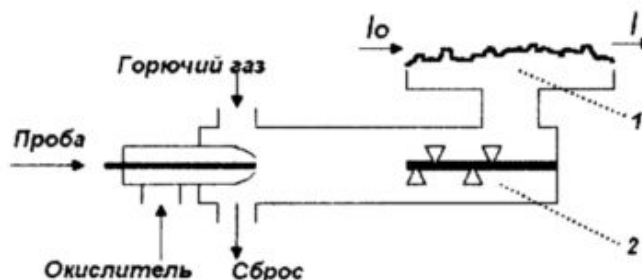


Рис. 8. Схема щелевой горелки для ААС: 1 – щель горелки; 2 – крыльчатка для перемешивания компонентов

Горелка с системой предварительного смешения

На рис. 9 изображена горелка с предварительным смешением топлива и окислителя, благодаря чему удается получать более спокойное ламинарное пламя.

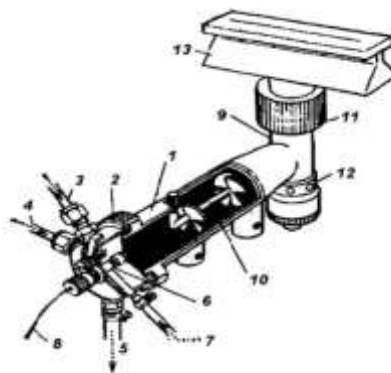


Рис. 9. Горелка с предварительным смешением горючего газа и окислителя

1 - конденсационно-смесительная камера; 2 - задняя крышка камеры; 3 - штуцер для ввода горючего газа; 4 - штуцер для ввода дополнительного окислителя; 5 - слив конденсата; 6 - распылитель; 7 - окислитель (распыляющий газ); 8 - капилляр для ввода пробы; 9 - патрубок горелки; 10 - крыльчатка; 11 - запорное кольцо насадки горелки; 12 - предохранительный клапан для уравнивания давления; 13 - щелевая насадка горелки

Раствор пробы засасывается через гибкий капилляр (8) и распыляется потоком окислителя. Для распыления используется стандартный концентрический распылитель (6). Образующийся аэрозоль поступает в камеру, где смешивается с топливом и окислителем. Скорость распыления раствора регулируется потоком газа-окислителя (7). Облако капель аэрозоля на всем пути в горелку сталкивается с крыльчаткой (10), на лопастях которой они либо осаждаются и стекают в дренаж (5), либо дополнительно диспергируются на более мелкие капли.

Крыльчатка также формирует поток газовой смеси, поступающей в горелку (13).

Так как распылитель и распылительная камера находятся в постоянном контакте с агрессивными растворами, они должны быть изготовлены из коррозионностойких материалов. Достаточно высокой стойкостью обладают распылители, у которых центральный капилляр изготовлен из платиноиридиевого сплава, а остальные детали из тантала. Используют также тефлоновое покрытие внутренних стенок распылительной камеры.

Насадки на сопло горелки должны соответствовать применяемой газовой смеси. Наиболее часто в практике АА анализа используются щелевые горелки, позволяющие получать тонкие плоские пламена с большой длиной поглощающего слоя. Обычно горелки имеют прямоугольную щель длиной до 12 мм, шириной менее 1 мм и высотой около 1 см, обеспечивающую ламинарный поток газа. Горелку можно поворачивать вокруг оси, меняя тем самым длину поглощающего слоя.

Стабильность пламен в горелках с предварительным смешением обеспечивает хорошую сходимость результатов измерений. Такой способ используется в большинстве современных АА спектрометров. Максимум абсорбции наблюдается при расходе растворов ~ 2 мл / мин, однако эффективность распыления при этом составляет не более 5 %. Остальная часть раствора уходит в слив и не используется для формирования аналитического сигнала.

Способы повышения дисперсности аэрозоля

Для эффективной десольватации аэрозоля, испарения твердых частичек и атомизации необходимо, чтобы размер капель, поступающих в пламя, был достаточно мал (< 10 мкм).

При пневматическом распылении раствора анализируемой пробы капельки образующегося аэрозоля, испаряясь в пламени, образуют твердые частицы, которые часто не успевают превратиться в атомный пар из-за высокой температуры их испарения и ограниченного времени пребывания в пламени. Время пребывания частиц в пламени равно тысячным долям секунды. Средний размер твердых частиц определяется расходом раствора при распылении и дисперсностью капелек получаемого аэрозоля, чем меньше размер твердых частиц, тем выше степень атомизации.

Чем меньше вязкость и ниже поверхностное натяжение раствора, тем более тонкодисперсным получается аэрозоль и полнее идет атомизация. Поверхностное натяжение в большей степени сказывается на диаметре капель, в то время как вязкость - на расходе раствора. При использовании органических растворителей удастся изменить некоторые из указанных факторов. В табл. 4 в качестве примера показано влияние физических свойств растворителей на скорость распыления раствора.

Влияние растворителя на скорость распыления

Растворитель	Вязкость	Поверхностное натяжение, дин/см	Скорость распыления, мл/мин
4-метил-2-пентанон	0,56	22,7	2,00
амилацетат	0,89	24,7	1,47
CCl ₄	0,96	27,0	1,09
вода	1,00	73,0	0,93

Для улучшения условий распыления используют также разбавление пробы и другие приемы.

В вышеописанных системах с предварительным смешением и концентрическими распылителями получают аэрозоли с диаметром капель 10-30 мкм. Более высокую дисперсность (< 5 мкм) аэрозоля обеспечивают ультразвуковые (УЗ) распылители. Они к тому же дают возможность получать более концентрированные аэрозоли, т. е. аэрозоли с более высоким отношением массы распыленного раствора к транспортирующему газу. Начиная с 1990 г. применение УЗ распылителей постоянно растет, в настоящее время они производятся рядом фирм.

5. Непламенные атомизаторы

В ААС пламя является наиболее распространенным средством атомизации пробы. Однако, несмотря на простоту определений и неплохие метрологические характеристики, пламя как атомизатор не всегда удовлетворяет требованиям определения следов; недостаточно высокая чувствительность, необходимость более экономичного расходования проб, протекание побочных реакций и малое, ок. 0,001 с, время пребывания частиц в аналитической зоне явились стимулами развития электротермических атомизаторов (ЭТА) в качестве альтернативы пламени.

Графитовая кювета

Наиболее распространенным типом ЭТА является печь ограниченного объема, работающая в инертной атмосфере, исключая побочные реакции. Такая печь должна быстро (в течение секунд) и воспроизводимо нагреваться до нужной температуры (от 50 до 3000 °С), иметь малую массу (для уменьшения тепловой инерции). Печь должна иметь изотермическую зону, в которой и следует проводить атомизацию; в противном случае проба конденсируется на более холодных стенках, что приводит к заражению. Печь должна быть сделана из материала, обладающего высокой тепло- и электропроводностью, хорошими механическими качествами, коррозионной устойчивостью во всем температурном интервале (50-3000 °С), температурой плавления значительно выше 3000 °С и ничтожным содержанием примесей (менее 10,6 %). Единственным материалом, удовлетворяющим этим требованиям, является графит.

Начало практического использования ЭТА в ААА было положено советским ученым Б. В. Львовым, который в 1959 г. сконструировал первый непламенный атомизатор - графитовую кювету - и в 1961 г. опубликовал данные о ее аналитических возможностях.

Конструкция такого атомизатора изображена на рис. 10.

Атомизатор представлял собой графитовую печь 1 (длиной ~ 50 мм и внутренним диаметром 4-5 мм), нагреваемую электрическим током малого напряжения. Анализируемая проба в виде раствора (или порошка) наносилась на торец графитового электрода 2, который после высушивания нанесенной капельки вводился в предварительно нагретую графитовую печь через коническое отверстие в ее стенке. В момент соприкосновения электрода с трубкой происходил дополнительный разогрев

электрода мощным дуговым разрядом, зажигаемым между внешним концом введенного в печь электрода с пробой 2 и вспомогательным электродом 3. Проба в течение нескольких долей секунды испарялась внутрь кюветы, на какой-то момент времени почти полностью локализуясь в ней; в итоге внутри печи происходила эффективная атомизация пробы. Время пребывания атомов в полости печи составляло 1-1,5 с. Во избежание окисления поверхностей атомизатор и электроды с пробой помещались внутри камеры, заполненной инертным газом до давления, большего или равного атмосферному. Весьма существенным был предварительный нагрев самой печи до введения в нее электрода с пробой, поскольку испарение и атомизация пробы осуществлялись в изотермически нагретой печи. Это уменьшало возможность конденсации паров на холодных частях трубки и протекания других процессов, влияющих на степень атомизации.

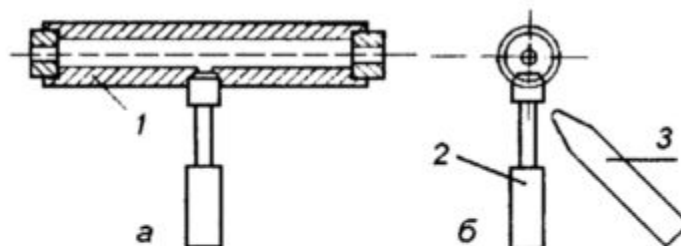


Рис. 10. Графитовая кювета Львова: 1 – графитовая трубка; 2 – рабочий электрод; 3 – вспомогательный электрод; а – вид сбоку; б – вид с торца

Графитовая кювета Львова открыла новый этап в развитии АА анализа. Ее применение позволило снизить пределы обнаружения почти всех элементов до 10^{-12} - 10^{-15} г, что поставило АА анализ в ряд наиболее чувствительных методов.

Через несколько лет после Львова немецкий исследователь Массман упростил конструкцию графитовой кюветы и сделал ее значительно более удобной для работы (см. рис. 11).

Графитовый трубчатый атомизатор представляет собой открытый с обоих концов цилиндр длиной 40 мм с внутренним диаметром 6 мм и толщиной стенок не более 1,5 мм. В центре атомизатора имеется отверстие для ввода пробы. Электрический ток подается на графитовую трубку через массивные графитовые контакты и нагревает ее. Напряжение регулируется в интервале 0 – 10 В, при этом сила тока, проходящего через графитовую трубку, меняется от 0 до 400 А, а температура печи от комнатной до 3000 °С.

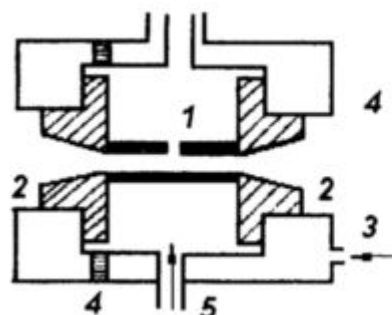


Рис. 11. Графитовый трубчатый атомизатор Массмана: 1 – графитовая трубка; 2 – графитовые держатели; 3 – охлаждение; 4 – изоляционная прокладка; 5 – ввод инертного газа

Вокруг графитовой трубки с постоянной скоростью пропускается инертный газ, который через отверстие для ввода пробы входит во внутреннее пространство трубки и через ее открытые концы выходит в окружающую атмосферу. Инертный газ предохраняет нагретые части атомизатора от воздействия атмосферного кислорода и способствует удалению испаренной и атомизированной пробы из испарителя. Для охлаждения графитовых контактов служит кожух, по которому циркулирует вода.

