



Атомно-абсорбционная спектроскопия



- **Атомно-абсорбционная спектрометрия** применяется для определения химических элементов в различных объектах: лекарственных средствах, реактивах, воде, биологических жидкостях и других объектах.

Экспрессные методы АСА широко применяются:

- в промышленности, сельском хозяйстве, геологии и многих др. областях народного хозяйства и науки;
- значительную роль АСА играет в атомной технике, производстве чистых полупроводниковых материалов, сверхпроводников и т. д.;
- методами АСА выполняется более 3/4 всех анализов в металлургии (с помощью **квантометров** проводят оперативный, в течение 2--3 мин, контроль в ходе плавки в мартеновском и конвертерном производствах;
- в геологии и геологической разведке для оценки месторождений производят около 8 млн. анализов в год;
- АСА применяется для охраны окружающей среды и анализа почв;
- **в криминалистике;**
- **медицине;**
- **токсикологии;**
- геологии морского дна и исследовании состава верхних слоев атмосферы;
- при разделении изотопов и определении возраста и состава геологических и археологических объектов и т. д.

Атомно-абсорбционная спектрометрия

- *Метод ААС очень эффективен и позволяет устанавливать следовые количества элементов (вплоть до нг/л).*
- *С его помощью можно определять содержание элементов независимо от природы их связи в соединении (например, ковалентной или*

Некоторые металлы, содержание которых можно определить с помощью ААС, и соответствующие длины волн	
Элемент	Длина волны λ в нм
Алюминий	309,3
Мышьяк	189,0
Свинец	283,3
Кадмий	288,8
Хром	357,9
Медь	327,4
Натрий	589,0 и 589,6
Никель	300,2
Ртуть	253,7
Цинк	213,9

Основные принципы атомно-абсорбционной спектроскопии

- **Метод основан на поглощении ультрафиолетового или видимого излучения атомами газов.**
- Для перевода пробы в газообразное атомарное состояние применяются два вида устройств атомизации - **пламенные и электротермические**

Основные принципы атомно-абсорбционной спектроскопии

- Атомная абсорбция основана на измерении излучения, поглощенного нейтральными, невозбужденными атомами, находящимися в пламени, которых в пламени во много раз больше, чем возбужденных.
- Этим объясняется высокая чувствительность метода при определении элементов, имеющих высокую энергию возбуждения, т. е. трудно возбуждающихся.

Основные принципы атомно-абсорбционной спектроскопии

- В качестве источника излучения применяют лампу с полым катодом из определяемого металла



- Интервал длин волн спектральной линии, испускаемой источником света, и линии поглощения того же самого элемента в пламени очень узок, поэтому мешающее поглощение других элементов практически не сказывается на результатах анализа.

Основные принципы атомно-абсорбционной спектроскопии

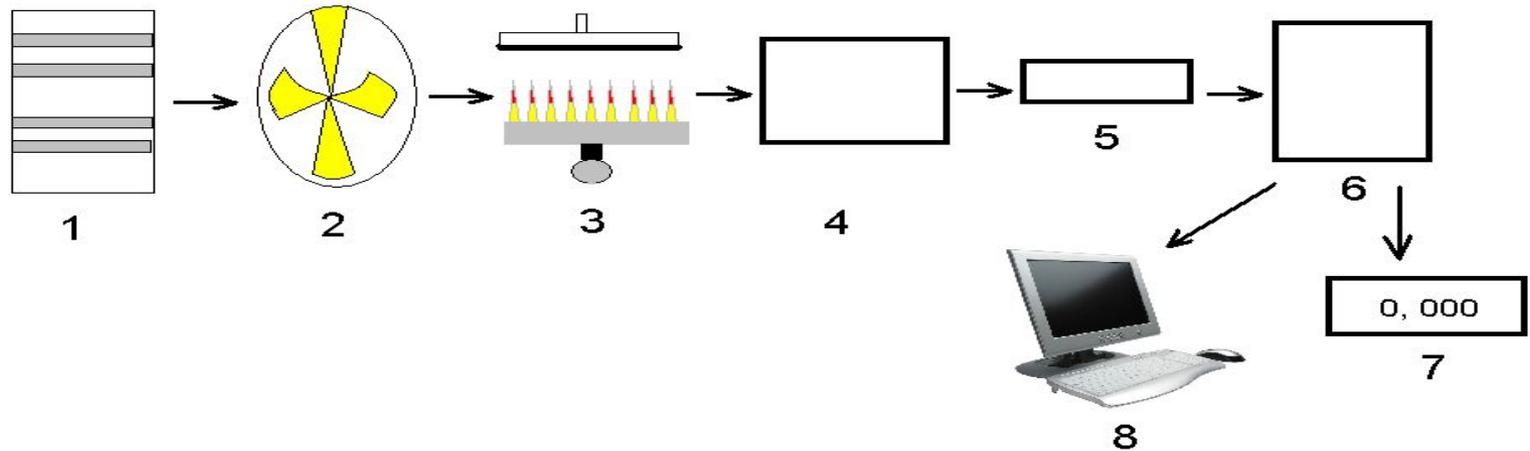
- **Источником света в ААС служит лампа с полым катодом, испускающая свет, имеющий очень узкий интервал длин волн, порядка 0,001 нм.**
- Линия поглощения определяемого элемента несколько шире испускаемой полосы, что позволяет измерять линию поглощения в ее максимуме.
- Прибор содержит несколько ламп, каждая лампа предназначена только для одного какого-либо эл



Основные принципы атомно-абсорбционной спектроскопии

- «Кюветой» в ААС служит само **пламя** или **электротермическая графитовая кювета**.
- Поскольку в ААС соблюдается **закон Бэра**, чувствительность метода зависит от длины поглощающего слоя пламени или графитовой кюветы, которая должна быть постоянной и достаточно большой

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

Основные принципы атомно-абсорбционной спектроскопии

- 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%.

