

Атомно-абсорбционная спектрометрия

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) – распространенный метод количественного элементного анализа. Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) основана на поглощении излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами в газообразном состоянии. Поэтому важнейшей предпосылкой АА определений является перевод определяемого вещества в атомный пар.

В настоящее время АА метод анализа позволяет определять около 70 элементов Периодической таблицы, как металлов, так и неметаллов. Для большинства определяемых элементов возможно достижение 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.

К достоинствам АА метода, наряду с вышеперечисленными, следует отнести его универсальность в отношении самых разнообразных объектов анализа, а также возможность применения его как для определения следов, так и надежного и точного определения основных компонентов в образцах сложного состава.

История. Впервые спектральные линии поглощения атомов были обнаружены при изучении спектра Солнца в начале XIX века английским врачом и химиком Уильямом Волластоном, а затем и немецким физиком Иосифом Фраунгофером. Связь между видами спектров атомного поглощения и испускания и химическим составом нагретого газа была установлена немецкими учёными Робертом Бунзеном и Густавом Кирхгофом в 1859—1861 годах. С того времени спектры испускания (эмиссии) атомов стали широко применять в качественном и количественном определении элементов в пробах разного состава и агрегатного состояния.

Спектры поглощения (абсорбции) атомов в аналитических целях стали применять с 1930—1940-х годов для идентификации некоторых элементов в атмосферах звёзд, а также для определения содержания ртути в различных пробах и атмосфере помещений, однако они не были широко распространены в связи с тем, что отсутствовала удобная и высокочувствительная схема измерения.

В 1955 году британско-австралийский физик Алан Уолш предложил простой и легко осуществимый на практике способ количественного определения содержания элементов в растворах, распыляемых в пламени ацетилен—воздух, по поглощению излучения атомных линий от специальных селективных ламп. Этот способ, лежащий в основе аналитического метода атомно-абсорбционной спектрометрии, предопределил развитие метода в дальнейшем.

В [1962](#) году основанная Уолшем фирма Techtron выпустила первый в мире серийный атомно-абсорбционный спектрометр АА-2. В качестве атомизатора вначале служило пламя, однако в 1960-х годах Борис Львов и Ганс Массман предложили использовать графитовую печь, которые для ААС впоследствии стали производить в промышленности.

Теоретическое обоснование. 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 путем 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 уровни (рис. 1) с энергией E_i

$$E_0 + E = E_i$$

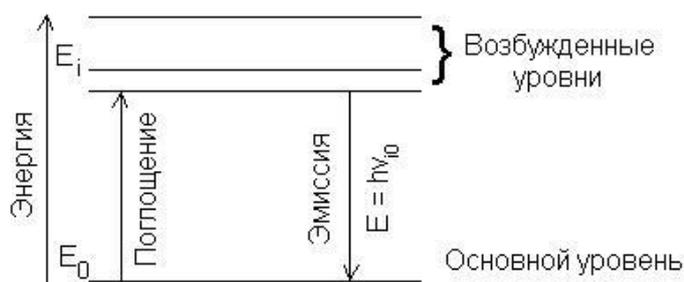


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней атома, показывающая переходы внешнего электрона при поглощении энергии (возбуждение – \uparrow) и освобождении от поглощенной энергии (эмиссия и др. – \downarrow)

Возбужденное состояние атомов является неустойчивым, и электроны через весьма короткий промежуток времени $t = 10^{-8}$ с 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):

$$Me^0 + hv_{i0} = Me^*$$

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

При поглощении атомом кванта света hv_{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

$$E_0 + hv_{i0} = E_i$$

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

Степень поглощения (абсорбции) света атомами данного сорта определяется коэффициентом поглощения k_ν , учитывающим концентрацию поглощающих атомов, свойства атома и его спектральной линии, а также физические условия поглощения света

Спектральные линии, соответствующие абсорбционным переходам с основных уровней и излучательным переходам на основной уровень, называются резонансными линиями.

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

Как во всех методах, основанных на селективном поглощении анализируемым веществом электромагнитного излучения, в ААС действует закон Бугера – Ламберта – Бэра (БЛБ), который в данном случае записывается в виде

$$A = \lg I_0 / I = k b C,$$

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).

