

Атомно-эмиссионная спектроскопия

Это самый популярный многоэлементный метод анализа. Метод основан на термическом возбуждении свободных атомов или ионов и регистрации оптического спектра их испускания. *Атомизация* и *возбуждение* атомов происходят в атомизаторе одновременно. В таблице 1 приведены примеры источников атомизации и возбуждения, используемых в АЭС.

Таблица 1. Основные типы атомизаторов

Тип источника атомизации	T, °C	Состояние пробы	Пределы обнаружения, c_{\min} , %
Пламя	1500 - 3000	раствор	$10^{-7} - 10^{-2}$
Электрическая дуга	3000 - 7000	твердая	$10^{-4} - 10^{-2}$
Электрическая искра	> 10000	твердая	$10^{-3} - 10^{-1}$
ИСП	6000 - 10000	раствор	$10^{-8} - 10^{-2}$

Первый источник - *пламя* - обеспечивают нагрев, достаточный для диссоциации большинства типов молекул на свободные атомы. Главными исключениями являются огнеупорные карбиды и окислы, которые могут существовать в виде молекул при температурах выше 3000-4000 К. Поскольку большинство свободных атомов в типичных пламенах находятся в основном состоянии, то предпочтительным методом обнаружения исследуемых элементов является абсорбционная спектроскопия. Исключениями являются элементы с самым низким по энергии состоянием возбуждения - литий, натрий и калий. Фактически, метод эмиссионной фотометрии пламени в основном используется для детектирования щелочных металлов.

В этом методе анализируемую пробу в виде раствора с помощью форсунки распыляют в окислительную, наиболее высокотемпературную зону пламени. Контроль за температурой и составом зоны пламени осуществляется изменением относительного напуска горючего газа и окислителя. Температура пламени зависит от состава горючей смеси и изменяется от ~1700 К (природный газ – воздух) до ~3200 К (ацетилен - оксид азота).

При таких температурах возможен анализ элементов, характеризующихся относительно небольшими величинами энергий перехода из основного в возбужденное состояние. К числу таких элементов относятся щелочные металлы, щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba), железо, никель. Для этих элементов метод эмиссионной фотометрии пламени является одним из самых чувствительных. Достижимый предел обнаружения $C_{\min} \sim 10^{-7}$ масс.%. В частности, автоматизированные пламенные фотометры используются для одновременного определения содержания ионов Na^+ и K^+ в плазме крови и других биологических жидкостях. Метод имеет высокую стабильность и достаточно хорошую воспроизводимость результатов измерений.

На рис. 8.5 схематично представлен один из вариантов автоматического трехканального пламенного фотометра для определения Na^+ и K^+ в сыворотке крови, используемых в клинических лабораторных испытаниях. Этот прибор включает три независимых фотометра: два из них - для независимого определения Na^+ и K^+ и один - для определения Li^+ , который является так называемым внутренним стандартом для данной аналитической процедуры. Каждый фотометр имеет свой интерференционный фильтр, пропускающий эмиссионную линию только одного из элементов: $\lambda [\text{K}] = 766$ нм, $\lambda [\text{Li}] = 671$ нм и $\lambda [\text{Na}] = 589$ нм.