Основные принципы атомно-абсорбционной спектроскопии

Зависимость между ослаблением интенсивности излучения источника света (I) и концентрацией вещества (c) может быть выражена уравнением:

$$I = I_0 e^{-kcl}$$

где I_0 — интенсивность резонансного излучения;

I — интенсивность излучения, прошедшего поглощающий слой;

k — коэффициент поглощения света в центре линии поглощения;

c — концентрация поглощающего компонента;

L — толщина поглощающего слоя.

При ААС количественное содержание аналита определяют с помощью калибровочной прямой.

Аппаратурное оснащение атомно-абсорбционной спектроскопии

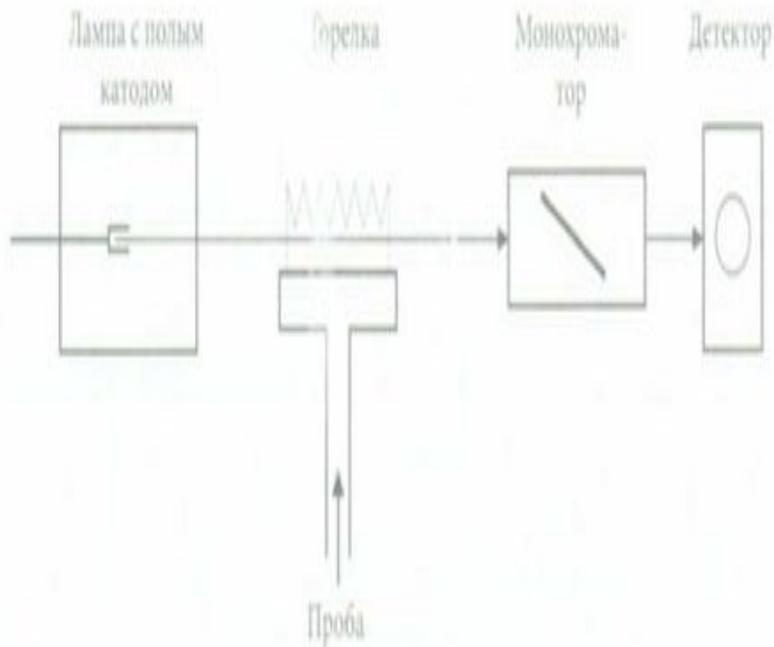


Рис. 3.14. Блок-схема ААС-спектрометра

- ААС-спектрометр (рис. 3.14) состоит из следующих конструктивных узлов:
- источник излучения (лампа с полым катодом);
- система подготовки проб (горелка, пламя);
- монохроматор;
- детектор;
- блок обработки результатов.

Источники излучения, применяемые в атомно-абсорбционной спектроскопии



- В отличие от спектроскопии видимого и УФ-диапазонов, а также ИК-спектроскопии, **в ААС-спектроскопии используются монохроматические источники излучения, испускающие линейчатый спектр.**
- В ААС таким требованиям соответствует лампа с полым катодом (ЛПК).
- **Для достижения заметного поглощения излучение, испускаемое источником, должно быть очень интенсивным.** Согласно закону равенства абсорбции и эмиссии излучения, **свободные атомы металлов поглощают только то излучение, которое они сами испускают.**

Источники излучения, применяемые в атомно-абсорбционной спектроскопии

- Для измерения величины поглощения излучения, например, **свинцом** длина волны испускаемого излучения должна соответствовать тому излучению, которое могут поглотить **атомы свинца** пробы.

Чтобы выполнить это условие, нужно для каждого определяемого элемента использовать отдельную **ЛПК**.

Так, при количественном определении содержания свинца в воде понадобится соответствующая свинцовая **ЛПК**. Только тогда атомы пробы, содержание которых требуется определить, смогут поглотить излучение от источника.

- Поверхность катода свинцовой **ЛПК** изготовлена из свинца. Катод помещен в стеклянный баллон, который заполнен инертным газом (неоном или аргоном) с очень низким давлением (меньше мбар) (рис. 3.15).

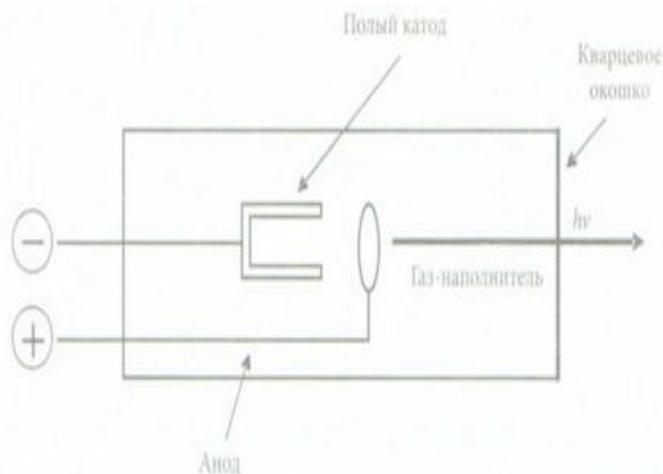
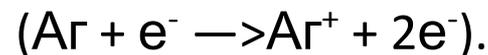


Рис. 3.15. Блок-схема лампы с полым катодом

Источники излучения, применяемые в атомно-абсорбционной спектроскопии

Подвергнутые действию постоянного напряжения $U = 600-800 \text{ В}$ электроны перемещаются от анода к катоду и при этом ионизируют атомы инертного газа



Положительно заряженные ионы инертного газа ускоряются по направлению к катоду и бомбардируют его поверхность, изготовленную из определяемого элемента (в данном случае свинца), переводя атомы в возбужденное состояние.

