

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционный метод основан на измерении поглощения света определенной длины волны *невозбужденными свободными атомами*. Следовательно, в ААС, как и в АЭС, необходима предварительная атомизация пробы. Величина оптической плотности атомного пара (A) в соответствии с основным законом светопоглощения пропорциональна концентрации поглощающих частиц ($c_{ат}$) – атомов определяемого элемента в атомизаторе: $A = k_{ат}lc_{ат}$, где $k_{ат}$ – коэффициент поглощения света свободными атомами; l – длина оптического пути. Как и в АЭС, коэффициент пропорциональности k является сугубо эмпирической величиной, которая зависит от условий анализа и находится опытным путем (градуировка).

Атомизаторы и источники излучения. В ААС роль атомизатора состоит только в переводе пробы в атомарное состояние, при этом рабочий диапазон температур - 800 - 3000°C. Основные типы источников атомизации, применяемые в ААС – это пламена и электротермические атомизаторы.

Пламенные атомизаторы. При пламенном способе атомизации раствор пробы распыляют в пламя в виде мелких капель. Устройство атомизатора этого типа на основе щелевой горелки, дающей ламинарное пламя (рис. 4).

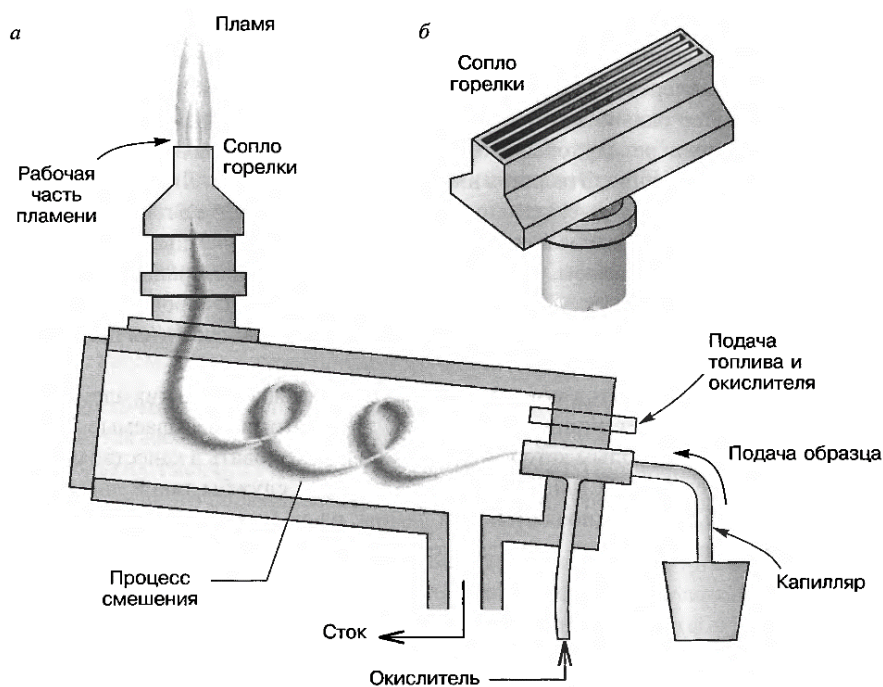


Рис. 4. Схема атомизатора для пламенной ААС на основе щелевой горелки

Продольная длина пламени составляет 5-10 см, тем самым обеспечивается большая длина оптического пути, что приводит к увеличению аналитического сигнала. Горючая смесь для поддержания пламени состоит из *горючего газа* и *газа-окислителя*. Окислитель может одновременно служить распыляющим газом или подаваться в горелку отдельно (вспомогательный газ). В таблице 1 приведены составы горючих смесей, применяемые в пламенной ААС.

Таблица 1. Температуры горения распространенных видов пламени

Состав	T _{макс.} , °C	Состав	T _{макс.} , °C
Водород-кислород	2677	Ацетилен-воздух	2250
Водород-воздух	2045	Ацетилен-кислород	3060
Пропан-воздух	1725	Ацетилен-N ₂ O	2955
Пропан-кислород	2900	Водород-аргон-воздух	1577