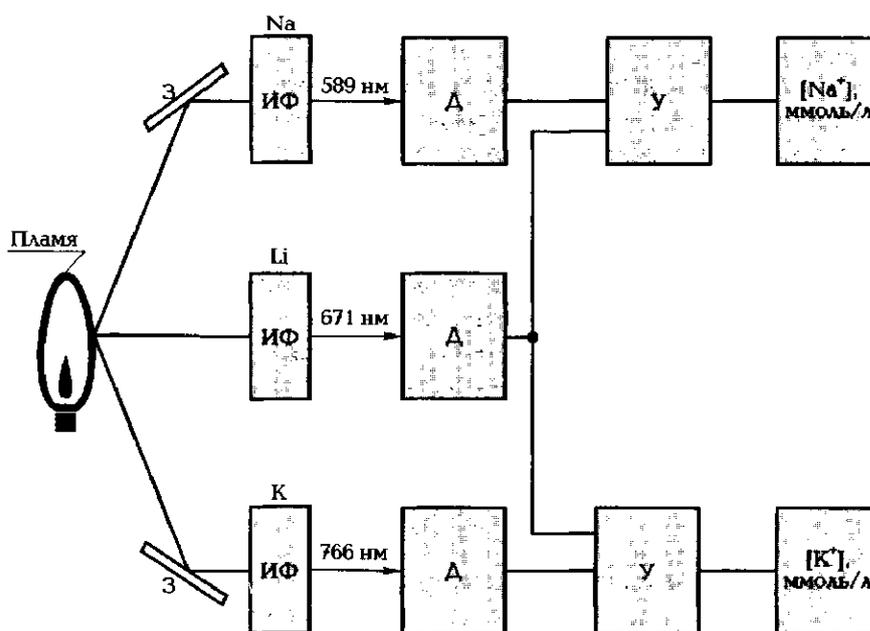


Рис. 8.5. Схема пламенного атомно-эмиссионного фотометра для определения натрия и калия в плазме крови:
 З — зеркала; ИФ — интерференционные фильтры; Д — детекторы определения натрия, лития (внутренний стандарт), калия; У — усилители разностного сигнала

Строго определенное количество лития добавляется в каждый из стандартных образцов и в анализируемую пробу, что позволяет получить отсчетный сигнал внутреннего стандарта. Каждая из амплитуд сигналов, поступающих от датчиков фотометров Na и K, затем делится на амплитуду сигнала, поступающего от датчика фотометра Li. Эта схема улучшает точность анализа, поскольку интенсивности эмиссии линий для всех трех элементов одинаковым образом подвержены влиянию экспериментальных условий, таких как температура пламени, скорость подачи топлива, фон постороннего излучения. Эта методика работает только в том случае, если в образце отсутствует Li (за исключением того количества, которое было введено как внутренний стандарт). Эти приборы обычно автоматизированы, что позволяет проводить около 100 одновременных определений Na и K в течение часа. Применение внутреннего стандарта позволяет иметь очень высокую точность и воспроизводимость результатов.

Электрическая дуга и искровой промежуток создаются приложением токов или потенциалов к электродам в атмосфере инертных газов и дают более высокие температуры, чем обычные пламенные системы. В АЭС используют дуговые разряды постоянного и переменного тока. Дуговой атомизатор представляет собой пару электродов (угольных), между которыми пропускают электрический разряд. Нижний электрод имеет углубление, в которое помещают пробу. Если анализируемый образец – металл, то он непосредственно служит нижним электродом.



Об одном из первых применений искры в химическом анализе сообщалось в 1776 году Алессандро Вольта. Вольта открыл способ получения статического электрического заряда достаточно сильного для получения искры. Он был очарован разноцветными искрами, получаемыми при разрядах в различных веществах. В итоге, он был в состоянии идентифицировать определенные газы по цветам, эмитируемым при пропускании в них искры.

Электрическая дуга и искровой промежуток используются для анализа твердых образцов, содержащих элементы, электронное возбуждение которых достигается при больших температурах. Энергетические параметры дуги относительно менее стабильны, чем пламени, поэтому данная методика дает предел обнаружения на один-два порядка выше, чем *эмиссионная фотометрия пламени*: $C_{\min} \sim 10^{-4} - 10^{-2}$ масс.%. Искровой разряд существенно стабильнее дугового, поэтому воспроизводимость результатов выше.