При возвращении в основное состояние атомы катода (свинца) **испускают характеристический линейчатый спектр**; полученное таким образом излучение через кварцевое окошко покидает ЛПК и направляется на дробу.

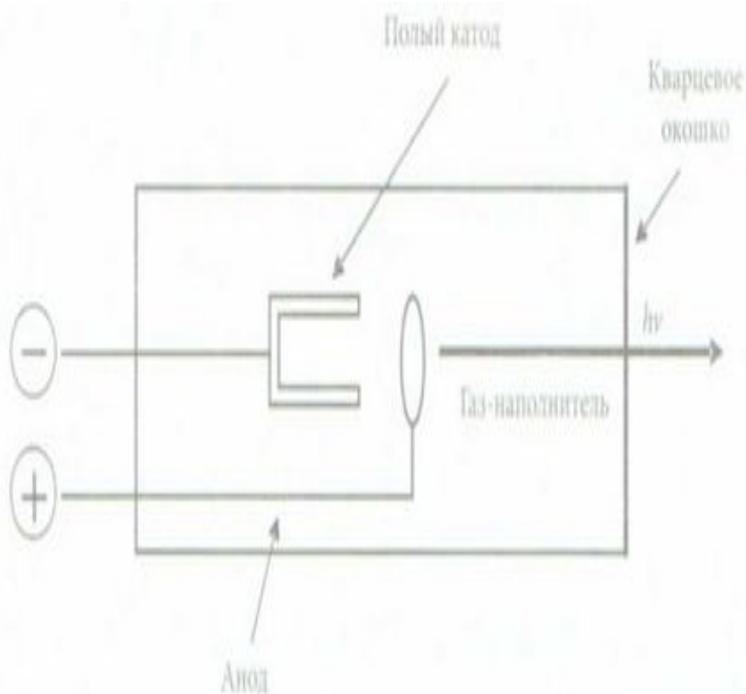
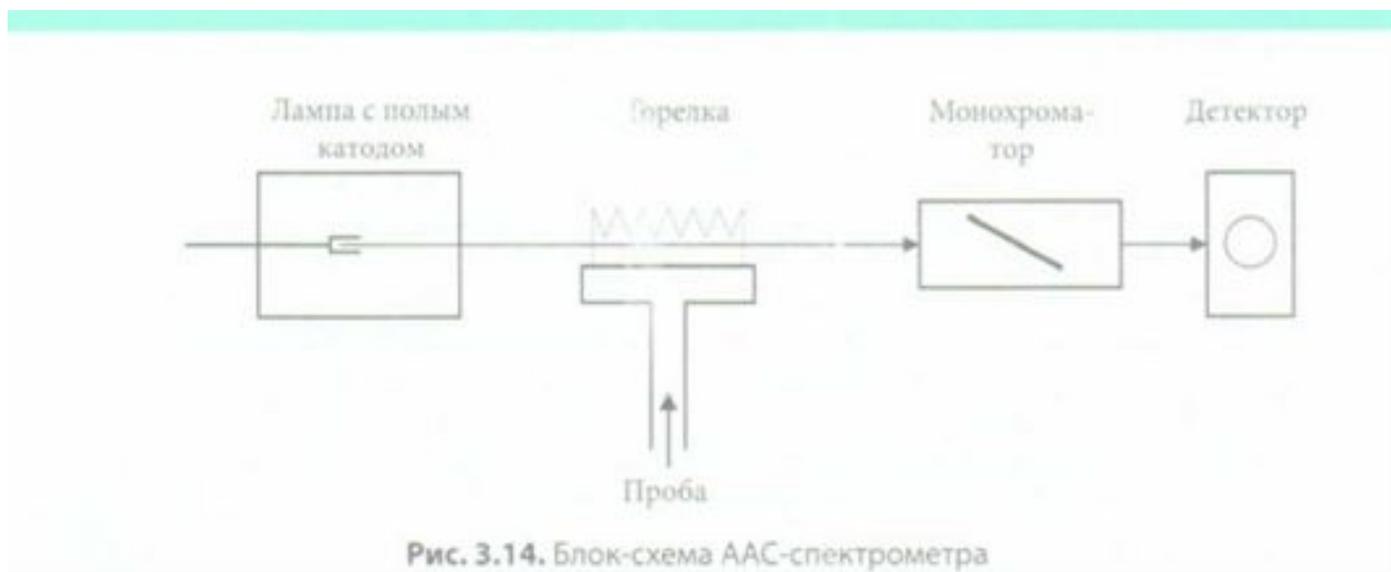


Рис. 3.15. Блок-схема лампы с полым катодом

Источники излучения, применяемые в атомно-абсорбционной спектроскопии

Расположенный после горелки монохроматор отделяет нежелательное излучение и выделяет анализируемую часть спектра.



Метод ААС обеспечивает селективное обнаружение одного определяемого элемента. Для обнаружения нескольких элементов ААС-спектрометр оснащается соответствующей лампой (старая при этом демонтируется).

Атомизаторы, применяемые в атомно-абсорбционной спектрометрии

Для перевода атомов свинца в состояние свободного атомарного пара, способного поглотить испускаемое **ЛПК** излучение, в устройство для пробоподготовки **ААС** - спектрометра встраивают специальные **атомизаторы**.