Так как скорость изменения температуры сильнее всего сказывается на высоте атомно-абсорбционного сигнала, необходим жесткий контроль над температурой графитовой печи, которая регулируется специальным электронным устройством с программным управлением. Устройство позволяет проводить подготовку пробы к атомизации, а вслед за тем и саму атомизацию пробы. Обычно температурную программу можно разделить во времени на четыре этапа: 1) высушивание пробы (испарение растворителя); 2) сгорание пробы (пиролиз, удаление компонентов матрицы); 3) атомизация; 4) очистка, т. е. удаление нелетучих продуктов сгорания пробы при максимальной для данной печи температуре (см. рис. 12).

На основе печи Массмана впервые были созданы промышленные атомизаторы, серийное производство которых началось с 1970 г.

Для изготовления печей используют поликристаллический электрографит повышенной плотности. Кроме того, с 1977 г. печи покрывают обычно слоем пирографита толщиной 50 мкм, который представляет собой модификацию углерода наибольшей плотности и образуется при пиролизе (2100 °С) содержащегося в аргоне метана в количестве 2-5 об. %.

Пиролизный графит отличается очень высокой коррозионной устойчивостью, отсутствием пористости (проба не просачивается в стенки), а также особой термостойкостью.

Инертная атмосфера создается, как правило, аргоном высокой чистоты (99,995 %). Аргон обладает низкой теплопроводностью, из-за чего в графитовой печи отсутствует температурное равновесие.

Графитовая печь позволяет анализировать жидкие, твердые и газообразные пробы. Чаще всего, однако, анализируют жидкие пробы.

Атомизация в графитовой печи в зависимости от физико-химических особенностей аналитов и матрицы может происходить двумя путями:

а) проба первоначально испаряется с нагретой поверхности печи и затем диссоциирует на элементы в газовой фазе;

б) проба изначально диссоциирует до соответствующих оксидов, которые затем восстанавливаются до металла либо углеродом по твердофазной реакции на поверхности печи: $MO + C \rightarrow M + CO$, либо оксидом углерода в газовой фазе $MO + CO \rightarrow M + CO_2$.

Последний механизм преобладает при атомизации термически прочных соединений.

Из побочных реакций, которые могут протекать в графитовой печи, главной является образование карбидов, что значительно ухудшает предел обнаружения таких элементов, как Nb, Ta, W, V, U. Различные элементы в порядке убывания их летучести в графитовой печи можно представить в виде ряда: Cd, Tl, Bi, Pb, Zn, Ag, Sb, Cu, Mn, Sn, Co, Fe, Ni, Cr, Mg, Ca, Sr, Ba, Al.

Потери паров из нагретой графитовой печи происходят в результате диффузии через открытые отверстия и стенки печи (для печей с пиропокрытием диффузия через стенки практически отсутствует), а также под действием конвекции около нагретой поверхности печи и в результате выноса избытка паров по сравнению с внутренним объемом печи. При ограниченных размерах пробы и рациональной конструкции печи и режимов ее нагрева потери паров можно значительно уменьшить и обеспечить время пребывания основной массы пробы внутри печи до 1,0-1,5 с.

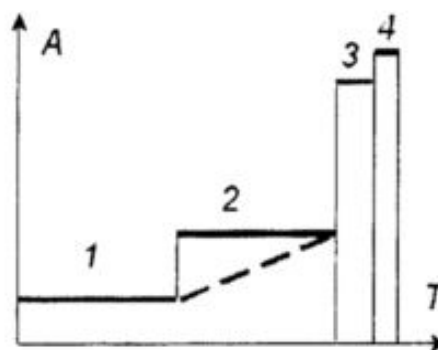


Рис. 12. Температурная программа нагрева графитовой печи

Принципиальное различие между графитовой кюветой Львова и печью Массмана заключается в следующем. В кювете испарение пробы с подставного электрода осуществляется в уже нагретую до необходимой температуры полость, т. е. атомизация происходит в изотермических условиях. В печи Массмана проба размещается на стенке холодной трубки, и последующее ее испарение происходит по мере нарастания температуры стенок, т. е. в неизотермических условиях, приводящим к многим нежелательным и трудно интерпретируемым эффектам. Это привело в середине 70-х гг. к определенному кризису в применении ЭТА из-за сильного влияния состава проб на результаты определений. В последующие годы наблюдалась отчетливая тенденция устранить или хотя бы ослабить этот недостаток серийной печи Массмана и приблизить ее к первоначальному варианту графитовой кюветы Львова.

Главный недостаток печи Массмана был устранен предложением Львова в 1977 г. - испарение проб в печь с платформы, которая получила название платформы Львова (рис. 13).

Внутри трубчатого атомизатора помещается платформа; из-за слабого контакта ее со стенками печи нагревание происходит, в основном, под действием излучения от стенок печи, т. е. с некоторым запаздыванием, и испарение пробы начинается в момент, когда температура газа внутри атомизатора уже достаточно высока. Атомизация в этом случае происходит полнее и почти не зависит от состава матрицы. Позднее этот прием был усовершенствован, и в настоящее время изготавливаются печи с уже встроенной платформой («интегрированная платформа»).

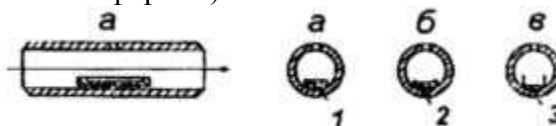


Рис. 13. Печи с платформой Львова: а – печь с обычной платформой 1; б – печь с интегрированной платформой 2; в – печь с лодочкой для анализа порошков 3

Нагревание атомизатора через его торцы имеет существенный недостаток - неоднородность температуры по длине трубки. Перепад температур от центра трубки к ее концам может достигать 1500 К, вызывая тем самым ряд самых неблагоприятных для анализа последствий. Этот градиент удается почти полностью устранить в атомизаторах с продольным нагревом, особенно в случае, когда печь, платформу и контакты изготавливают из единого куска графита.

Открытые электротермические атомизаторы

Открытые электротермические атомизаторы представляют собой электрически нагреваемые испарители, над которыми пропускают пучок света (см. рис. 14) Аналитической зоной является просвечиваемая область над испарителем.

Можно выделить две группы таких атомизаторов: без дополнительного нагрева пробы и с дополнительным нагревом пробы парами пламени - комбинированные. В первом случае испарителем может служить графитовый тигель, графитовый стержень, танталовая лента или лодочка, проволоочная спираль из тугоплавкого металла, например, вольфрамовый спиральный атомизатор. Во втором случае испаритель - графитовый стержень или удлиненная лодочка - помещают в пламя горелки, такой атомизатор называют «печь-пламя».

Особый интерес представляют атомизаторы в виде спирали (другие открытые атомизаторы широкого применения не нашли). Преимущества их по сравнению с нитевидными и стержневыми металлическими атомизаторами - существенно большая площадь испарения и излучения, больший объем нагреваемого пространства, радиальная

симметрия облака атомных паров. Меньшая по сравнению с трубчатыми печами масса позволяет в десятки раз повысить скорость ее нагрева и в сотни раз уменьшить потребляемую мощность. Кроме того, спираль может выполнять роль пробоотборника. При этом отпадает необходимость в использовании микродозаторов.

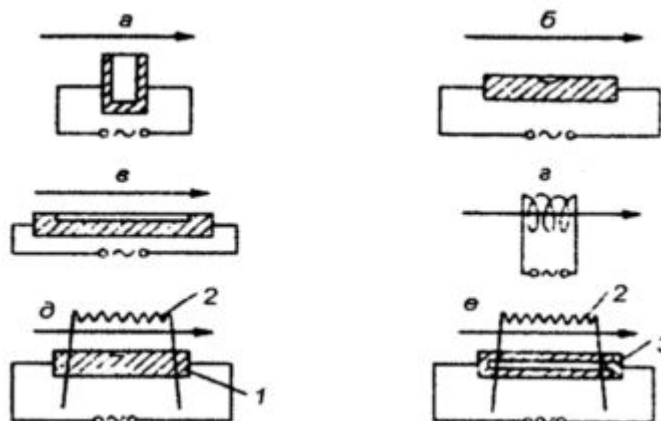


Рис. 14. Открытые электротермические атомизаторы: а - тигель; б - стержень; в - лодочка; г - вольфрамовая спираль; д - стержень-пламя; е - капсула—пламя; 1 - стержень или лодочка; 2 - пламя; 3 - графитовая капсула

Спираль нагревают электротермически по 4-стадийной программе (источник питания 24 В, мощность не менее 75 Вт). Температура спирали достигает 3000 °С, что позволяет определять те же элементы, что и в печи. В отличие от графитовых печей материал спирали в основном не участвует в термохимических реакциях при испарении пробы. Атомизация идет через термодиссоциацию оксидов, если добавить к аргону водород, процессы восстановления ряда элементов с труднодиссоциируемыми оксидами способствуют увеличению их аналитических сигналов. Для некоторых элементов пределы обнаружения снижаются при использовании «науглероженной спирали» благодаря участию углерода в процессе атомизации.

Амплитуда и длительность сигнала зависят от скорости нагрева спирали. Чем выше скорость нагрева, тем выше изотермичность атомизатора и тем меньше, следовательно, влияние состава. Срок службы спирали - 1500-2000 определений. Высокая чувствительность позволяет использовать спираль для анализа природных и сточных вод, различных вытяжек, для ультрамикрoанализа. Относительное стандартное отклонение - 0,03.

Оценка чувствительности показала, что вольфрамовый спиральный атомизатор по абсолютной чувствительности превосходит графитовую печь, по относительной - близок к ней, в сотни раз менее энергозатратен и дешевле, у него практически отсутствует память, и он не загрязнен определяемыми элементами, имеет высокую стабильность аналитических характеристик. В то же время вольфрамовый атомизатор более критичен к солевому составу проб (максимальный солевой фон - десятые и сотые доли мг / мл), не позволяет анализировать порошковые и твердые непроводящие пробы.

Тем не менее, вышеперечисленных достоинств этого атомизатора вполне достаточно для производства на его основе серийных АА спектрометров, которые, как показала практика, позволяют решать многие аналитические задачи, особенно в области экологического контроля.

В табл. 5 приведены данные по сопоставлению пределов обнаружения некоторых элементов в графитовой печи с использованием двух моделей вольфрамового спирального атомизатора производства УПИ, г. Екатеринбург.

СФМ «Спираль-17» предназначен для определения концентрации токсичных металлов в питьевой, природных и сточных водах, почве, воздухе, растениях и других объектах. Используется в лабораториях Госэпиднадзора, Водоканала, охраны

окружающей среды, промышленных предприятий и институтов. Этому способствуют такие достоинства:

- чувствительность на уровне графитовой печи;
- длительный срок службы;
- малое энергопотребление;
- отсутствие водяного охлаждения;
- отсутствие горючих газов и большая (в 100-1000 раз) чувствительность по сравнению с пламенем;
- возможность определения широкого круга элементов на уровне ПДК и ниже;
- оптимальное сочетание цены и качества.