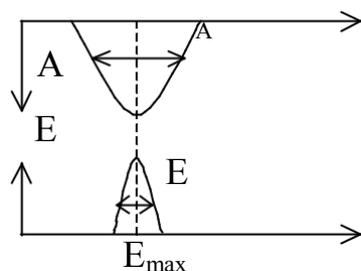


Рис. 3. Соотношение контуров линий поглощения и испускания

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 ~ 05–1 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.

Принцип атомно-абсорбционной спектрометрии заключается в следующем:

Предварительная подготовка анализируемой пробы: перевод пробы в раствор, распыление и подача аэрозолей в пламя. Растворитель испаряется, соли разлагаются, а металлы переходят в парообразное состояние, при котором они

способны поглощать излучение той длины волны, которую могли бы сами излучать при более высоких температурах.

Луч света от лампы полого катода, излучающий дуговой спектр определяемого элемента, направляется через пламя на щель спектрометра, с помощью которого выделяется аналитическая спектральная линия и измеряется степень поглощения ее интенсивности парами определяемого элемента.

Резонансное излучение от лампы с полым катодом проходит через пламя, в которое распыляется анализируемый раствор пробы. Излучение попадает на входную щель монохроматора, установленного таким образом, что выделяется из спектра только резонансная линия определяемого элемента, интенсивность которой измеряется фотоэлектрическим способом.

Измеряют уменьшение интенсивности резонансной линии вследствие поглощения ее атомами определяемого элемента, принимая интенсивность ослабленной линии за 100%.

Величина поглощения резонансного излучения пропорциональна числу атомов, находящихся в поглощающем слое.

Приборы для атомно-абсорбционного анализа — атомно-абсорбционные спектрометры. Они представляют собой прецизионные высокоавтоматизированные устройства, которые обеспечивают воспроизводимость условий измерений, автоматическое введение проб и регистрацию результатов измерения.

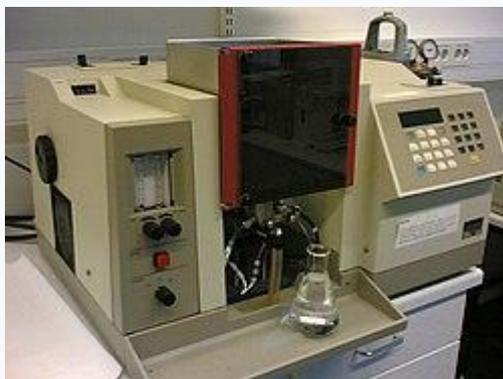


Рисунок 4 - Атомно-абсорбционный спектрометр

Основными элементами данного устройства являются:

- источник света, излучающий характерную узкую спектральную линию анализируемого вещества;
- атомизатор для перевода данного вещества в атомный пар;
- спектральный прибор для выделения характерной аналитической линии вещества;
- электронная система, необходимая для детектирования, усиления и обработки аналитического сигнала поглощения;