В **ААС** атомизацию проб чаще всего выполняют двумя способами:

- **атомизацией пробы в пламени** (пламенной атомизацией);
- **электротермической атомизацией** (атомизацией в графитовой печи).

Атомизация пробы в пламени

- Принцип этого вида атомизации пробы основан **на использовании высоко температурного пламени** для перевода атомов свинца в свободное состояние.
- Водный раствор пробы распыляют в виде аэрозоля и подают в пламя горелки. Так достигается наиболее эффективное распределение пробы в пламени.
- Часто применяется горелка с ламинарным током частиц, пламя которой выходит через очень тонкую щель (длина выходящего пламени составляет 5-10 см).
- При высокой температуре в пламени горелки вода испаряется. **Образующиеся в пламени горелки свободные атомы свинца находятся в основном состоянии (практически на 100%).**
- Такое явление является предпосылкой того, что излучение от **ЛПК** поглощается атомами и становится менее интенсивным. **По этой причине температура в пламени не должна быть слишком высокой, иначе может возникнуть термическое возбуждение свободных атомов, что снизит абсорбцию излучения.**

Атомизация пробы в пламени

Для достижения оптимального значения температуры пламени в горючий газ (**ацетилен, водород, метан, пропан**) дополнительно вводится газ-окислитель (**воздух, N_2O**).

Смесь газов подбирают с тем, чтобы температура пламени при использовании такой смеси составляла **от 2000 до 3100 К**.

Для атомизации большинства элементов, в том числе свинца, используется **смесь ацетилен — воздух**, температура пламени T которой достигает **2500 К**.

Такое пламя используют для определения элементов, соединения которых легко разлагаются при этих температурах.

Атомизация пробы в пламени

- **Воздушно-пропановое пламя** используют тогда, когда имеются затруднения в получении ацетилена; такая замена осложняет работу, поскольку **в техническом пропане имеются примеси, загрязняющие пламя.**
- При определении элементов, образующих труднодиссоциирующие соединения, используют высокотемпературное пламя (3000-3200 К), создаваемое **смесью оксид азота - ацетилен.** Такое пламя необходимо при определении **алюминия, бериллия, кремния, ванадия и молибдена.**
- Для определения **мышьяка и селена**, превращенных в их гидриды, требуется восстановительное пламя, **образующееся сжиганием водорода в аргоно-воздушной смеси.**
- **Ртуть определяют «беспламенным методом»,** поскольку она может существовать в парообразном состоянии и при комнатной температуре

Атомизация пробы в пламени

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

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

- ионизация исследуемых атомов при температуре пламени,
- образование стойких химических соединений в пламени,
- неселективное поглощение света и другие факторы

Электротермическая атомизация (атомизация в графитовой печи)

- Атомно-абсорбционные элементные анализаторы относятся к современным селективным, высокопроизводительным и точным приборам, которые позволяют анализировать до 70 элементов в пробе с чувствительностью в интервале 10^{-4} - 10^{-9} % **масс.**
- Чувствительность определения может быть повышена при применении более горячего пламени или других более эффективных способов атомизации проб, например **использование графитовой кюветы, лазеров и т. д.**
- Электротермическая атомизация в графитовой печи **(трубке) длиной 30-50 мм** сокращенно называется просто атомизацией в графитовой печи. При приложении напряжения на графитовую печь температура в ней может достигать 3000 К.

Электротермическая атомизация (атомизация в графитовой печи)

- В графитовую печь можно поместить **жидкий раствор пробы объемом 1-100 мл** и затем нагревать ее в четыре этапа. Типичная последовательность этапов будет такой.
- **На этапе 1** печь нагревается до температуры $T = 400 \text{ К}$. приблизительно в течение 20 с, в результате чего происходит полное удаление влаги из пробы.
- **На этапе 2** температуру повышают до 1300-1700 К в течение 60 с, чтобы с помощью озоления (пиролиза) удалить все органические компоненты пробы.
- **На этапе 3** осуществляется непосредственно атомизация : проба атомизируется при температуре около 2400 К приблизительно в течение 10 с.
- **На этапе 4** после завершения анализа температуру в печи повышают до 2800 К в течение 5 с для удаления остатков пробы.

Электротермическая атомизация (атомизация в графитовой печи)

Как правило, **электротермическая атомизация обеспечивает лучшую чувствительность метода**, чем пламенная, так как проба целиком атомизируется за достаточно короткий промежуток времени и попадает под действие электромагнитного излучения. При применении распылителей только около 10% пробы попадает в пламя. Кроме того, **при электротермической атомизации средняя продолжительность воздействия излучения на атомы составляет несколько секунд**, что существенно выше, чем при использовании пламенной атомизации.

Преимущества и недостатки разных способов атомизации пробы в ААС

Преимущества и недостатки разных способов атомизации пробы в ААС

Метод	Преимущество	Недостаток
Атомизация пробы в пламени	Короткое время измерения, относительно низкие затраты	Чувствительность к помехам при анализе растворов с высоким содержанием солей, относительно большой объем пробы
Графитовая атомизация	Хорошая атомизация пробы, требуется небольшое количество пробы, возможно применение индивидуального программированного температурного режима для отдельных соединений	Высокие затраты при приобретении и обслуживании

Монохроматоры, применяемые в атомно-абсорбционной спектроскопии



После прохождения излучения свинца **ЛПК** через пробу (горелку или печь) излучение передается на монохроматор, назначение которого заключается в выделении излучения только с определенной длиной волны и передаче его на детектор, где осуществляется определение (детектирование) сигнала анализируемого компонента.