Таблица 5

Пределы обнаружения некоторых элементов, мк /л

Элемент	СПИРАЛЬ-14	СПИРАЛЬ-17	РЕ-5100 (ЭТА)
серебро	0,2	0,07	0,05
алюминий	3,0	1,2	0,3
кадмий	0,02	0,007	0,02
кобальт	1,0	0,5	0,4
хром	0,3	0,1	0,08
медь	0,2	0,1	0,25
железо	0,8	0,4	0,3
марганец	0,1	0,05	0,09
никель	1,0	0,5	0,8
свинец	0,5	0,2	0,15
цинк	0,5	0,3	0,3

Способы атомизации с образованием летучих соединений

Одним из наиболее эффективных способов, позволяющих снизить пределы обнаружения в ААС, является использование химических реакций, направленных на образование летучих при комнатной температуре соединений определяемых элементов с последующим введением их в атомизатор. При этом могут быть использованы граммовые навески проб, и определяемый элемент может быть выделен из сравнительно большого объема раствора (50-100 мл).

Введение определяемого элемента в атомизатор в виде газообразного соединения имеет ряд преимуществ перед другими способами:

- 1) это позволяет устранить многие матричные эффекты, поскольку материал матрицы полностью остается в реакционном сосуде;
- 2) практически все выделенное количество определяемого элемента достигает атомизатора, причем в форме, способствующей эффективной атомизации;
- 3) селективное выделение определяемого элемента из большой навески позволяет улучшить предел обнаружения в 100-1000 раз.

Наиболее широкое применение метод химического выделения аналитов в виде летучих соединений нашел при определении ртути и элементов IVA, VA, VIA групп.

Определение ртути. Одно из уникальных свойств ртути заключается в том, что ее пары при комнатной температуре находятся в атомном состоянии, т. е. способны поглощать резонансное излучение без нагревания. В связи с этим определение ртути путем измерения атомного поглощения при комнатной температуре получило название метода *холодного пара*. Сущность его заключается в следующем (рис. 15).

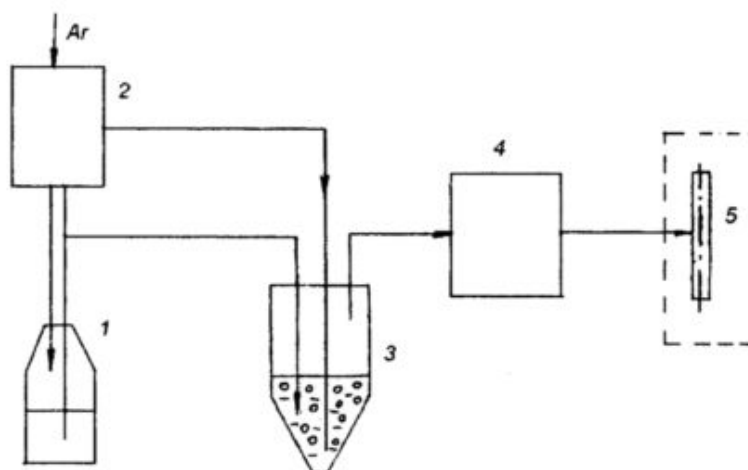
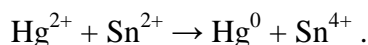


Рис. 15. Схема устройства для генерирования летучих гидридов и ртути:
 1 – резервуар для восстановительного раствора; 2 – регулятор подачи газа
 3 – реакционный сосуд; 4 – устройство для накопления летучих форм
 аналитов; 5 – атомизатор

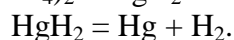
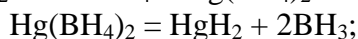
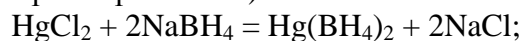
Анализируемую пробу растворяют или разлагают в окислительных условиях (в присутствии HNO_3 , KMnO_4 и т. п.) так, чтобы ртуть находилась в ионной форме Hg_{2+} . Полученный кислый раствор переносят в реакционный сосуд, содержащий кислый раствор хлорида двухвалентного олова. При этом двухвалентная ртуть восстанавливается до элементарного состояния:



Потоком воздуха или инертного газа пары ртути выносятся из реакционного сосуда и после осушки проходят через кварцевую кювету, вдоль оси которой пропускается поток резонансного излучения ртути от безэлектродной лампы. Амплитуда аналитического сигнала пропорциональна концентрации ртути в растворе.

Для выделения ртути в газовую фазу могут применяться и другие восстановители, один из наиболее эффективных - борогидрид натрия NaBH_4 .

Взаимодействие ртути с борогидридом натрия приводит к образованию металла независимо от pH среды (в интервале pH = 2-11):

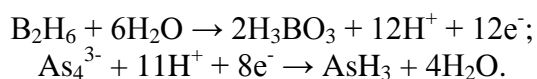


Применение борогидрида натрия позволяет в 10 раз улучшить предел обнаружения ртути по сравнению с хлоридом олова, до 0,014 нг.

При выполнении некоторых экологических исследований даже столь высокая чувствительность метода может оказаться недостаточной. Тогда прибегают к концентрированию ртути на подходящем носителе. Наибольшей популярностью пользуется техника амальгамирования ртути на благородных металлах. Лучше всего использовать золотоплатиновую сетку: она легко очищается концентрированной азотной кислотой, может быть использована многократно, обеспечивает высокую чувствительность и сходимости измерений. Сочетание техники холодного пара с амальгамированием обеспечивает предел обнаружения ртути на уровне 50 пг (относительный предел обнаружения при этом - 10" 10 %).

Гидридный атомно-абсорбционный метод. Элементы IVA, VA, VIA групп при взаимодействии с подходящим восстановителем способны образовывать газообразные гидриды и в этой форме могут быть выделены в газовую фазу из раствора пробы. Наиболее удобно получать газообразные гидриды с помощью тетрагидроборатов щелочных металлов в кислой среде. При этом протекают следующие реакции, например при анализе на мышьяк:





Образующиеся газообразные гидриды определяемых элементов и водород потоком инертного газа (обычно аргона) транспортируют в предварительно нагретый до 1000 °С атомизатор, где происходит разложение гидридов и образование свободных атомов. Атомизатор представляет собой электрически нагреваемую кварцевую трубку диаметром 8-10 мм и длиной 130-150 мм, снабженную окнами и патрубками для ввода и вывода газа.

Наиболее существенные помехи анализу создают элементы IB и VIII групп, в том числе Fe, Ni, Co, Си и др. Взаимодействуют образовавшиеся гидриды с этими металлами по двум направлениям:

1) адсорбция гидридов на тонкодисперсных взвесьях свободных металлов, образовавшихся в результате восстановления ионов этих металлов при введении борогидрида натрия в анализируемый раствор;

2) взаимодействие гидридов с теми же металлами в ионной форме на границе раздела газ-жидкость в момент выделения гидридов из раствора, с образованием интерметаллидов или устойчивых комплексов.

Большое значение при этом имеет создание таких условий, при которых образование гидридов и их удаление из раствора происходило бы с максимальной возможной скоростью.

В большинстве случаев оптимальной средой для генерации гидридов является HCl. С повышением концентрации в ней растет растворимость ряда металлов и тем самым предотвращается образование металлической взвеси. С той же целью применяют смешанные растворители, например, смеси HCl и HNO₃, повышающие растворимость элементов IB и VIII групп.

Выделение гидридов и их поступление в атомизатор носит импульсный характер, поэтому обычно используют интегральный сигнал абсорбции. Неселективные помехи в гидридном методе, как правило, отсутствуют из-за низкой температуры атомизатора и атмосферы аргона. Это позволяет отказаться от систем учета неселективного поглощения, что упрощают измерения.

Гидридный метод используется и в других спектральных методах, сравнительные данные по пределам обнаружения гидридообразующих элементов разными методами атомной спектроскопии приведены в табл. 6.

Таблица 6

Сравнение чувствительности разных методов анализа, мкг/л

Метод	ААС			ИСП-АЭС		ИСП-МС	
	раствор-пламя	техника гидрирования	раствор-графитовая печь	раствор	гидриды	раствор	гидриды
As	100	0,02	0,2	20	0,02	0,4	0,0015
Se	70	0,02	0,2	60	0,03	1,0	0,03
Bi	20	0,02	0,1	20	0,3	0,04	0,0007
Ge	200	3,8	0,2	10	0,2	-	-
Pb	10	0,6	0,05	20	1,0	-	-
Sb	30	0,1	0,2	60	0,08	0,02	0,0003
Sn	100	0,5	0,2	40	0,05	-	-
Te	20	0,02	0,1	50	0,7	0,03	0,001

В процессе развития гидридного метода было предложено достаточно много устройств для выделения гидридов в газовую фазу и их транспортировки в атомизатор (непосредственно или после накопления в охлаждаемых ловушках), а также способов

атомизации. Долгое время считалось, что лучшим атомизатором является электрически нагреваемая кварцевая трубка. Впоследствии, однако, выяснилось, что графитовые печи могут превосходным образом выполнять как роль ловушек для выделяемых гидридов при невысокой температуре ($\sim 300^\circ\text{C}$), особенно после обработки их поверхности палладием, так и роль атомизатора. Предварительное накопление гидридов или продуктов их разложения в атомизаторе позволяет отделить аналит от других газообразных продуктов (прежде всего водорода), что создает более подходящие условия атомизации. Существенно, что сочетание гидридной техники с графитовой печью позволяет определять этим методом и такие элементы, как In и Cd, гидриды которых крайне неустойчивы.

Имеется ряд других способов предварительного выделения аналитов в газовую фазу, основанных на химических реакциях. Это отгонка Bi, Cd, Ge, Mo, Pb, Sn, Tl, Zn, As, Al в виде хлоридов при нагревании в атмосфере хлористого водорода; отгонка осмия в виде летучего оксида OsO_4 ; никеля - в виде тетракарбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$; свинца - в виде тетраметил свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$; Cr, Fe, Co - в виде Р-дикетонатов.

6. Образование свободных атомов в пламени. Влияние состава пробы

В практике АА анализа для построения градуировочных кривых используют водные растворы солей элементов. Однако если в анализируемых растворах содержатся компоненты, отсутствующие в стандартах, чувствительность определений будет различной и может служить причиной систематических погрешностей. Эти явления в ААС называются влияниями состава; в некоторых случаях они искажают результаты определений более чем в 10 раз и заслуживают особого внимания. Отметим, что влияния ухудшают не только правильность, но и сходимость, и предел обнаружения.

Образование свободных атомов в пламени является следствием совокупности процессов (рис. 16), которые и могут являться источником влияний:

- а) получение аэрозоля из раствора анализируемой пробы;
- б) испарение растворителя из раствора анализируемой пробы;
- в) испарение твердых частичек аэрозоля и диссоциация молекул на атомы;
- г) процессы возбуждения и ионизации атомов, а также образование новых соединений в результате реакций с радикалами, анионами, атомами кислорода и углерода, имеющимися в пламени, и проч.