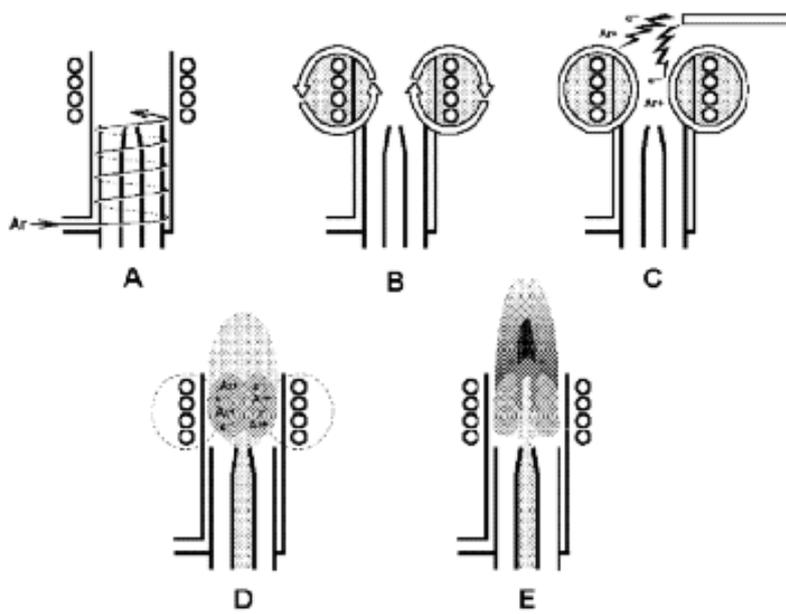
Совсем недавно для АЭС в качестве источников атомизации/возбуждения стали использоваться другие типы разрядов, а именно, плазмы. Строго говоря, *плазма* - это форма материи, содержащая кроме нейтральных атомов, радикалов и молекул заметную долю (>1%) электронов и положительных ионов. Два характерных свойства плазмы - это способность проводить электричество и испытывать действие магнитного поля.

Индуктивно связанная плазма. Используемые в АЭС плазмы являются ионизированными газами с высокой энергией. Плазменные разряды значительно горячее пламен и печей. Современным достижением среди плазменных источников является аргоновая индуктивно связанная плазма

(ИСП). В настоящее время используются и другие плазмы - плазма постоянного тока (ППТ) и микроволновая плазма (МВП).

Стэнли Гринфилд (Бирмингем, Англия) первый опубликовал (1964) работу об использовании ИСП для элементного анализа в АЭС. Плазменный источник много проще в работе по сравнению с обычными дуговыми и искровыми методами. Особыми преимуществами является отсутствие электродов, что освобождает от загрязнения, и чрезвычайно низкий фон. ИСП, разогретая до 6000 - 10000 К, является идеальным атомизатором и ионизатором, обеспечивающим линейную пропорциональность между концентрацией определяемого элемента и аналитическим сигналом. Газ аргон пропускается через горелку, состоящую из трех concentрических трубок, выполненных из кварца или другого подходящего материала. Медная катушка, называемая катушкой индуктора, окружает верхний конец горелки и соединяется с генератором радиочастоты (РЧ).

В большинстве ИСП приборов эта частота составляет 27 или 40 мегагерц (МГц). Такое РЧ колебание тока в катушке вызывает появление в верхней зоне горелки РЧ электрического и магнитного полей. При прохождении через горелку аргона пропускается искра, срывающая с атомов аргона несколько электронов. Эти электроны захватываются магнитным полем и ускоряются. Увеличение энергии электронов таким использованием катушки называется *индуктивным связыванием*. Эти электроны высокой энергии сталкиваются затем с другими атомами аргона, срывая дополнительные электроны. Эта ударная ионизация газа аргона продолжается в виде цепной реакции, превращая газ в плазму, состоящую из атомов аргона, электронов и ионов аргона.



- А - пропускание газа аргона через горелку
- В - приложение к катушке энергии РЧ
- С - образование искрой в аргоне нескольких электронов
- Д - свободные электроны ускоряются РЧ полем, с дальнейшей ионизацией и образованием плазмы
- Е - поток распылителя, несущий аэрозоль с пробой, пробивает отверстие в плазме.