Измерительная линия должна быть очень интенсивной, выделенной из спектра и не накладываться на другие линии.

Монохроматор дополнительно отделяет излучение, мешающее детектированию аналита.

Выделенное монохроматором излучение имеет определенную длину волны (283,3 нм для свинца) и далее направляется на детектор, который измеряет интенсивность поступающего излучения.

Измерение и обработка результатов

- Для оценки поглощения электромагнитного излучения атомами определяемого элемента используют закон Ламберта — Бера в соответствии с которым оптическая плотность **E** прямо пропорциональна концентрации пробы **c**.

$$c = \frac{E}{\varepsilon(\lambda) \cdot d}$$

- В ААС не применяют кюветы с известной толщиной поглощающего слоя **d**, поэтому **для определения содержания элемента в пробе необходимо построить калибровочную прямую с использованием стандартных растворов.**
- При этом на практике часто не наблюдается идеальной линейной зависимости между величинами **E** и **c** что можно установить по искривлениям калибровочной кривой.

Измерение и обработка результатов

Как правило, в ААС используются однолучевые схемы приборов.

Для определения нулевой точки применяется «холостая» проба без содержания измеряемого элемента, которая распыляется в пламени.

Измеренное таким образом поглощение характеризует поглощение излучения пробой, не содержащей измеряемого элемента. Это излучение принимается за 0 (значение холостой пробы), и полученное значение запоминается в приборе.

Затем проводится определение оптической плотности стандартных растворов и раствора проб(-ы).

Возможные неисправности при атомно-абсорбционной спектроскопии

При ААС могут наблюдаться различные нарушения работы измерительной системы, для устранения которых существуют различные способы.

Ниже дается краткая характеристика наиболее распространенных аналитических проблем.

- **Проблемы химической природы** могут наблюдаться, если в пламени образуются термически стабильные соединения, снижающие интенсивности сигналов поглощения излучения аналитами. При повышении температуры пламени такие соединения всё же можно атомизировать.
- При электротермической атомизации возможно образование **труднолетучих карбидов металлов**, ведущее к снижению сигнала поглощения. Во избежание этого используют **танталовые тигли, в которых проба помещается в графитовую печь.**

Возможные неисправности при атомно-абсорбционной спектроскопии

- **Нарушения спектральной природы** имеют место, если поглощение мешающих компонентов пробы происходит одновременно с поглощением аналита, а также если поглощение излучения атомами аналита (либо разделение линий с помощью монохроматора) становится далее невозможным. Следствием всего этого является интерференция (наложение линий), что приводит к искажению сигнала.
- Увеличение сигнала оптической плотности, кроме всего прочего, может быть продиктовано **рассеиванием света** или **молекулярной абсорбцией**. Рассеивание излучения в пламени может наблюдаться на твердых, нелетучих частицах. Абсорбция излучения молекулами отличается от абсорбции излучения свободными атомами, так как полученные полосы являются более широкими и их размер может составлять от нескольких до ста нанометров.

Пример обработки результатов

Ниже приведен пример расчета определения содержания свинца в воде. Отбирается по 20 мкл каждого калибровочного раствора с содержанием $\beta(\text{Pb}) = 4, 6, 8, 10, 12$ мкг/л и далее проводится анализ растворов в ААС-спектрометре с использованием в качестве атомизатора графитовой печи.

Полученные величины оптической плотности представлены в табл. 3.5. Далее при тех же условиях проводят анализ 20 мкл воды

Таблица 3.5

Оптическая плотность калибровочных растворов свинца и раствора пробы

Номер калибровочного раствора	Массовая концентрация $\beta(\text{Pb})$, мкг/л	Оптическая плотность E
1	4	0,0251
2	6	0,0440
3	8	0,0518
4	10	0,0664
5	12	0,0747
Проба	X	0,0599

Пример обработки результатов

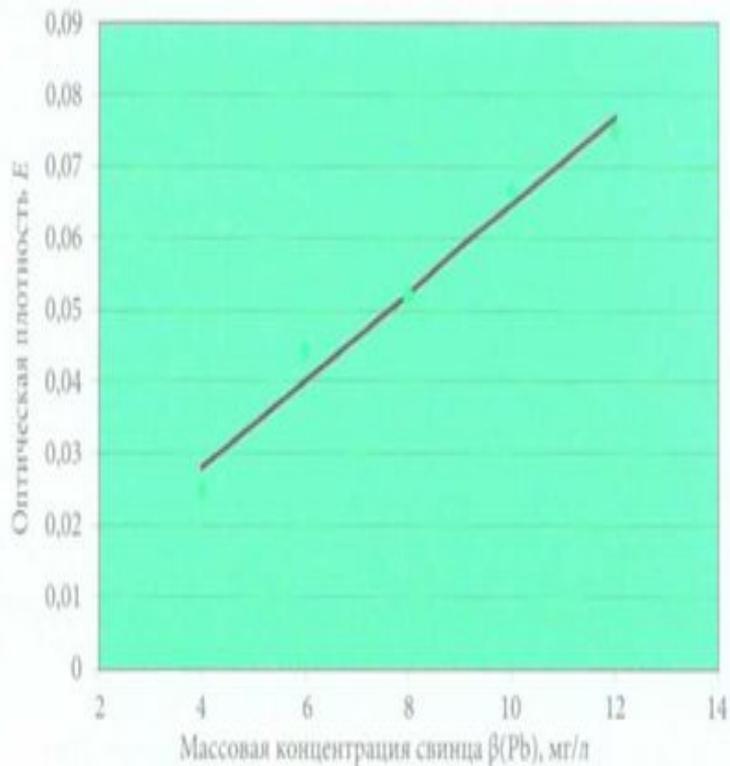


Рис. 3.16. Калибровочная кривая свинца при ААС (графит)

Зависимость оптической плотности от массовой концентрации свинца представлена на рис. 3.16. Полученную зависимость можно признать линейной.