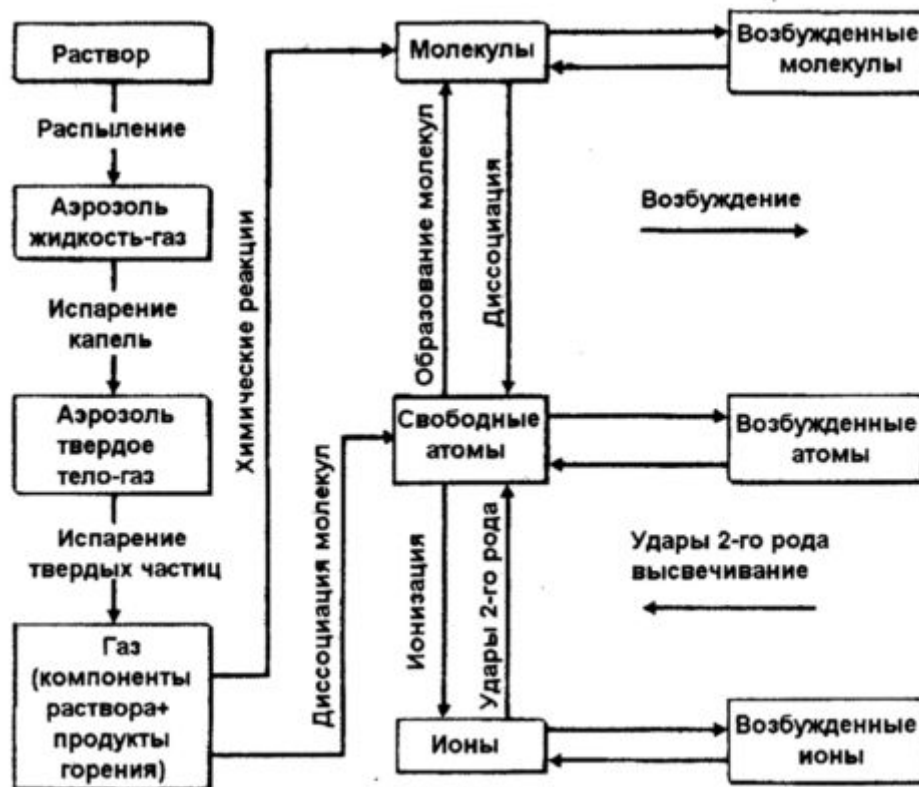


Рис. 16. Схема процессов, происходящих в пламени

Роль каждого процесса для конкретной ситуации следует оценивать особо, делая вывод о преобладающем процессе, влиянии его на эффективность атомизации и величину абсорбции, а также о путях устранения этого влияния.

Матричный эффект - это совокупность нескольких различных по своей природе механизмов влияния, свойственных данной матрице.

В соответствии с вышесказанным, в пламени выделяются следующие виды влияний.

1. Влияния при получении и переносе аэрозоля.
2. Влияния в самом пламени:
 - 1) влияния в конденсированной фазе;
 - 2) влияния в газовой фазе.
3. Спектральные помехи.

С другой стороны, все помехи условно можно разделить по их механизму - на физические, химические, ионизационные и спектральные.

1. Физические влияния. На этапе получения и переноса аэрозоля влияния особенно заметны при использовании растворов, отличающихся плотностью, вязкостью и поверхностным натяжением, которые существенно сказываются на количестве потребляемого раствора и на размере капель аэрозоля. Влияния эти устраняются довольно просто: в стандартные растворы вводят макрокомпонент, стараясь уравнивать его содержание в пробах и стандартах. При анализе биологических жидкостей широко прибегают к разбавлению проб до пренебрежимо малых различий в вязкости, к добавкам в стандарты разных жидкостей. При распылении ультразвуком вязкость вообще не имеет значения.

2. Химические влияния. Наиболее существенны в АА анализе влияния, связанные с процессами в конденсированной фазе. Время пробега частицы аэрозоля от основания горелки до области оптической оси очень мало (ок. 0,001 с). В присутствии мешающих компонентов, которые образуют труднолетучие соединения с атомами определяемого элемента, этого времени недостаточно для полной атомизации. Также возможен процесс,

называемый блокировкой, - изменение скорости испарения частиц пробы в присутствии матрицы. Происходят и другие процессы - образование труднолетучих сплавов, интерметаллических соединений, осаждение на частицах аэрозоля слоя углерода, препятствующего испарению, влияние валентного состояния элемента (характерно, например, для хрома и ртути, в меньшей степени для марганца) и проч. Подавление преждевременного восстановления важно при определении таких элементов, которые более труднолетучи в металлическом состоянии или в виде карбидов, нежели в виде окислов.

Химический состав твердых веществ, образовавшихся после испарения растворителя из капель аэрозоля, может сильно отличаться от состава исходной пробы вследствие его взаимодействия с растворителем и влияния высокой температуры. Некоторые вещества могут гидролизироваться, другие разлагаться при высокой температуре или вступать в химические реакции с радикалами пламени. Наличие в растворе катионов или анионов веществ, составляющих основу пробы, может привести к образованию определяемым элементом более термически - устойчивых соединений с общей формулой $A_xB_yO_z$ по сравнению с исходным. Это затруднит испарение и, следовательно, снизит эффективность их атомизации.

В зависимости от того, какой ион вызывает этот эффект, говорят о депрессирующем влиянии катионов {катионный эффект) или анионов {анионный эффект). Установлено, что в пламени могут образовываться такие соединения, как, например, $CaSO_4$, Ca_3PO_4 , $CaSiO_3$, $MgAl_2O_4$, $AlLaO_3$, AlV_2O_4 , $Ca_2Fe_2O^3$, $BaTiO_3$. При образовании нового термически устойчивого в пламени соединения аналитический сигнал уменьшается. Типичный пример депрессирующего влияния - снижение сигнала кальция, стронция, бария в присутствии алюминия или фосфата.

Помимо изменения степени атомизации влияния посторонних ионов могут проявляться в ином пространственном распределении частиц в пламени - в зависимости от скоростей протекающих процессов испарения степень атомизации может быть различной по высоте пламени.

Для выяснения вопроса о том, на какой стадии происходит образование термостойкого соединения определяемого элемента, предложен метод двух распылителей, сущность которого заключается в том, что одновременно с аэрозолем, содержащим определяемое вещество, в пламя водят постороннее вещество через другой распылитель. Если воздействие постороннего вещества на наблюдаемый сигнал определяемого элемента будет точно таким же, как и при добавлении его непосредственно к анализируемому раствору (и, следовательно, при совместном их введении через один распылитель), то, значит, это постороннее вещество влияет на процессы образования термостойких соединений в газах пламени. В противном случае оно оказывает влияние только на процессы распыления или испарения, от которых зависит количество определяемого элемента в пламени.

Состав образующегося термостойкого соединения можно изучать различными методами, одним из которых является метод изомолярных серий, основанный на измерении аналитического сигнала для ряда растворов, содержащих определяемый и мешающий элементы в разных соотношениях. По величине измеренных сигналов можно судить о соотношении между числом атомов обоих элементов в образующемся термостойком соединении.

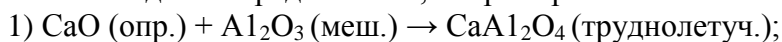
Сведения о механизме влияния позволяют простыми приемами устранить помехи или учесть их и таким образом ликвидировать систематическую погрешность.

Основным методом устранения химических влияний является введение в стандартные и анализируемые растворы специальных добавок - спектрохимических буферов. Например, для ликвидации депрессирующего влияния фосфат-ионов, алюминия и кремния на определение магния, кальция и стронция можно использовать 1-2 % водный

раствор LaCl_3 , 2 % раствор глицерина в воде или же смеси $0,1\text{M HClO}_4 + 10\%$ глицерин, $0,2\%$ $\text{LaCl}_3 + 1\%$ ЭДТА.

Действие таких буферов может быть защитным, освобождающим или испаряющим.

«Освобождающие» добавки - вещества, которые преимущественно связывают мешающий элемент и освобождают определяемый, например:



«Защитные» добавки разделяют определяемый и мешающий компонент в частице аэрозоля. В качестве таких добавок можно использовать органические соединения, например 8-оксихинолин, ЭДТА, которые, будучи добавленными в анализируемый раствор, связывают мешающий элемент в прочные растворимые комплексы.

«Испаряющие» добавки представляют собой легколетучие, термически неустойчивые соединения (NH_4Cl , HBF_4 , Na_2SO_4 и др.), которые испаряются и попадают в пламя даже при низких температурах, улучшая дисперсность сухого аэрозоля, или, взаимодействуя с определяемым элементом, переводят его в летучие соединения (фториды, хлориды, сульфаты). Состав некоторых буферных добавок приведен в табл. 7. Резкого разделения между добавками не существует; некоторые из них оказывают комбинированное действие. Эффективно также применение смеси добавок.

Таблица 7

Примеры типичных буферных добавок в методе ААС

Определяемый элемент	Мешающий компонент	Добавка	Механизм действия добавки
Mg, Ca, Sr, Ba	PO_4^{3-} , Si, Al	1-2% LaCl_3	Освобождающая
Fe, Mn	Si	0,2% CaCl_2	То же
Mo, V	Ca	0,2% AlCl_3	То же
Ca	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	То же
Fe	Цитрат-ион	H_3PO_4	То же
Cr, Mo	Ca, Fe	1-2% NH_4Cl	Испаряющая
Cr, Mo, W	Многие элементы	1-2% Na_2SO_4	То же
Os, Pt, Ru	Благородные металлы	0,5% $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,5\%$ CdSO_4	То же
Ca	PO_4^{3-}	2% глицерина	Защитная
Mg, Ca, Sr, Ba	PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Si, Al, Ti	0,1M $\text{HClO}_4 + 10\%$ глицерина	То же
Mg, Al	Si	HBF_4	Испаряющая + освобождающая
Mo	Ca + $\text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$	2% $\text{NH}_4\text{Cl} + 0,5\%$ AlCl_3	То же
Mg, Ca, Sr, Ba	PO_4^{3-} , Al, Si	0,2% $\text{LaCl}_3 + 1\%$ ЭДТА	Освобождающая + защитная
Cr	Многие элементы	1% $\text{NH}_4\text{NaF}_2 + 0,2\%$ Na_2SO_4	Испаряющая + защитная
РЗЭ	Взаимные влияния	NH_4HClO_4	То же

3. Ионизационные помехи (ИП). Формирование в пламени равновесной концентрации свободных невозбужденных атомов определяемого элемента, происходящее вслед за сублимацией твердой фазы аэрозоля и образованием

молекулярного газа, обусловлено двумя основными процессами - термической диссоциацией газообразных молекулярных соединений определяемого элемента и последующей частичной ионизацией образовавшихся свободных атомов.

Очевидно, что концентрация свободных нейтральных атомов будет тем больше, чем больше степень диссоциации содержащих эти атомы молекул и чем меньше степень ионизации атомов. Для достижения максимальной чувствительности и правильности анализа необходимо, чтобы степень ионизации определяемого элемента была минимальна и постоянна как в анализируемых пробах, так и в стандартных растворах.