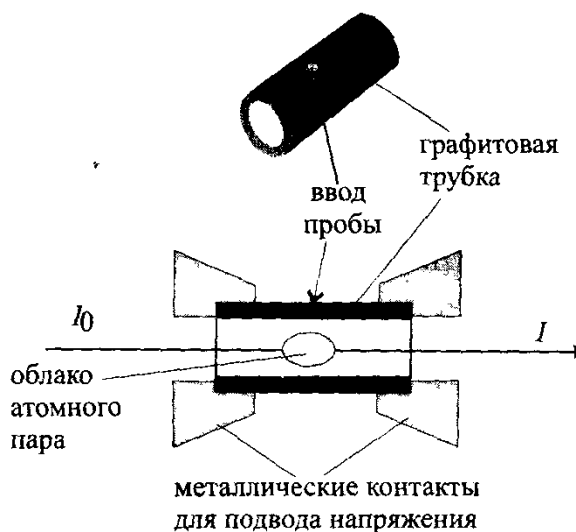
Для определения большинства элементов достаточно температур, даваемых смесью ацетилен-воздух. Однако в некоторых случаях для обеспечения лучших результатов определения используют более холодное аргоново-водородно-воздушное пламя. Оно используется для определения таких элементов, как мышьяк (193.5 нм) и селен (197.0 нм), которые выделяют из растворов образцов в виде летучих гидридов (AsH₃, H₂Se) и в таком виде подают в пламя горелки.

Важнейшее достоинство пламенных атомизаторов является высокая стабильность режима работы, но при этом имеется существенный недостаток в низкой эффективности атомизации, связанная с тем, что проба подается в атомизатор в виде раствора с большой скоростью, который находится в условиях высокой температуры весьма малое время.

Электротермическая атомизация (ЭТА) в ААС. Этот способ атомизации состоит в использовании графитовых трубок, нагреваемых электрическим током. Их часто называют *графитовыми кюветами*. На рис. 5 показано устройство такой графитовой кюветы. Длина трубки составляет обычно от 3 до 5 см, внутренний диаметр - около 1 см. В верхней части

трубки имеется небольшое отверстие для ввода пробы. Жидкие пробы вводят микрошприцем, возможен анализ и твердых проб.

Раствор пробы (порядка 10 мкл) вводят в кювету и нагревают ее по специальной температурной программе, подводя напряжение через металлические контакты. Таким способом можно достичь температур порядка 3000 К. Для предотвращения быстрого выгорания графита атомизатор помещают в атмосферу



инертного газа, обычно используют аргон высокой чистоты.

ЭТА имеет много преимуществ перед пламенной атомизацией. Главное из них – значительное повышение чувствительности определения вследствие увеличения эффективности атомизации. Оно связано, во-первых, с тем, что проба находится в атомизаторе продолжительное время, а, во-вторых, с восстановительными свойствами материала атомизатора – графита, облегчающими диссоциацию устойчивых оксидов многих элементов.

При использовании ЭТА резко сокращается объем пробы, необходимый для анализа (для пламенной атомизации это несколько миллилитров, а для ЭТА – одна капля раствора, 5 - 50 мкл). Можно вести измерения в вакуумной УФ-области (ниже 186 нм), в которой находятся интенсивные линии поглощения ряда неметаллов (фосфор, мышьяк). При пламенной атомизации это невозможно из-за интенсивного светопоглощения атмосферного кислорода в этой области спектра. Наконец, в случае ЭТА можно непрерывно изменять температуру атомизатора в пределах 20 – 2700°C, меняя лишь силу тока нагрева. При использовании ЭТА существует принципиальная возможность (при проведении соответствующей градуировки) непосредственного анализа твердых образцов (например, биологических тканей или частиц минералов).

Электротермический способ атомизации требует наличия специальных устройств для очень быстрого нагрева печи, применения защитного инертного газа, а графитовые кюветы должны быть изготовлены из сверхчистого графита. Поэтому ЭТА более дорогостоящий способ, чем пламенный.

Источники излучения. В ААС, в отличие от АЭС, необходимо наличие в приборе источников внешнего излучения. Главное требование, предъявляемое к ним, - высокая степень *монохроматичности* излучения, обусловленная узкополосной структурой атомных спектров поглощения (ширина линий порядка $10^{-3} - 10^{-2}$ нм). В ААС в качестве источников излучения наибольшее распространение получили разрядные лампы – *лампы с полым катодом* и *безэлектродные разрядные лампы*. Они являются источниками линейчатых спектров.

Лампа с полым катодом (ЛПК) представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом (аргоном или неоном) под низким давлением, внутри которого находятся два электрода – катод и анод (рис. 6). Катод имеет форму чаши, изготавливается из определяемого элемента или его сплава. При подаче напряжения на электроды возникает тлеющий разряд с образованием положительных ионов газа-наполнителя.

Последние бомбардируют катод, выбивая атомы металла в газовую фазу. Там эти атомы возбуждаются и испускают излучение, характерное для свободных атомов соответствующего элемента.