После измерения величины оптической плотности пробы, равной 0,0599, находим по графику значение концентрации свинца

Пример обработки результатов

Для определения концентрации вещества в анализируемых объектах используются в основном следующие методы:

- градуировочной кривой,
- стандартных добавок,
- сравнения
- ограничивающих растворов.

Определение элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии

- С помощью **«окрашивания пламени»** в аналитической химии можно осуществить качественное определение наличия отдельных ионов в пробе.
- При этом исследуемая проба, растворимая в небольшом количестве соляной кислоты, помещается в пламя горелки. Окраска пламени служит подтверждением наличия в пробе определенных ионов.
- Например, интенсивная оранжевая окраска пламени свидетельствует о присутствии в пробе солей натрия. Вид анионов в данном случае не играет существенной роли.
- **Величина тепловой энергии в пламени вполне достаточна для перевода атомов натрия из основного состояния в возбужденное.**
- При этом с поглощением энергии валентный электрон атома натрия переходит из основного 3_s состояния в энергетически более высокое 3_p -состояние.
При спонтанном переходе электронов в основное состояние атомы снова испускают ранее поглощенную энергию в форме электромагнитного излучения.

Определение элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии

И спектр эмиссии, и спектр поглощения атома являются линейчатыми

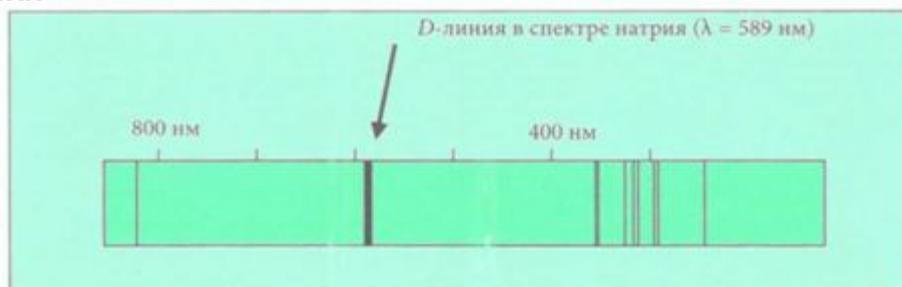


Рис. 3.10. Линейчатый спектр атомной эмиссии паров натрия

При этом в тех областях спектра эмиссии, где наблюдаются отдельные линии, в спектре поглощения появляются черные полосы. Если оба спектра атома наложить друг на друга, то получится сплошной и непрерывный спектр.

Атомно-эмиссионная спектроскопия позволяет производить одновременное определение вплоть до 70 металлов.

По этой причине данный метод активно применяется в лабораториях по контролю качества в области металлургии и анализа воды, а также медицине.

Атомно-эмиссионная спектроскопия отличается незначительной склонностью к появлению помех химической природы и обладает достаточно широким диапазоном измерения.

Таким образом, АЭС является хорошим дополнением к методу ААС.

Основные принципы атомно-эмиссионной спектроскопии

В основе АЭС лежит количественное определение энергии, испускаемой возбужденными атомами.

Данный метод анализа также можно назвать **«методом количественного определения окраски пламени»**.

Раствор пробы пульверизируется с помощью распылителя, подаваясь в высокотемпературное пламя или «плазму», где **происходит атомизация как молекул, так и ионов.**

Затем происходит термическое возбуждение атомов, при этом валентные электроны переходят на более высоколежащие атомные орбитали. Приблизительно через 10^{-9} с электроны снова возвращаются в основное состояние, и атом выделяет поглощенную ранее энергию в виде электромагнитного излучения.

В результате формируется линейчатый спектр эмиссии, характеристический для каждого вида атома.

Основные принципы атомно-эмиссионной спектроскопии

В АЭС количественно оценивают интенсивность излучения, которая преобразуется в электрический измерительный сигнал.

Так как интенсивность отдельных линий изменяется, обычно выбирают наиболее интенсивную линию испускания .

При этом метод обладает **достаточно низким пределом обнаружения, составляющим от нескольких ppm (частей на миллион) до нескольких ppb (частей на миллиард)**, поэтому АЭС может использоваться для определения следовых количеств металлов и, соответственно, их солей.

Длины волн испускаемого излучения варьируются

от ИК-области спектра (приблизительно 10 000 нм) до УФ-области (приблизительно 100 нм).

Основные принципы атомно-эмиссионной спектроскопии

Наиболее интенсивные длины волн атомной эмиссии некоторых элементов,

которые могут быть определены с использованием АЭС

Элемент	Наиболее интенсивные линии в спектрах
	испускания, нм
Барий	455,0
Мышьяк	189,0
Свинец	368,4
Кальций	422,7
Калий	766,5 и 770,0
Медь	324,8
Натрий	589,0 и 589,6
Алюминий	309,3

Интенсивность излучения зависит от температуры источника возбуждения - пламени или плазмы.

При слишком низком значении выбранной температуры тепловой энергии будет недостаточно для перевода атомов в возбужденное состояние.

При чересчур высокой температуре интенсивность испускаемого излучения также уменьшится вследствие ионизации атомов, что приведет к искажению результатов количественных определений.

Поэтому обязательно следует устанавливать оптимальную температуру для каждого элемента.