Степень ионизации зависит от температуры пламени, потенциала ионизации и концентрации определяемого элемента, а также от концентрации электронов. Последняя зависит от содержания посторонних компонентов (прежде всего легкоионизируемых металлов), от стехиометрии и высоты аналитической зоны пламени. Зависимость степени ионизации от температуры пламени приводит к появлению ИП при определении цезия и рубидия в воздушно-пропановом пламени. В воздушно-ацетиленовом пламени ИП заметны при определении всех щелочных металлов, стронция и бария, а в пламени закись азота - ацетилен возможны для всех элементов. Так, степень ионизации кальция в воздушно-ацетиленовом пламени равна 3 %, а в более высокотемпературном пламени закись азота - ацетилен при прочих равных условиях составляет 43 %.

Практическое уменьшение и устранения этого вида помех осуществляют добавлением к раствору анализируемой пробы ионизационного буфера, представляющего собой избыток другого, более легкоионизируемого металла (соли цезия, рубидия, калия).

4. Спектральные влияния. Из-за малой спектральной ширины и небольшого количества линий поглощения вероятность совпадения линий очень мала по сравнению с атомно-эмиссионным методом. Спектральных помех можно избежать переходом на другую линию или отделением мешающего компонента.

Спектральные помехи возникают также, когда в пламени присутствуют молекулярные частицы, имеющие широкие полосы поглощения, которые перекрываются с атомной линией поглощения определяемого элемента. Например, линия Ba 553,6 нм находится в центре полосы поглощения молекулы CaOH*, которая расположена в интервале 548-560 нм, это вызывает помехи со стороны Ca при определении Ba. Однако такая помеха легко устраняется, если в качестве окислителя использовать не воздух, а закись азота, в котором благодаря более высокой температуре молекула CaOH* разлагается.

7. Коррекция неселективного поглощения

Неселективное поглощение (НП) - основная спектральная помеха в АА анализе, под НП понимают фоновое поглощение, наблюдаемое в значительно более широком спектральном диапазоне, чем атомное, и обусловленное такими эффектами как рассеяние света, молекулярная абсорбция и т. п., т. е. излучение источника, проходя через атомизатор, поглощается не только в результате атомного поглощения, но и явлений НП, связанных с рассеянием света или молекулярной абсорбцией. Таким образом, измеряемый абсорбционный сигнал складывается из двух величин: $A_{\Sigma} = A + A_{НП}$, причем только A зависит от концентрации определяемых атомов.

Возможность влияния НП следует учитывать во всех случаях АА анализа, особенно при определении элементов с линиями, расположенными в области спектра до 250 нм, при распылении концентрированных растворов, при использовании непламенных атомизаторов. В графитовой печи из-за ее малого объема и высокой плотности паров матрицы НП достигает часто высоких значений.

Все методы коррекции основаны на измерении величины A_{Σ} и $A_{НП}$ и вычислении (ручном или автоматическом) величины атомного поглощения как их разности. НП можно измерять разными способами.

1. При помощи «нулевого» раствора, не содержащего определяемого элемента, но содержащего все компоненты, создающие НП и влияющие на него, - это наилучший, но практически трудноосуществимый метод.

2. По соседней нечувствительной линии. Этот метод прост, но подходящая линия в спектре ЛПК может отсутствовать, с одной стороны, а с другой - к ней предъявляется ряд довольно трудновыполнимых требований.

3. Хронологически первой и долгое время наиболее распространенной была схема учета НП с помощью источника сплошного спектра, в частности с помощью дейтериевой дуговой лампы. В качестве разрядного газа в ней применяется изотоп водорода дейтерий, который испускает сплошной спектр в коротковолновой области (190-330 нм). Схема действия дейтериевого корректора приведена на рис. 17.

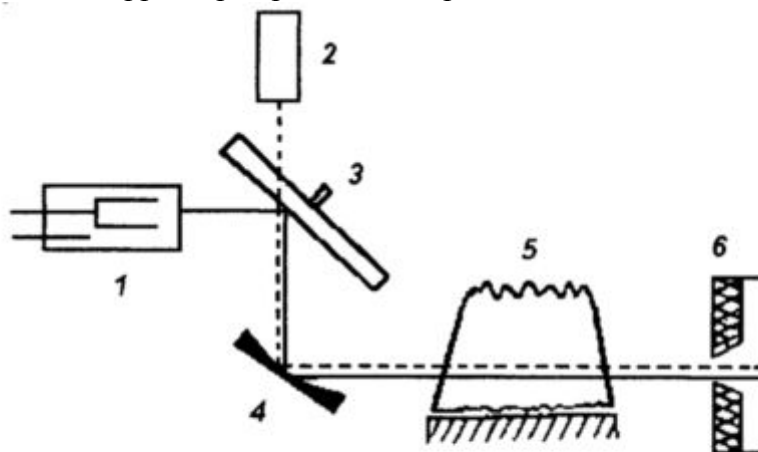


Рис. 17. Принципиальная схема дейтериевой коррекции фона: 1 – лампа с полым катодом; 2 – дейтериевая лампа; 3 – секторное вращающееся зеркало; 4 – поворотное зеркало; 5 – аналитическая зона (пламя); 6 – щель монохроматора

Вращающееся зеркало попеременно посылает на атомизатор свет от ЛПК и от дейтериевой лампы, при фотометрировании света от ЛПК регистрируется мгновенное значение суммарного поглощения, а при фотометрировании света от корректора измеряется НП (атомами сплошной свет практически не поглощается). Последнее автоматически вычитается из $A\%$, и на выходе спектрометра регистрируется значение только атомного поглощения A . Такой способ коррекции имеет свои особенности и ограничения:

1) необходима точная юстировка обоих световых пучков, обеспечивающая их прохождение через одну и ту же область атомизатора;

2) при включении корректора возрастают шумы и ухудшается воспроизводимость и пределы обнаружения;

3) имеется предельная величина НП, выше которой компенсация невозможна. Для разных приборов она колеблется в интервале 0,4-0,5 отн. ед.;

4) при компенсации НП с тонкой структурой спектра возможны систематические ошибки за счет того, что корректор компенсирует усредненное значение НП в данном спектральном интервале, которое может не совпадать с его значением на длине волны резонансной линии. В результате возможна «перекомпенсация» неселективной абсорбции.

4. Зеемановская коррекция неселективного поглощения.

Более совершенной и корректной является система учета НП на основе эффекта Зеемана, суть которого состоит в том, что под воздействием магнитного поля около 10 000 гаусс атомные спектральные линии расщепляются на несколько компонент, по-разному поляризованных. Это явление было открыто в 1891 г. Зееманом и называется эффектом его имени.

В основе эффекта Зеемана лежит расщепление в магнитном поле вырожденных уровней энергии атома на невырожденные подуровни, приводящее к расщеплению спектральных линий (эмиссионных или абсорбционных), соответствующих переходам между различными уровнями энергии на несколько компонент. В частности, так называемый нормальный эффект Зеемана состоит в расщеплении линий на три компоненты (см. рис. 18). Центральная компонента, длина волны которой совпадает с таковой исходной линии, называемая π -компонентой, поляризованная вдоль направления приложенного магнитного поля; расположенные по обе стороны от π -компоненты так называемые σ -компоненты, поляризованные поперек направления магнитного поля.

Чем выше напряженность магнитного поля, тем больше разница интенсивностей центральной и боковых компонент на центральной длине волны: при 9—10 кГс интенсивность боковых компонент здесь очень мала. Это связано с тем, что расстояние между компонентами расщепления зависит от напряженности магнитного поля.

Данное обстоятельство может быть использовано для подбора оптимальных условий разделения π - и σ -компонент определяемого элемента в реальных схемах коррекции НП. При определенном значении поля можно реализовать случай, при котором смещение σ -компонент будет превосходить ширину линии поглощения, и их излучение не будет поглощаться определяемыми атомами. Поэтому в приборах с переменным магнитным полем автоматически задается определенное значение его напряженности для каждого анализатора.

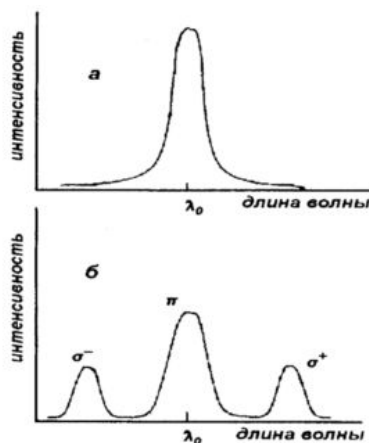


Рис. 18. Спектральная линия без магнитного поля – а и ее расщепление на σ - и π -компоненты при наложении магнитного поля в случае нормального эффекта Зеемана – б

В приборах с Зеемановской коррекцией атомизатор помещают в магнитное поле и измерения проводят в поляризованном свете. Вращающийся поляризатор делит световой поток на две составляющих, поляризованных в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. В результате происходит следующее (см. рис. 19):

а) компонента света, поляризованная параллельно магнитному полю (P_{\parallel}), поглощается атомами;

б) компоненты, поляризованные перпендикулярно магнитному полю (P_{\perp}), незначительно поглощаются атомами. С другой стороны, молекулы или частицы, вызывающие рассеяние, свободны от эффекта Зеемана и одинаково поглощают оба типа света, P_{\parallel} и P_{\perp} ;

в) если образец дает неселективное поглощение, оба сигнала, P_{\parallel} и P_{\perp} , в одинаковой степени испытывают его воздействие;

г) разница двух сигналов и дает полезный сигнал атомного поглощения.

5. Корректор на основе эффекта самообращения спектральных линий. В 80-х гг. была предложена еще одна схема учета НП - на основе эффекта уширения и самообращения резонансных линий. Для учета НП этим способом ЛПК поочередно питают импульсами тока малой и большой мощности. В первом случае излучаются узкие

резонансные линии определяемого элемента, и измеренный в этот момент сигнал соответствует сумме атомного поглощения и НП. В режиме импульсов большого тока имеет место самообращение линий от ЛПК, в этом случае измеренный сигнал в основном обусловлен величиной НП в области расположения аналитической линии. Достоинства метода - простота и удобство реализации, возможность учета структурированного фона и широкий диапазон учета НП - до 3,0 отн. ед.

В настоящее время в большинстве спектрометров используется зеемановская коррекция НП.

8. Влияния в электротермическом атомизаторе. STPF-концепция электротермического атомно-абсорбционного анализа

Помехи в ЭТА ААС весьма значительны, так же как и в пламенной ААС, выделяют три типа влияний: спектральные, химические и физические. Различные по своему характеру помехи возможны на каждом этапе, входящем в цикл определений (сушка - озоление - атомизация - отжиг).

1. Введение пробы. Анализируемые растворы вводят в графитовую печь с помощью микропипетки, от чистоты пластмассового кончика которой зависит возможность внесения загрязнений, а точность дозировки - от вязкости раствора. Физические свойства раствора влияют на растекание его по графиту, степень проникновения в графит, что зависит также от возраста и состояния самой печи.

2. Высушивание. На стадии сушки, которая должна происходить постепенно и до конца, без разбрызгивания пробы, важна скорость сушки, тоже влияющая на распределение раствора в ЭТА и на глубину проникновения в графит. На этой стадии, несмотря на ее низкую T , возможны потери легколетучих металлорганических соединений, ртути.