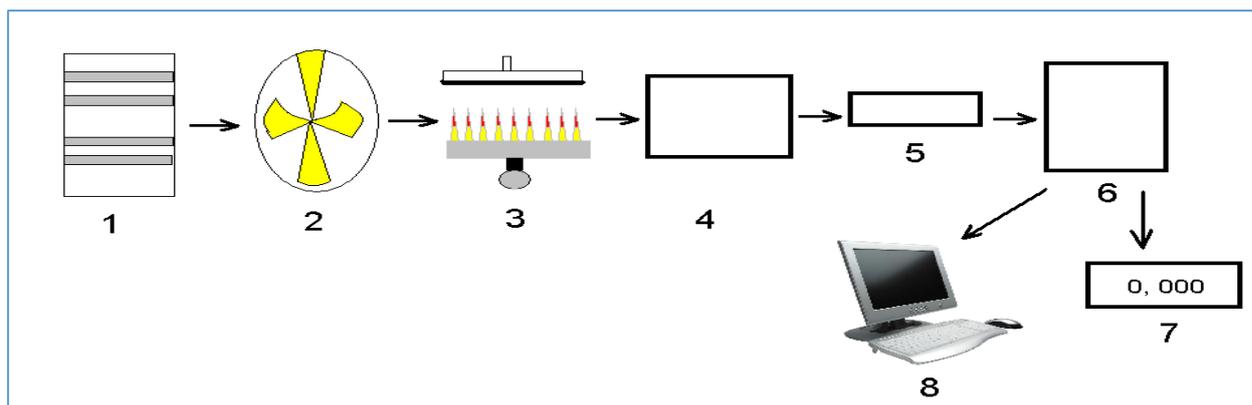


Рисунок 5 - Схема однолучевого атомно – абсорбционного спектрометра

1. Лампа с полым катодом (4-8 шт), закрепленные во вращающемся барабане
2. Механический модулятор
3. Атомизатор (щелевая горелка предварительного смещения или графитовая кювета)
4. Монохроматор
5. Фотоэлектродустройство
6. Электронный блок
7. Отсчетное устройство (миллиамперметр или цифровой вольтметр)
8. Компьютер

Определение содержания элемента в пробе проводят с использованием экспериментально установленной функциональной зависимости (градуировочной функции) между аналитическим сигналом (абсорбция, оптическая плотность) и концентрацией элемента в образце сравнения. Градуировочная функция может представлять собой либо математическую формулу, либо график.

Источник излучения. Основными требованиями к источникам излучения, применяемым в атомно-абсорбционной спектрометрии, являются их узкополосность, высокая стабильность по частоте и интенсивности, высокая интенсивность резонансных линий, низкий уровень шумов, отсутствие сплошного фонового излучения, отсутствие спектральных наложений на резонансную линию и незначительное её самопоглощение, минимальное время установления рабочего режима и минимальный размер тела свечения (для фокусировки прибора в узких аналитических зонах).

Существует несколько видов источников света. Наиболее часто применяют лампы с полым катодом, безэлектродные лампы и настраиваемые лазеры.

Лампа с полым катодом состоит из полого катода цилиндрической формы, рядом с которым находится вольфрамовая проволока — анод. Сама лампа представляет собой цилиндрический стеклянный баллон, который наполнен инертным газом. Катод лампы изготовлен из определяемого в ходе

анализа элемента или его сплава. Свет необходимой длины волны, поглощаемый в атомизаторе атомами определяемого элемента, в результате излучается. Наибольшая длина волны определяется линией Cs — 852 нм, наименьшая — линией As — 193,7 нм; более короткие волны в атомно-абсорбционном анализе не используют из-за сильного поглощения их кислородом воздуха.



Рисунок 6 – Лампа с полым катодом

Внутри безэлектродной лампы с помощью катушки, по которой проходит ток высокой частоты, создается сильное электромагнитное поле. В это поле помещается маленькая кварцевая ампула, содержащая летучее соединение определяемого вещества. Принцип действия аналогичен принципу лампы с полым катодом. Основной недостаток такого вида источника света — необходимость в дополнительном устройстве для питания — высокочастотном генераторе.

Настраиваемые лазеры в качестве источников излучения стали применять с 1974 года. Их применение позволяет обойтись без большого набора ламп, так как один такой лазер можно использовать для всех элементов, однако широкому его использованию препятствует дороговизна.

Как уже отмечалось, важнейшей предпосылкой АА определений является перевод определяемого вещества в атомный пар. Для этого используется источник высокой температуры — атомизатор.

Существуют два основных метода атомизации, широко применяемых на практике:

- пламенный
- электротермический (непламенный).

Пламенная атомизация характеризуется тем, что источником высокой температуры служит пламя. Атомизатор представляет собой горелку, в которую непрерывно подаются горючие газы в смеси с окислителями. В атомизатор с помощью форсунки-распылителя подаётся анализируемый раствор. Наиболее распространёнными в атомной абсорбции являются следующие составы смесей:

1. светильный газ—воздух: пламя с температурой в интервале 1500—1800 °С;

2. ацетилен—воздух: пламя с температурой до 2200—2300 °С (зависит от соотношения потоков ацетилен—воздух);

3. ацетилен—закись азота: высокотемпературное пламя (до 2900 °С).

Воздушно-ацетиленовое пламя применяют для определения щелочных и щелочноземельных металлов, а также Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Mo, Sr и благородных металлов. Такое пламя обладает высокой прозрачностью в области длин волн более 200 нм, слабой собственной эмиссией и обеспечивает высокую эффективность атомизации более 30 элементов. Частично ионизируются в нём только щелочные металлы.