Типы пламени, используемые в атомно-эмиссионной спектроскопии

Самым простым способом возбуждения атомов является **использование высокотемпературного пламени** (пламенной фотометрии).

Растворенная проба с помощью распылителя подается в пламя, в котором происходит термическое возбуждение атомов. Как и в ААС, для получения требуемой температуры пламени могут использоваться различные

Типы смесей горючих газов и газов-окислителей для пламенной фотометрии		
Горючий газ	Газ окислитель	Температура T, К
Природный газ	Воздух	2200-2300
Ацетилен	Воздух	2500-2800
Ацетилен	Кислород	3000-3500

Возбуждение в пламени применяется только для тех атомов, которые легко переводятся в возбужденное состояние (Ba, Ca, Si, Na, K, Sr, Li).

Многие другие элементы требуют более высокой температуры для возбуждения собственных атомов.

Применение индуктивно связанной плазмы в атомно-эмиссионной спектроскопии

Для анализа тех элементов, которые не переводятся в возбужденное состояние в высокотемпературном пламени, следует использовать **высокочастотную высокотемпературную индуктивно связанную плазму (ИСП)**.

Метод основан на применении высокотемпературной плазмы, температура которой T достигает 10 000 К, для возбуждения оптической эмиссии анализируемых элементов.

Плазма представляет собой очень горячий газ, который содержит электроны и катионы, и часто называется «четвертым агрегатным состоянием» вещества.

В качестве ионизируемого газа для формирования плазмы часто используют **аргон**.

Такой выбор продиктован низкими показателями его энергии ионизации и химической инертности, а также тем, что он является одноатомным и не образует полосатых спектров. При этом передача энергии происходит в результате искрового разряда в индукционной катушке высокочастотного генератора

Применение индуктивно связанной плазмы в атомно-эмиссионной спектроскопии

Свободные электроны ускоряются в приложенном электрическом поле и далее при столкновении с атомным остовом ионизированного газа нагревают плазму.

Благодаря высокой плотности частиц в плазме температура аэрозоля пробы и плазмы достигает 6000-10 000 К.

Для образования факела плазмы используют три концентрические трубки, через которые пропускают аргон.

Внешний поток газа служит охлаждению самих кварцевых трубок, а по средней трубке протекает собственно плазмообразующий газ.

Через внутреннюю трубку аэрозоль пробы поступает в факел, где происходят атомизация пробы и последующий переход ее атомов в возбужденные состояния. Затем излучение, испускаемое атомами пробы, выводится через щель в оптическую систему.

Типы пламени, используемые в атомно-эмиссионной спектроскопии

- Метод ИСП (индуктивно-связанной плазмы) обеспечивает вдвое более высокую температуру по сравнению с пламенной атомизацией и возбуждением атомов пробы, что, само собой, сказывается на повышении степени возбуждения и атомизации.
- Другими преимуществами метода являются более продолжительное воздействие, лучшие однородность температуры и точность, воспроизводимость, а также более низкий порог обнаружения. Благодаря всему этому ИСП-АЭС является наиболее распространенным методом элементного анализа, с помощью которого можно проводить одновременное определение вплоть до 70 элементов (так называемый «одновременный множественный элементный анализ»).
- Недостатком метода считается относительно высокий расход аргона (приблизительно 15 мл/мин), что требует некоторых материальных затрат. Поэтому в аналитических лабораториях стремятся заменять аргон на более дешевые газы или же использовать меньший факел плазмы.

Устройство атомно-эмиссионного спектрометра

Конструкция АЭС-спектрометра для регистрации испускания излучения атомами в целом подобна принципиальной схеме других оптических приборов (рис. 3.17).

Главной особенностью АЭС-спектрометра является отсутствие источника излучения, в качестве которого выступает сама проба.

Часто рядом с атомизатором (пламя, плазма) дополнительно устанавливается зеркало, фокусирующее испускаемое излучение в направлении детектора.

Установленный монохроматор пропускает лишь наиболее интенсивное излучение с длиной волны, соответствующей определяемому элементу, которое далее подается на детектор и, кроме того, устраняет излучение, мешающее определению элемента при использовании метода АЭС.

Для определения алюминия длина волны λ составляет 309,3 нм.

Таким способом можно определять концентрацию алюминия одновременно с другими элементами.

В качестве детекторов в АЭС (как и в ААС) используют фотоэлектронный умножитель (другое название — вторичный электронный умножитель, ВЭУ), так как обычно определение элементов проводят в видимом либо УФ-диапазоне.

Проба диспергируется с помощью пневматического распылителя или ультразвука (1 МГц) и поступает в измерительную систему. Пределы обнаружения при использовании ультразвукового диспергатора пробы