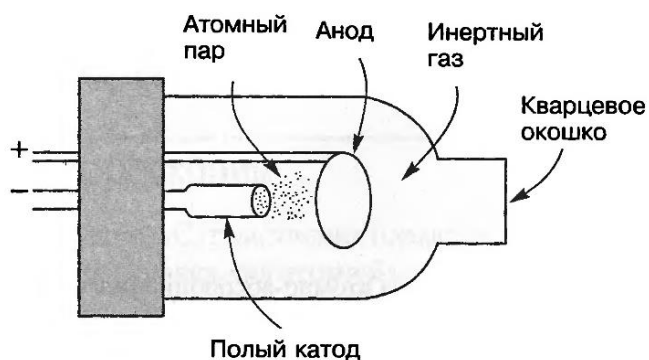


Рис. 6. Устройство лампы с полым катодом

Таким образом, спектр излучения лампы с полым катодом – это атомный спектр материала катода (плюс линии, испускаемые возбужденными ионами газа-наполнителя). Из него с помощью обычного дифракционного

монохроматора можно выделить одну (обычно наиболее интенсивную) линию и использовать ее для атомно-абсорбционного определения соответствующего элемента.

Из некоторых материалов - As, Sb, Se, Te - трудно изготовить полый катод. Кроме того, излучение, даваемое этими неметаллами, часто находится в коротковолновой области. Для его возбуждения требуется значительная энергия, а его интенсивность низка. В подобных случаях вместо ламп с полым катодом применяют *безэлектродные разрядные лампы*. Внутри такой лампы находится небольшое (1-2 мг) количество соответствующего элемента, который во время работы лампы под действием высокочастотного электрического разряда переходит в парообразное состояние. Как и для ЛПК, корпус безэлектродной разрядной лампы сделан из кварца, а внутреннее пространство заполнено инертным газом при пониженном давлении (200-800 Па). Безэлектродные разрядные лампы изготовляют главным образом для определения неметаллов (As, Se, Te, P) и летучих металлов (Hg, Rb, Cs).

Серьезным недостатком разрядных ламп, является их «узкая специализация»: каждая лампа пригодна для определения только одного элемента. Существуют и многоэлементные лампы, в которых катод изготовлен из смеси (сплава) нескольких элементов, но у них эксплуатационные характеристики, как правило, хуже, чем у одноэлементных.

Метрологические характеристики метода ААС

Количественный анализ. Метод ААС – один из наиболее чувствительных и удобных методов массовых *одноэлементных* определений большинства металлов. Для количественного анализа методом ААС применяют методы внешних стандартов (градуировочного графика) и добавок. Количественные определения методом ААС проводят по следующей схеме:

1. Растворение пробы и введение растворов в виде аэрозоля в пламя горелки или испарение в графитовом анализаторе для получения атомарного пара.

2. Облучение атомарного пара источником света.

3. Разложение света, прошедшего через атомарный слой и выделение линии поглощения.

4. Оценка оптической плотности поглощения света стандартных и анализируемых растворов.

5. Построение градуировочного графика и расчет концентрации определяемого компонента.

Чувствительность. Пределы обнаружения в ААС для большинства элементов составляют $10^{-6} - 10^{-4}$ в пламенном и $10^{-9} - 10^{-7}$ % масс в электротермическом атомизаторах. Таким образом, ААС в целом чувствительнее, чем АЭС. Это связано с тем, что в ААС аналитический сигнал формируют атомы, находящиеся в основном состоянии, т.е. основная доля атомов определяемого элемента, а в АЭС – атомы в возбужденном состоянии, доля которых весьма мала. Погрешность определений составляет примерно 5%.

Селективность в ААС часто бывает выше, чем в АЭС. Это объясняется тем, что в ААС число линий в спектре невелико и наложения спектральных линий практически не происходит.

Метод ААС имеет ряд ограничений. Существенным недостатком метода является *невозможность* одновременного определения нескольких элементов (многоэлементный анализ), поскольку для каждого элемента нужен свой источник излучения. По этой же причине метод ААС *непригоден* для качественного анализа.

Методы ААС широко используются в анализе технических и природных объектов, особенно там, где необходимо определять небольшие содержания элементов. Например, в золоте определяют серебро, свинец, медь и цинк при содержании 10^{-4} %. Разработаны методики определения более 70 элементов.

Успешно применяются методики ААС для определения элементов в почвах, удобрениях, растениях при содержании порядка 10^{-5} %. ААС используется также в клинических и различных биологических анализах (кровь, сыворотка и т.д.).