3. Озоление матрицы. Важные факторы - максимально допустимая T и скорость ее повышения, которые следует оптимизировать для каждой конкретной матрицы. При термообработке возможность потерь легколетучих соединений еще более увеличивается, особенно в присутствии галогенидных ионов. Анализ твердых проб или органических матриц может сопровождаться частичной блокировкой оптического пути углеродом и солями.

4. Атомизация. Атомизация в печи происходит в результате различных процессов - сублимации элементов, испарения летучих соединений, диссоциирующих в газовой фазе, восстановления окислов на графитовой поверхности с последующим испарением металла и др. В соответствии с этим результаты анализа может существенно исказить разница в летучести и термической устойчивости соединений определяемого элемента в пробе и стандартах, окклюзия определяемого элемента труднолетучей матрицей, образование труднолетучих карбидов некоторых элементов, что резко ухудшает чувствительность их определений. Для устранения данного нежелательного эффекта рекомендуют проводить облицовку внутренних стенок атомизатора танталовой фольгой или значительно увеличивать скорость роста T .

Очень серьезной проблемой при работе с ЭТА является учет неселективного поглощения, об этом подробно сказано выше.

5. Очистка печи. Если ее надлежащим образом не провести, возможен эффект памяти.

В разделе 5 описано применение платформы Львова для устранения матричных влияний в ЭТА ААА. Применение платформы Львова было первым шагом в направлении комплексной оптимизации условий АА измерений. Обобщая результаты многочисленных исследований, У. Славин сформулировал в 1979 г. так называемую концепцию «стабилизированной по температуре печи с платформой» (Stabilized Temperature Platform Furnace - концепция STPF), призванную устранить влияние состава проб на результаты анализа в графитовой печи. Концепция включает следующие элементы.

1. Применение платформы Львова.
2. Модификация матрицы.
3. Скоростной нагрев печи.
4. Применение безинерционной системы регистрации.
5. Интегрирование сигнала абсорбции.
6. Использование режима «газ-стоп» в момент регистрации сигнала.
7. Использование Зеемановской коррекции фона.
8. Использование печей с пиропокрытием.

Об использовании пиропечей, платформы Львова и Зеемановской коррекции НП и характеристиках электронной системы нагрева атомизаторов говорилось в предыдущих разделах. Информация о других компонентах концепции приводится ниже.

Модификация матрицы. Температурная программа печи позволяет отделять определяемый элемент от сопутствующих компонентов на стадии пиролиза. При этом выгодно использовать макси мальню возможную температуру пиролиза, но тогда возникает опасность преждевременных потерь аналита. Предел допустимых температур пиролиза устанавливают путем изучения температурных кривых пиролиза и атомизации (рис. 20).

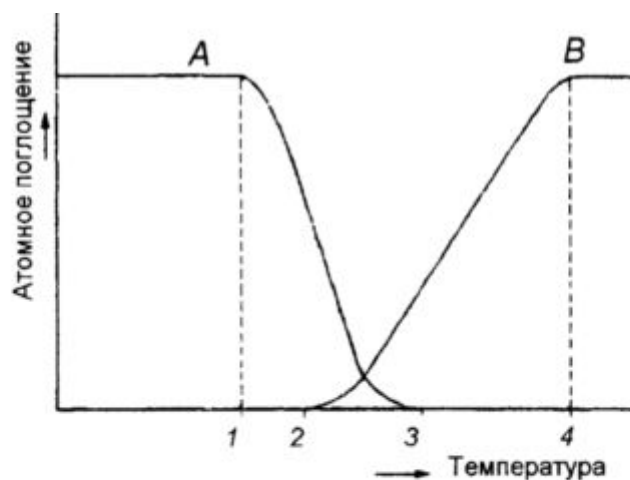


Рис. 20. Кривые пиролиза (А) и атомизации (В) в графитовой печи:
 1 – температура, до которой может быть нагрета проба без потерь аналита; 2 – температура появления сигнала атомного поглощения; 3 – температура, при которой достигается полное испарение пробы; 4 – оптимальная температура атомизации

Определяемый элемент может находиться в пробе в форме самых различных химических соединений, существенно различающихся по своим физическим свойствам, от которых зависит их летучесть на стадии пиролиза. Чтобы сблизить физические и химические свойства анализируемой пробы и образцов сравнения, применяют различного рода химически активные добавки. Этот прием получил название химической модификации матрицы.

Химический модификатор - это реагент или смесь реагентов, добавляемая для изменения химического состава матрицы пробы (модификация состава пробы), материала поверхности атомизатора (модификация поверхности атомизатора) или его газовой фазы

(модификация газовой фазы), позволяющая изменить термостабильность определяемых элементов и / или матрицы (изменение летучести аналитов и / или матрицы, температур стадий пиролиза и атомизации), лучше разделять селективный и неселективный сигналы поглощения при электротермической атомизации, улучшать метрологические показатели методик анализа.

Техника «модификации матрицы» (ММ), предложенная в 1975 г. Эдигером, является в настоящее время неотъемлемым компонентом STPF-концепции и используется для определения около 30 летучих и среднелетучих элементов. Целью ММ является создание условий, при которых аналит и компоненты матрицы могут быть разделены на стадии пиролиза в основном за счет уменьшения относительной летучести аналитов и увеличения летучести матрицы. Эффективность тех или иных ММ оценивается по различию максимально допустимых температур пиролиза без модификатора и в его присутствии.

Использование химических модификаторов сейчас позволяет достигнуть следующих положительных эффектов:

- повысить температуру стадии пиролиза (т. е. снизить летучесть) легко- и среднелетучих определяемых элементов для эффективного удаления легколетучих матричных компонентов до начала атомизации и предотвращения потери аналита на стадии пиролиза;

- снизить температуру стадии атомизации определяемых элементов для отделения пика их низкотемпературного атомного поглощения от наложения более высокого температурного сигнала неселективного поглощения матрицы и / или улучшения очистки печи;

- обеспечить более полное термическое разложение матрицы;
- преобразовать мешающие матричные вещества в менее опасные соединения;
- улучшить пределы обнаружения и точность анализа, обеспечивая появление одиночного пика атомизации, обусловленного единой химической формой определяемого элемента, вместо широких пиков с несколькими вершинами, которые получаются при разложении и атомизации нескольких молекулярных соединений аналита, одновременно присутствующих в образце;

- избирательно воздействовать на летучесть различных валентных форм определяемого элемента, что позволяет определять элемент только в заданной ионной форме;

- увеличить чувствительность определения;
- увеличить летучесть мешающих сопутствующих компонентов и их удаление перед стадией атомизации;

- обеспечить лучший контакт между образцом и поверхностью атомизатора, покрытие большей поверхности атомизатора;

- пространственно разделять определяемый и мешающий элементы, устраняя тем самым их взаимодействие между собой;

- получить одинаковые (унифицированные) компромисснооптимальные условия пиролиза и атомизации многих элементов при одновременном многоэлементном анализе;

В конечном итоге, способ химической модификации, влияя на термохимические процессы в атомизаторе, позволяет изменить термохимическое поведение определяемых элементов, сопутствующих компонентов и / или матрицы пробы, устранить или резко снизить матричные помехи, существенно уменьшить неселективное поглощение, повысить чувствительность (до 10-100 раз), сходимости и правильности анализа объектов сложного состава. При этом облегчается подготовка образцов, упрощается градуирование и программирование работы печи, появляется возможность использовать единую серию образцов сравнения для многих типов используемых проб и проводить одновременное

многоэлементное определение, сокращается длительность температурно-временной программы нагрева, увеличивается время жизни атомизатора, достигается лучшая временная стабильность измерений, требуется менее часто проводить операции рекалибровки.

На первом этапе использования ММ в ЭТА АА анализе большинство работ посвящены были определению одного элемента, что привело к появлению большого количества публикаций, отличающихся по условиям анализа и типу ММ. Например, для свинца использовали ММ - нитрат лантана или пропитанные лантаном печи.

Для кадмия и марганца - нитрат магния, для селена, мышьяка, сурьмы - никель, для таллия - серную кислоту и т. д. Такая ситуация неудобна для массового анализа, кроме того, вышперечисленные ММ не всегда были удобны: лантан вызывает коррозию печи, что сокращает срок ее службы, никель часто сам является аналитом, другие ММ нельзя полностью очистить. Это привело к интенсивному поиску таких ММ, которые подходили бы для большого числа элементов и не имели этих недостатков.

Таким универсальным ММ стал палладий. Впервые он стал использоваться в 1979 г. при определении ртути, затем в 1981 г. - при определении Вi, Т1, позднее - для элементов Ша и Vii групп. Преимущества - палладий сам определяется не часто (поэтому не важен эффект памяти), доступен очень чистый палладий (производство фирмы Мерк), эффективно действует при определении большого числа элементов. Механизм действия палладиевого ММ, так же как и нитрата никеля, который и был, прежде всего, заменен палладием, заключается в образовании термостойких твердых растворов или интерметаллидов с определяемым элементом. Предполагается, что палладий, образующийся при взаимодействии водных растворов с углем, катализирует восстановление соединений аналитов графитом атомизатора при сравнительно низких температурах. Образующийся элемент растворяется в палладии (или никеле) - в результате нет потерь от возгонки летучих соединений (оксидов, хлоридов и проч.) аналита. Это предположение доказано экспериментально. Палладий более эффективен, чем никель, так как он при меньшей температуре переходит из соли в металл, однако на его эффективность влияет матрица, особенно сильные окислители (азотная и серная кислоты и проч.), в присутствии действие ММ снижается. Выход - добавление восстановителей, например, аскорбиновой кислоты. Такой подход предложен впервые в 1986 г. при определении 15 элементов в морской воде.

К популярным ММ относятся также нитрат магния, смесь нитратов палладия и магния, аскорбиновая и другие органические кислоты, фосфат аммония и проч.

Режим «газ-стоп». В современных конструкциях графитовых атомизаторов предусмотрены две независимые газовые линии - линия защитного (внешнего) газа и линия продувки атомизатора (внутренняя). Чаще всего для обеих линий используется аргон высокой чистоты (с содержанием основного вещества не менее 99,996 %). Защитный газ предотвращает взаимодействие материала атомизатора (углерода) с кислородом воздуха при высоких температурах. Линия продувки служит для удаления из атомизатора различных сопутствующих компонентов, выделяющихся на стадиях сушки и пиролиза, а также для удаления остатков пробы на стадии отжига. На стадии атомизации линия продувки перекрывается, что увеличивает время пребывания атомов в атомизаторе и соответственно величину аналитического сигнала

Интегрирование сигнала поглощения. Для атомизации в графитовой печи характерен импульсный характер аналитического сигнала. Скорость изменения концентрации свободных атомов N в любой момент времени / определяется разницей между числом атомов, поступающих в аналитическую зону $n_1(t)$ и покидающим его $n_2(t)$ в единицу времени:

$$\frac{dN}{dt} = n_1(t) - n_2(t),$$

Интегрирование этого выражения и дает импульсный сигнал, графическое изображение которого для разных соотношений τ_1 и τ_2 приведено на рис. 21, где τ_1 - время атомизации, т. е. время перехода атомов в аналитическую зону, а τ_2 - среднее время пребывания атомов в аналитической зоне (оно уменьшается из-за диффузии).