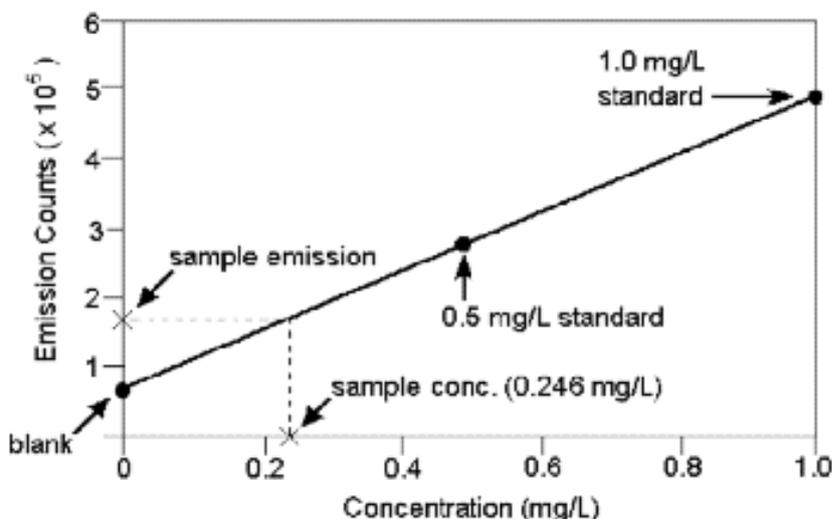
Анализируемое вещество подается в атоизатор вместе с потоком аргона по центральной трубке. Проба вещества может вводиться в виде аэрозоля, пара или тонко измельченного порошка. Возможность введения образца через область индукции в центр плазмы дает ИСП много уникальных аналитических возможностей. Пробы, как правило, первоначально в виде жидкости, для ввода в ИСП распыляются в виде *аэрозоля* - мельчайшего тумана из капелек образца. Этот аэрозоль затем переносится в центр плазмы внутренним потоком аргона.

Первая функция высокотемпературной плазмы состоит в удалении (или *десольватации*) растворителя из аэрозолей, с оставлением образца обычно в виде микроскопических частиц соли. На последующих стадиях эти частицы разлагаются на молекулы (*испарение*), затем на атомы (*атомизация*). Эти процессы, являются теми же процессами, которые имеют место в пламенах. Однако важным преимуществом ИСП над пламенами и печами состоит в высокой температуре внутри плазмы. В то время, как верхний предел температур пламен и печей находится в районе 3300 К, температура газа в центре ИСП составляет около 6800 К.

Другим преимуществом ИСП является ввод аэрозоля через центр ИСП и вследствие этого окружение их высокотемпературной плазмой сравнительно продолжительное время - приблизительно 2 миллисекунды. Именно такое продолжительное нахождение аналита в центре плазмы обуславливает малые помехи матрицы.

Получение *качественной информации*. Для того чтобы убедиться, что наблюдаемая эмиссия принадлежит искомому элементу, исследуются, по крайней мере, три спектральные линии элемента.

Получение *количественной информации* может быть реализовано с использованием графиков зависимости интенсивности эмиссии от концентрации, называемых *кривыми градуировки*. В ИСП вводятся растворы с известными концентрациями искомого элемента, называемые *стандартными растворами*, и измеряется интенсивность характеристической эмиссии для каждого элемента.



По этим интенсивностям затем строятся графики зависимости их от концентраций стандартов с построением для каждого элемента градуировочной кривой. После измерения интенсивности аналита по градуировочной кривой этого элемента находится соответствующая этой интенсивности концентрация.

Условия возбуждения в этом методе отличаются высокой стабильностью. Пределы обнаружения $10^{-4} - 10^{-6}$ масс.%. Современные приборы АЭС-ИСП позволяют одновременно определять до 30 элементов, при этом линейное соотношение между интенсивностью аналитического сигнала и концентрацией определяемого элемента сохраняется при изменении концентрации на несколько порядков.

Индуктивно-связанная плазма - масс-спектрометрия - один из разработанных в последнее время методов следового элементного анализа. В методе ИСП-МС образуемые ионы аналита посылаются в масс-спектрометр,

где они разделяются согласно их отношениям - масса/заряд (m/e). Метод имеет высокую чувствительность и низкие пределы обнаружения в сочетании с возможностью многоэлементного анализа.

АЭС - самый распространённый экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля промышленного производства, поисках и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т.д. Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа, являются возможности бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

Процесс атомно-эмиссионного спектрального анализа состоит из следующих основных звеньев:

1. Пробоподготовка (подготовка образца);
2. Испарение анализируемой пробы (если она не газообразная);
3. Диссоциация – атомизация;
4. Возбуждение излучения атомов и ионов элементов пробы;
5. Разложение возбужденного излучения в спектр;
6. Регистрация спектра;
7. Идентификация спектральных линий — с целью установления элементного состава пробы (качественный анализ);
8. Измерение интенсивности аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественному определению;
9. Нахождение количественного содержания элементов с помощью установленных предварительно градуировочных зависимостей.