Пламя ацетилена и оксида азота (I) имеет гораздо бóльшую температуру, так как закись азота является термодинамически неустойчивым соединением. В пламени оно быстро распадается, высвобождая значительную дополнительную энергию, в то время как при сгорании воздушно-ацетиленовой смеси часть тепла расходуется на нагрев [азота](#) до температуры пламени. Пламя ацетилена и N₂O отличается высокой прозрачностью во всем интервале длин волн, используемых в атомно-абсорбционном анализе (190—850 нм). Основными его недостатками являются сильное собственное свечение и высокая степень ионизации ряда элементов. Эти два вида пламени совместно позволяют определить около 70 элементов, когда другие типы газовых смесей имеют более узкое применение. Например, воздушно-пропановое пламя используется, как правило, только для определения щелочных металлов, Cd, Cu, Ag и Zn.

Недостатками этого вида анализа являются необходимость использования горючих газов, невозможность одновременного определения в пробе нескольких элементов.

Погрешность определения элемента в методе атомно-абсорбционной пламенной спектроскопии могут вызывать:

- ионизация исследуемых атомов при температуре пламени;
- образование стойких химических соединений в пламени;

Метод электротермической атомизации был разработан Борисом Львовым, который в 1959 году сконструировал первый непламенный атомизатор — графитовую кювету, а в 1961 году опубликовал данные о её аналитических возможностях.

Данный метод характеризуется тем, что атомизатором служит графитовая печь (трубка, длиной 50 мм и внутренним диаметром 4—5 мм), которая нагревается электрическим током большой силы. Анализируемое вещество вводится на торец графитового электрода, который после высушивания нанесённой капли подаётся в предварительно нагретую графитовую печь через коническое отверстие в её стенке. В момент соприкосновения электрода с трубкой происходит дополнительный разогрев электрода мощным дуговым разрядом, зажигаемым между внешним концом введённого в печь электрода с пробой и вспомогательным электродом. В итоге внутри печи происходит эффективная атомизация вещества. Для того, чтобы предотвратить быстрое

выгорание графита, трубку помещают в атмосферу инертного газа (аргона высокой чистоты). Позже Ганс Массман упростил конструкцию графитовой печи: его 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, а в центре атомизатора — отверстие для ввода анализируемого вещества.

Принципиальное различие между графитовой кюветой Львова и печью Массмана заключается в том, что в конструкции Львова испарение вещества с подставного электрода осуществляется в уже нагретую до необходимой температуры полость, а в печи Массмана проба размещается на стенке холодной трубки, и последующее её испарение происходит по мере нарастания температуры стенок. Это привело к определённым кризису в применении электротермических атомизаторов в 1970-х годах. Из-за сильного влияния состава проб на результаты определений при использовании графитовой печи Массмана наблюдалась отчётливая тенденция устранить или ослабить этот недостаток. Однако в 1977 году Борис Львов усовершенствовал графитовую печь. В его новой конструкции испарение проб в печь происходило с платформы, которая получила название «платформа Львова». Максимальная рабочая температура при непламенном методе атомизации — в интервале от 2600 до 2700 °С.

Этапы процесса ААС анализа. Атомно-абсорбционная спектрометрия наиболее широко разработана для работы с жидкими веществами. Исходя из этого, для проведения анализа выполняют следующие операции:

1. Проводят пробоотбор (отбирают часть вещества от объекта анализа, которая максимально полно отражает его химический состав).
2. От твёрдой пробы отбирают определённую навеску, растворяют её в подходящих растворителях с целью перевода изучаемого элемента в раствор. От жидкой пробы отбирают фиксированную аликвоту и подготавливают рабочий раствор для анализа по тем же принципам.
3. Готовят серию рабочих градуировочных растворов, охватывающих необходимый диапазон градуировочного графика.
4. Подготавливают к работе атомно-абсорбционный спектрометр для регистрации сигнала в оптимальных условиях абсорбции изучаемого элемента.
5. Вводят анализируемое вещество в атомизатор, создают поглощающий слой атомного пара и производят измерение аналитического сигнала.
6. Последовательно вводя в атомизатор градуировочные растворы, получают градуировочную характеристику (функциональную зависимость между аналитическим сигналом и концентрацией элемента в градуировочном растворе).
7. С её использованием определяют концентрацию изучаемого элемента в растворе пробы и в исходной пробе.