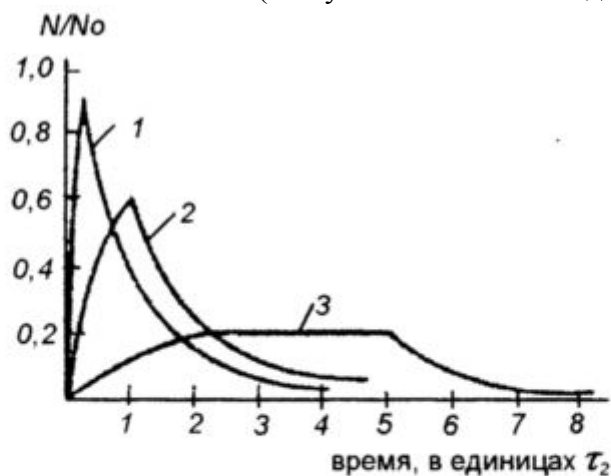


Рис. 21. Изменение во времени относительного числа свободных атомов в аналитической зоне для различных соотношений τ_1 / τ_2 :

$$1 - \frac{\tau_1}{\tau_2} = 0,2 \text{ (быстрое испарение пробы); } 2 - \frac{\tau_1}{\tau_2} = 1; 3 - \frac{\tau_1}{\tau_2} = 5$$

(медленное испарение пробы)

Форма импульса характеризуется двумя параметрами:

- амплитудой N_p , соответствующей максимальному значению сигнала,

$$N_p = N_{t=\tau_1} = N_0 \text{ при } \frac{\tau_1}{\tau_2} \ll 1$$

- площадью под кривой, интегралом

$$Q_N = \int_0^{\tau_3} N(t) dt,$$

где τ_3 – время регистрации сигнала.

Измеряемые при анализе амплитудные и интегральные значения сигналов поглощения A прямо связаны с N_p и Q_N соответственно. Можно показать, что при испарении пробы за время $t \ll \tau_2$ амплитудная величина сигнала оптической плотности A_p будет соответствовать общему числу атомов в пробе. В случае, когда $\tau_1 > \tau_2$, амплитудное значение сигнала зависит от τ_1 и τ_2 . В то же время интегральная величина атомного поглощения не зависит ни от скорости поступления паров $n_1(t)$, ни от времени атомизации τ_1 , а определяется только общим числом атомов N_0 и временем пребывания атомов в печи τ_2 , которое не должно быть больше времени регистрации сигнала τ_3 .

Разумеется, успех применения концепции STPF может быть гарантирован только при комплексном применении всех вышеперечисленных приемов.

9. Методы определения концентрации вещества в пробе и аналитические характеристики АА метода

Практически все методы количественного спектрального анализа являются относительными, и определение неизвестной концентрации базируется на сравнении интенсивностей спектральных линий в спектрах проб и стандартных образцов. Это связано с тем, что практически невозможно установить точную количественную связь между интенсивностью испускания или поглощения спектральной линии атома какого-

либо элемента с его концентрацией в пробе, так как процессы атомизации пробы и возбуждения атомов (или ионов) в используемых источниках света чрезвычайно сложны и до настоящего времени не разработаны методы их количественного описания. В некоторых случаях остаются невыясненными сами механизмы атомизации и возбуждения. Поэтому «абсолютные», или, как их называли, «безэталонные», методы спектрального анализа пока недоступны. Правильность результатов в значительной степени определяется соответствием состава и физико-химических свойств стандартных образцов и анализируемых проб. Несоответствия выше указанных параметров могут привести к непредсказуемым различиям, например, в числе свободных атомов определяемого элемента, образующихся при нагревании стандарта и пробы до высокой температуры, или к существенному изменению условий возбуждения в электрическом разряде и т. п.

Неизвестная концентрация определяется сравнением интенсивностей спектральных линий в спектрах пробы и стандартов. Для этого готовится серия стандартов, в которых содержание определяемого элемента охватывает весь диапазон ожидаемых концентраций элемента в пробе; идеальные стандарты должны отличаться от проб только содержанием определяемых элементов. Затем строится график зависимости интенсивности линий в спектрах атома (или иона) определяемого элемента от его концентрации в стандартах. Неизвестная концентрация определяется на основе измеренной интенсивности в спектре пробы интерполяцией по градуировочному графику. Получение спектров всех стандартов и пробы необходимо проводить при одних и тех же условиях.

В идеальном случае тангенс угла наклона графика должен быть равен единице.

Если градуировочный график нелинейный, то для его построения целесообразно применять метод наименьших квадратов.

Если неизвестен состав пробы или нет материала соответствующей чистоты и по этим причинам невозможно приготовить эталон, применяют метод добавок, суть которого заключается в том, что пробу делят на порции, в каждую из которых вводят добавки определяемого элемента в виде подходящего вещества в постепенно возрастающих количествах. Данную процедуру можно рассматривать как приготовление серии стандартов, состав которых почти полностью идентичен составу пробы. Большое практическое удобство состоит в том, что такие стандарты можно готовить простейшим способом, добавляя точно взвешенные количества вещества, содержащие определяемый элемент, к определенной навеске пробы.

Метод добавок исключительно ценен, так как применим для случаев, когда неизвестен состав основы пробы. Однако при этом должны выполняться следующие условия:

- 1) градуировочный график должен быть линейным;
- 2) добавляемый элемент должен находиться в той же химической форме, что и определяемый элемент.

Чувствительность и характеристическая концентрация

Качество аналитической методики или метода анализа, характеризующее возможности определения или обнаружения элементов в области их низкой концентрации, называется чувствительностью. Численной характеристикой чувствительности является коэффициент чувствительности - производная аналитического сигнала по концентрации определяемого элемента. Если градуировочная прямая линейна, то коэффициент чувствительности - это тангенс угла наклона градуировочной кривой. Чем выше коэффициент чувствительности, тем меньшее содержание элемента соответствует одной и той же величине аналитического сигнала и тем выше (при прочих равных условиях) чувствительность методики в целом.

Чувствительность метода определяется наклоном линейной части калибровочной кривой:

$$K = \operatorname{tg} \alpha = \frac{dA}{dC},$$

Чем круче ход калибровочного графика, тем больше чувствительность и тем контрастнее изменяется абсорбция при одних и тех же изменениях концентрации.

Характеристическая концентрация C_x (термин, введенный в атомно-абсорбционном анализе для характеристики чувствительности определения) - концентрация элемента в растворе, соответствующая поглощению $A = 0,0044$ (или пропусканию $T = 99 \%$). Для пламенных методов атомизации C_x различных элементов колеблются в пределах от 0,01 до 10 мкг/мл, для непламенных методов они на 2-3 порядка ниже - 0,0001-0,1 мкг/мл.

Чувствительность определения зависит от вероятности данного электронного перехода, от типа атомизатора (пламенный или непламенный), от эффективности атомизации. Вообще возможности улучшения чувствительности в рамках данного типа и конструкции атомизаторов в атомно-абсорбционном методе ограничены. Поэтому значения характеристических концентраций для различных приборов с пламенным атомизатором меняются всего лишь в 2-5 раз, а приборов с непламенными атомизаторами - в пределах десятичного порядка.

Улучшению чувствительности способствуют следующие факторы:

1) хорошее разрешение аналитической резонансной линии от других близких по длине волны линий (это достигается уменьшением ширины щелей монохроматора);

2) увеличение количества и дисперсности аэрозоля, вносимого в атомизатор в единицу времени (например, добавлением органических растворителей, нагреванием раствора или применением специальных конструкций распылителя и распылительной камеры);

3) оптимизация условий атомизации - соотношения горючее - окислитель, рабочей высоты пламени, введение специальных добавок; использование более узкополосных источников (высокочастотной безэлектродной лампы, ламп повышенной яркости), применение малых токов при работе с лампой с полым катодом и газоразрядной лампой.

Предел обнаружения

Возможность определения очень малых содержаний ограничивается не только величиной аналитического сигнала, но и уровнем шумов, на фоне которых этот сигнал измеряется. Пределом обнаружения $C_{обн}$ называется минимальная концентрация элемента, которую можно определить с заданной статистической достоверностью.

Обычно пользуются «критерием два сигма», т. е. пределом обнаружения считают концентрацию элемента, при определении которой аналитический сигнал равен удвоенному значению стандартного отклонения (S) флуктуации фона. Двухсигмовый критерий обеспечивает статистическую достоверность обнаружения 0,95. На практике предел обнаружения устанавливают многократным (не менее 20) измерением абсорбционного сигнала нулевого раствора.

При определении очень низких концентраций предел обнаружения должен быть как можно более низким, для чего требуется тщательная оптимизация условий и, прежде всего, уменьшение уровня шумов. При несоблюдении последнего условия определение более низких концентраций становится невозможным, потому что при неблагоприятном соотношении сигнал / шум соответствующий сигнал неотличим от флуктуации фона (рис. 22).



Рис. 22. Атомно-абсорбционный сигнал: *а* – хорошее соотношение сигнал / шум; *б* – плохое соотношение сигнал / шум; *в* – сигнал и фон на пределе обнаружения

Пределы обнаружения в атомно-абсорбционной спектроскопии зависят от способа атомизации и природы определяемого элемента и могут изменяться в широких пределах (в основном от 10^{-4} до 10^{-6} %).

Важные способы снижения предела обнаружения:

- 1) общая оптимизация соотношения сигнал / шум (в особенности для атомизатора);
- 2) использование максимальной яркости свечения источника без самообращения соответствующих линий;
- 3) использование источников повышенной яркости;
- 4) максимально возможная ширина щели (но не приводящая к перекрытию другими близкими линиями);
- 5) минимизация НП и его флуктуации;
- 6) усреднение сигнала и умеренное подавление шумов.

Сходимость

Сходимость аналитического метода определяется случайными погрешностями анализа, возникающими на всех стадиях аналитического процесса, т. е. как при предварительной подготовке пробы, так и при атомно-абсорбционных измерениях. Аналитический сигнал подвержен кратковременным флуктуациям (шумы) и более медленным, но заметным колебаниям (временной дрейф). Поэтому результаты повторных измерений отличаются друг от друга в известных пределах.

Статистическая обработка единичных определений A позволяет получить среднее значение $A = \sum \frac{A_i}{n}$ стандартное отклонение $S = \sqrt{\frac{(A-A_i)^2}{(n-1)}}$, где n - число определений; $i = 1 \dots n$.