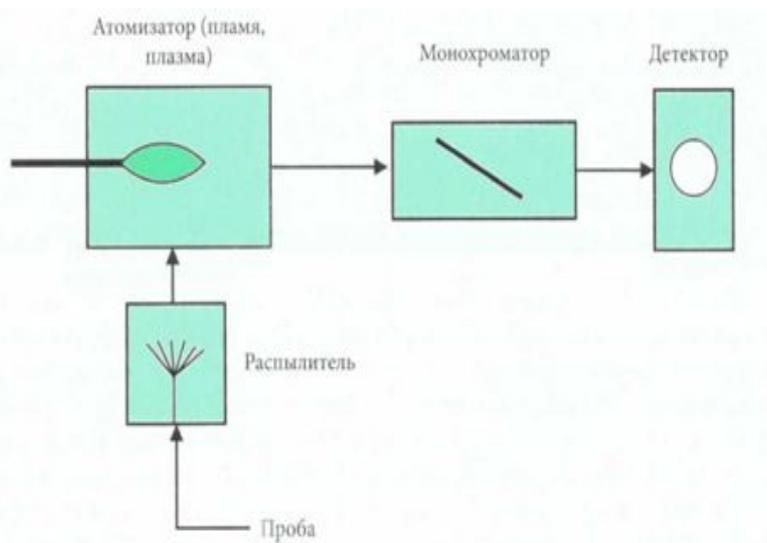


Рис. 3.17. Блок-схема АЭС-спектрометра

Количественная обработка результатов

- Для количественного определения элементов **пробу** сначала **растворяют в воде**, так как при сгорании органический растворитель испускает излучение, которое может привести к искажению результатов измерений.
- Подобно многим другим спектроскопическим методам анализа, **АЭС носит относительный характер**, т. е. установление концентрации аналита предполагает **построение калибровочной прямой с использованием соответствующих стандартных растворов**.
- При АЭС построение такой калибровочной прямой не вызывает сложностей, поскольку между величиной сигнала (при испускании излучения) и концентрацией в широком диапазоне концентраций **есть линейная зависимость**.

Количественная обработка результатов

- Чем больше атомов пробы содержится в пламени или плазме, тем выше интенсивность испускаемого излучения. Благодаря тому, что АЭС является эмиссионным спектроскопическим методом анализа, при котором величина поглощения не используется, **применять закон Ламберта — Бера в данном методе нельзя.**
- Величина сигнала является мерой концентрации аналитов; как и при хроматографии, сам сигнал представляет собой пики определенных размеров.
- С помощью всех современных интегрирующих устройств площади пиков измеряют в **мВ·мс** или величинах, пропорциональных этому произведению. **Зависимость площади пиков от концентрации является более или менее линейной и записывается в форме калибровочной кривой.**

Возможные неисправности в атомно-эмиссионной спектроскопии

- Как и в ААС, в АЭС **причиной искажения результатов может быть интерференция** (перекрывание линий) спектральных полос. Например, спектры испускания (эмиссии) трех элементов: железа, никеля и хрома — содержат сигналы с плохим разрешением, что может **привести к наложению линий на спектре**. Такие нарушения спектральной природы также могут вызываться собственной эмиссией пламени или рассеиванием света на твердых, труднолетучих частицах сажи.
- **Нарушения химической природы** не отличаются от подобных неисправностей при ААС и могут быть связаны, например, **с образованием труднолетучих соединений**.

Возможные неисправности в атомно-эмиссионной спектроскопии

- Искажение результатов может быть обусловлено и **собственной абсорбцией**.
- Собственная абсорбция возникает вследствие того, что температура пламени во внешнем конусе пламени ниже, чем во внутреннем.
- Поскольку степень возбуждения возрастает при увеличении температуры, то во внешнем конусе пламени содержится меньшее количество атомов, чем внутри пламени.
- Если характеристическое электромагнитное излучение испускают только возбужденные атомы во внутренней, наиболее высокотемпературной области пламени, то такое **излучение далее снова может поглощаться атомами, находящимися в основном состоянии, что приводит к ослаблению сигнала**. Проблема собственной абсорбции чаще всего наблюдается при высокой концентрации содержащегося в пробе аналита.
- **Неспектральные помехи** могут возникать из-за физических неисправностей, например **чрезмерных вязкости, плотности или поверхностного натяжения растворителя**.

Примеры расчетов

- Результаты анализа калибровочных стандартных растворов, используемых для количественного определения содержания алюминия в воде с использованием ИСП-АЭС, приведены в табл. Калибровочные растворы готовились из концентрированного раствора хлорида алюминия.

Калибровка с использованием растворов алюминия методом ИСП-АЭС для анализа технологической воды в процессе P3.1		
Номер раствора	Массовая концентрация $\beta(\text{Al})$, мкг/л	Величина сигнала, мВ · мс
1	500	6848
2	525	7022
3	550	7561
4	575	7799
5	600	8090
6	625	8122
7	650	8498
8	675	9122
9	700	9340

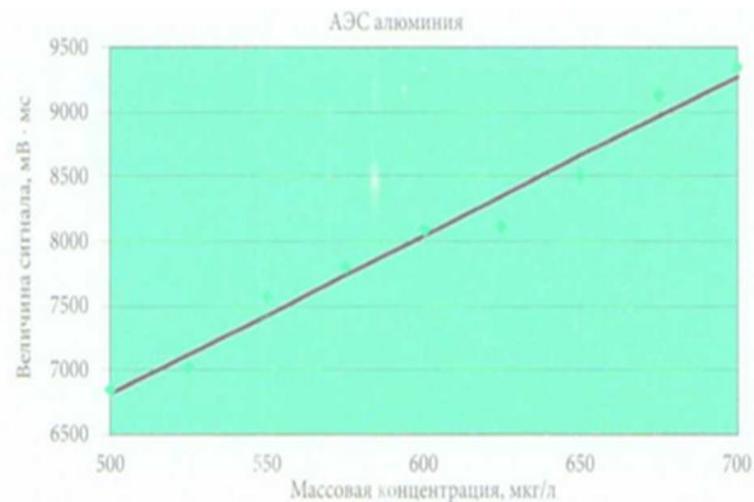


Рис. 3.18. Калибровочный график для количественного определения алюминия в процессе P3.1

- Анализ технологической воды проводился в тех же условиях; средняя величина полученного сигнала составила 9290 мВ · мс.
- Так как сигнал пробы попадает на верхнее окончание калибровочной кривой (рис. 3.18) и линейность метода не является идеальной, следовательно, результаты анализа нельзя признать достоверными.