Сходимость характеризуется абсолютным стандартным отклонением S или коэффициентом вариации (относительным стандартным отклонением), выраженным в относительных процентах:

$$S_{отн} = \frac{S}{A} \cdot 100 \%$$

Суммарная сходимость атомно-абсорбционного измерения согласно закону сложения ошибок может быть представлена следующей формулой:

$$S = \sqrt{S_u^2 + S_a^2 + S_s^2},$$

где S_u , S_a и S_s - стандартные отклонения флуктуации источника, атомизатора и электронного регистрирующего устройства соответственно. Флуктуации источника S_u зависят от конструкции и питающего тока лампы. Так, лампы с полым катодом из легколетучих элементов (мышьяк, висмут, селен, теллур, олово) работают менее стабильно. Единственный параметр, которым аналитик может управлять, это сила тока лампы. С одной стороны, при более высоком токе сходимость улучшается (в особенности

для легколетучих элементов и элементов, соединения которых легко атомизируются - серебра, кадмия, меди, цинка и щелочных металлов), но с другой - уменьшается время жизни лампы, несколько снижается чувствительность и ограничивается линейная часть калибровочной кривой.

Для шумов источника характерно, что флуктуации сигнала сильнее при распылении пламени нулевого раствора и слабее при введении раствора, содержащего определяемый элемент (см. рис. 23).

Для однолучевого спектрометра шум и дрейф светового потока после прогрева лампы в течение 15-30 мин значительно уменьшаются. Для двухлучевых приборов шум источника $S_{и}$ вообще большой роли не играет.

Шум, связанный с нестабильностью электронной схемы $S_{э}$, как правило, низок. Наиболее существенный вклад вносит фотонный шум фотоумножителя, пропорциональный квадратному корню из интенсивности светового потока (как от источника, так и от атомизатора). Поэтому шум фоновой эмиссии фотоумножителя становится значительным при определении элементов с сильным излучением в пламени (барий, кальций, цезий, калий, литий, натрий, рубидий) или элементов, чьи линии расположены в области спектра со значительной собственной эмиссией пламени, или радикалов, образующихся при пиролизе макрокомпонентов.

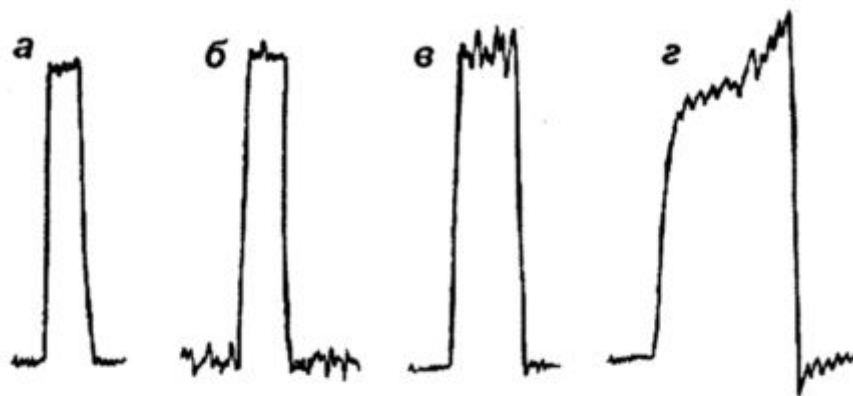


Рис. 23. а – нормальный сигнал; б – сигнал при значительном шуме источника; в – сигнал при значительном шуме атомизатора; г – сигнал при нестабильной работе распылителя

Суммарный шум, создаваемый источником и электронным регистрирующим устройством, можно оценить при выключенном пламени. Чаще всего справедливо неравенство

$$S = \sqrt{S_{и}^2 + S_{э}^2} < S_a,$$

т. е. основным источником шумов является атомизатор.

Флуктуации собственного поглощения пропорциональны величине абсорбции пламени и могут быть снижены применением более окислительного пламени, выбором оптимальной рабочей высоты пламени, подходящего растворителя и уменьшением концентрации в растворе основных компонентов пробы. Стабильность атомизации зависит от конструкции горелки, режима горения (наиболее стабильное горение наблюдается у стехиометрического пламени), стабильности работы системы распылитель - горелка и процессов атомизации определяемого элемента. При прочих равных условиях «трудноатомизируемые» элементы более чувствительны к флуктуациям пламени и определяются с худшей сходимостью.

В целом относительное стандартное отклонение, характеризующее сходимость измерений, составляет 0,005-0,05 для пламенного и 0,02-0,1 для электротермического способов атомизации.

Правильность

Правильность аналитического метода характеризуется отклонением среднего результата большого числа определений от истинного (надежно установленного) содержания элемента в пробе, т. е. она тем выше, чем меньше систематическая погрешность метода. Причинами систематических ошибок, специфических для атомноабсорбционного анализа, являются:

- 1) временной дрейф нулевой линии (особенно для однолучевых спектрометров);
- 2) временной дрейф чувствительности;
- 3) неправильный способ вскрытия или перевода пробы в раствор;
- 4) влияния, вызванные различием валового состава и физических свойств растворов проб и стандартных растворов.

Для исключения первых двух видов влияний необходимо использовать рациональную методику измерений: предварительно прогревать источники света, проводить всю серию измерений за возможно короткий промежуток времени, контролировать положение нулевой линии и т. п. Об устранении матричных влияний говорилось подробно в предыдущих разделах.

Для контроля правильности при разработке АА методик анализа используют следующие приемы:

- 1) анализ стандартных образцов;
- 2) сопоставление результатов анализа одной пробы разрабатываемым и альтернативным методом;
- 3) использование метода добавок;
- 4) использование способа варьирования навесок.

Диапазон определяемых содержаний

Диапазон определяемых содержаний в ААС лимитируется величиной аналитического сигнала A (атомного поглощения или оптической плотности), который можно измерить с необходимой точностью. Этот диапазон значений составляет обычно не больше 0,6-1,2 отн. ед. Соответственно, диапазон содержаний определяемых элементов не превышает 1-2 порядков величины. Ограничение снизу обусловлено способом измерения аналитического сигнала: по разности интенсивностей падающего и прошедшего излучений. Для малых A эта разность мала и погрешность соответственно велика.

В области высоких значений A погрешности измерений вызваны, главным образом, существенными отклонениями от основного закона светопоглощения: недостаточная монохроматичность излучения источника, влияние рассеянного света, неоднородность поглощающего слоя и проч. Градуировочные графики в этой области имеют тенденцию к искривлению в сторону оси концентраций.

При использовании компьютерной техники возможно применение различных способов линеаризации градуировочных кривых. Тем не менее, малый линейный диапазон является одним из ограничений метода ААС.

10. Общая схема аналитического процесса при атомно-абсорбционном анализе

Атомно-абсорбционный метод анализа наиболее разработан для определения элементного состава жидких проб. Исходя из этого для реализации аналитического процесса выполняют следующие этапы.

1. Проводят представительный пробоотбор.

От твердой пробы отбирают определенную точную навеску и растворяют ее в подходящих растворителях с целью разрушения структуры вещества и полного (100 %) перевода определяемого элемента в раствор. В качестве растворителей применяют воду, минеральные кислоты и их смеси, органические растворители и т. д. Выбор реактивов должен учитывать требования последующих этапов анализа, в частности, устойчивость анализируемых растворов при хранении, минимум помех на стадии испарения и атомизации, низкий сигнал холостой пробы и др.

2. Подготавливают рабочий раствор для анализа, ориентируясь на концентрацию матрицы пробы (с целью уменьшения матричных влияний) и концентрацию определяемого элемента (с целью соответствия диапазону определяемых концентраций). От жидкой пробы отбирают определенную аликвоту и подготавливают рабочий раствор по тем же принципам.

3. Используя головные стандартные образцы или образцы сравнения, готовят серию градуировочных растворов, охватывающих необходимый для определяемого элемента диапазон градуировочного графика. При определении оптимальной рабочей области измерений хорошим ориентиром могут служить данные о характеристических концентрациях $C_{хар}$ элементов - это концентрации элементов в растворе, соответствующие оптической плотности $A = 0,0044$ (или атомному поглощению 1 %, пропусканию 99 %).

Обычно нижняя граница измерений должна быть, по крайней мере, на порядок выше значения $C_{хар}$.

4. Подготавливают к работе атомно-абсорбционный спектрометр для регистрации сигнала в оптимальных условиях абсорбции изучаемого элемента. При выборе условий АА анализа основными критериями являются минимум влияний и максимум соотношения сигнал / шум. Оптимизации подлежат, прежде всего, ток лампы, рабочая высота пламени, соотношение горючее - окислитель, ширина щели, демпфирование и усреднение сигнала. Реже приходится подбирать другую аналитическую линию, менять скорость поступления раствора, переходить на трехщелевую горелку, использовать дополнительный окислитель, уменьшать диаметр светового пучка и т. д. Общие рекомендации возможны лишь относительно каждого влияющего фактора в отдельности; единой оптимизации условий достигают экспериментально, и иногда она - результат компромиссного решения.

5. Вводят анализируемый раствор в атомизатор, создают поглощающий слой атомного пара и производят измерение аналитического сигнала:

- раствор вводят в атомизатор, в котором растворитель испаряется, сухой остаток разлагается и превращается в атомный пар;
- через слой атомного пара пропускают свет от селективного источника света, излучающего узкую характеристическую резонансную линию определяемого элемента;
- из светового потока, прошедшего через поглощающий слой, выделяют участок спектра, соответствующий резонансной линии поглощения;
- оценивают аналитический сигнал - абсорбцию.

6. Используя растворы сравнения, получают градуировочную зависимость (графическую или формульную).

7. Определяют концентрацию изучаемого элемента в пробе.

8. Оценивают правильность результатов анализа путем сопоставления результатов анализа стандартных образцов состава с данными их аттестации.

КНИГИ ПО ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

- М.Отто Современные методы аналитической химии, пер. с немецкого, том.1, М., Техносфера, 2003.

- Основы аналитической химии, в 2 кн. Кн.2 Методы химического анализа Ю.А.Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. /Под ред. Ю.А. Золотова 3-е изд., перераб. и доп.- М., Высшая шк., 2004 – 503 с. ил (*Серия «Классический университетский учебник»*).

КНИГИ ПО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

- Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Севастополь: Вебер, 2003. 327 с.

- Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982, 224 с.

- Ермаченко Л.А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях/ Под ред. Подуновой Л.Г. Изд-во «Чувашия», 1997. 207 с.

- Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью: Методическое пособие для практического использования в санитарно-гигиенических исследованиях/ Под ред. Л.Г. Подуновой. М.: ПАИМС, 1999. 220 с.

- Канаев Н.А., Трофимов Н.В. Атомно-абсорбционные и пламенно-фотометрические анализы сплавов. М.: Металлургия, 1983. 160 с.

- Кацков Д.А., Орлов Н.А. Атомно-абсорбционный анализ геологических образцов. Электротермическая атомизация. Апатиты: АН СССР, 1990. 105 с.

- Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, 448 с.

- Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 392 с.

- Обухов А.И., Плеханова И.О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. М.:Изд-во МГУ, 1991. 184 с.

- Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.:Мир, 1976. 358 с.

- Пупышев А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа: Курс лекций. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. 442 с.

- Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука, 1986. 201 с.

- Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л.: Химия, 1971. 269 с.

- Хавезов и, Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. 144 с.

Учебное издание

ЧЕГРИНЦЕВ Сергей Николаевич

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ


Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса,
обучающихся по направлению 240501
«Химическая технология материалов современной энергетики»

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати 00.00.2014. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический
университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета
сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO
9001:2008

ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru