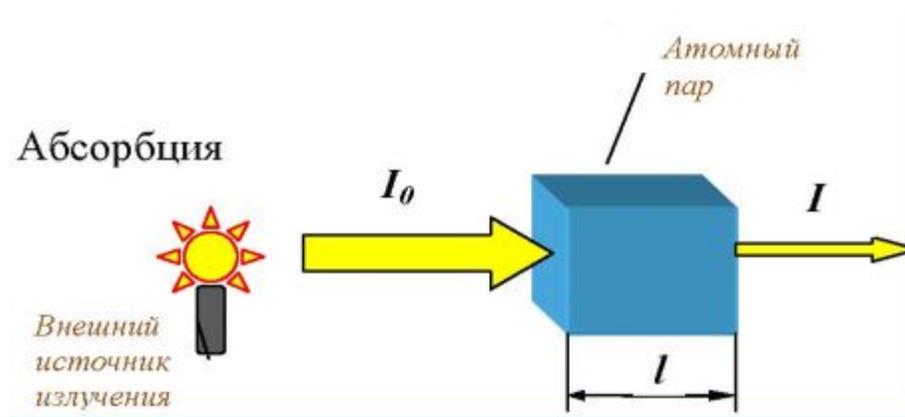


Атомно – абсорбционная спектроскопия (ААС)



Рассматриваются **спектры поглощения** свободных атомов вещества.

Метод основан на переводе вещества в **атомарное** состояние и измерении **интенсивности поглощения невозбужденными атомами**.

Метод ААС – для **количественного** анализа.

На вещество, предварительно переведенное в атомарное состояние, например, в пламени, подается **монохроматическое** излучение **УФ-, видимой** области спектра от внешнего источника. Эта энергия излучения вызывает изменение состояния **внешних валентных электронов** и соответствует **резонансному переходу**, т.е. на с нулевого на ближайший уровень. При этом **невозбужденные** атомы вещества **поглощают** энергию и переходят в возбужденное состояние.

В абсорбционных методах измеряется ослабление светового потока, связанное с поглощением кванта.



В эмиссионной спектроскопии возникновение аналитического сигнала обусловлено переходом электрона с возбужденного энергетического уровня на нижележащий уровень с испусканием кванта электромагнитного излучения.

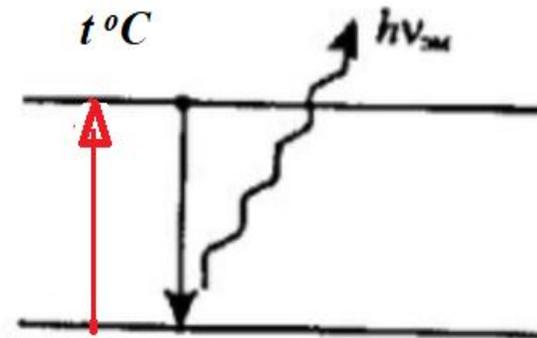
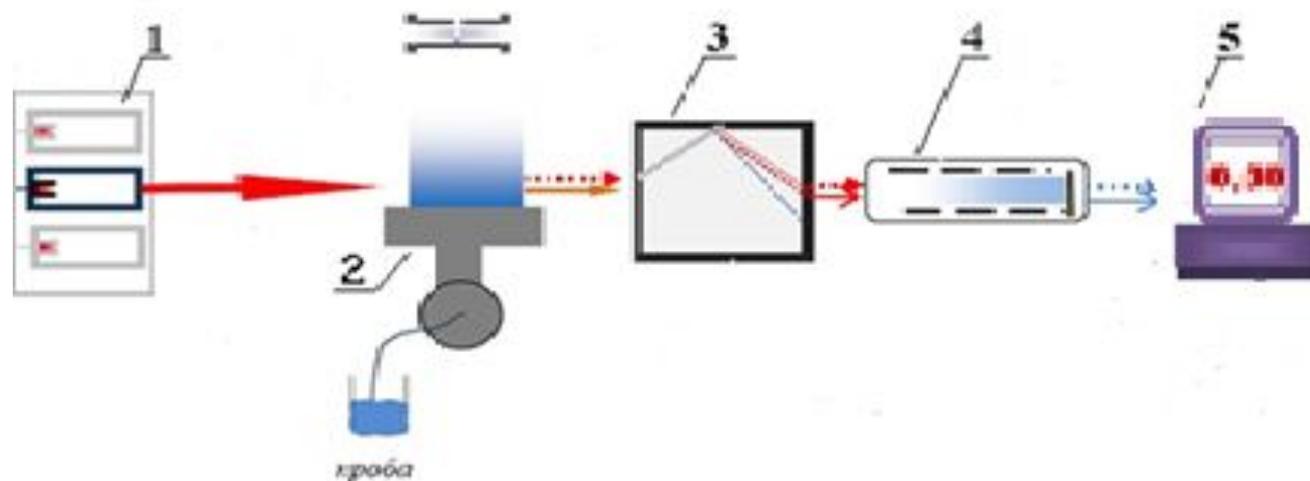


Схема прибора для ААС



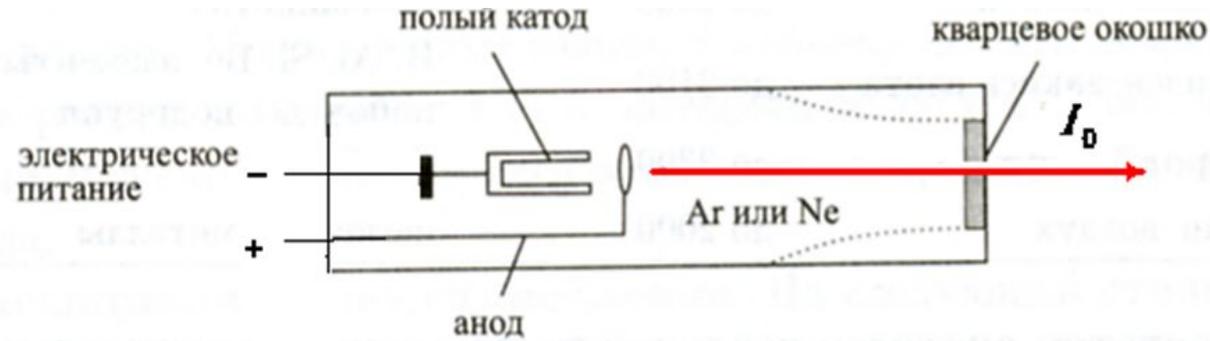
- 1 – источник излучения (лампа с полым катодом);
- 2 – атомизатор;
- 3 – монохроматор;
- 4 – приемник излучения;
- 5 – регистрирующее устройство.

Анализируемая проба подается в атомизатор (2).

Излучение от внешнего источника (1) проходит через атомный пар над **щелевой горелкой** (2). С помощью монохроматора (3) выделяет одну, наиболее интенсивную спектральную линию.

Приемником излучения служит фотоэлектронный умножитель (4). Выходной сигнал подается на отсчетное устройство (5). Отсчётное устройство (миллиамперметр) калиброван в единицах пропускания от 0 до 100 % и единицах поглощения – оптической плотности A от 0 до 2.

Источник излучения – лампа с полым катодом



Лампы с полым катодом - это газоразрядные лампы низкого давления, заполненные инертным газом, содержат внутри два электрода. Катод изготовлен из металла определяемого элемента. Лампы испускают не сплошной спектр, а **линейчатый эмиссионный спектр определяемого элемента**.

Между электродами создают напряжение порядка 300 - 600 В. В лампе возникает тлеющий разряд и атомы инертного газа ионизируются. Положительно заряженные ионы инертного газа ускоряются под действием электрического поля и бомбардируют поверхность катода. Происходит испарение материала катода в виде атомов и их возбуждение. Возбужденные атомы испускают излучение. Возникает характерное свечение, спектр которого состоит из линий элемента, которым покрыт катод. Получаемое излучение далее попадает на анализируемый образец.

Для определения каждого элемента требуется устанавливать свою специализированную лампу с полым катодом.

Условия, соблюдение которых необходимо для измерения сигнала атомной абсорбции:



Спектры: а - эмиссии источника излучения (лампы с полым катодом); б - поглощения анализируемого образца

- Длина волны максимального поглощения атомного пара должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника.

Если не выполняется, то атомная абсорбция не происходит.

- Ширина спектральной линии поглощения атомных паров должна быть, по крайней мере, в два раза больше ширины линии испускания источника.

Если не выполняется, т.е. наоборот, то атомами будет поглощаться лишь часть излучения источника, что снижает чувствительность определения.

Атомизатор

- **Источники атомизации:**
 - – пламёна;
 - - электротермические (непламенные) атомизаторы.
- **Назначение** – перевод пробы в атомарное состояние. Рабочий диапазон температур (900 – 3000 °С) ниже чем в АЭС, т.к. не надо переводить атомы в возбужденное состояние.
- В невозбужденном атомарном состоянии находится ~ 98 % атомов, поэтому чувствительность метода ААС высокая.
- **Пламенная атомизация** используется для анализа **растворов**, который распыляется в пламя горелки. Используют щелевые горелки, в которых пламя имеет форму узкой вытянутой щели. Продольная длина пламени составляет 5- 10 см. Такая форма обеспечивает высокое значение толщины поглощающего слоя l , и в соответствии с основным законом светопоглощения приводит к более высоким значениям оптической плотности.

. Для атомизации веществ используют пламена различных типов. При этом должны выполняться ряд условий:

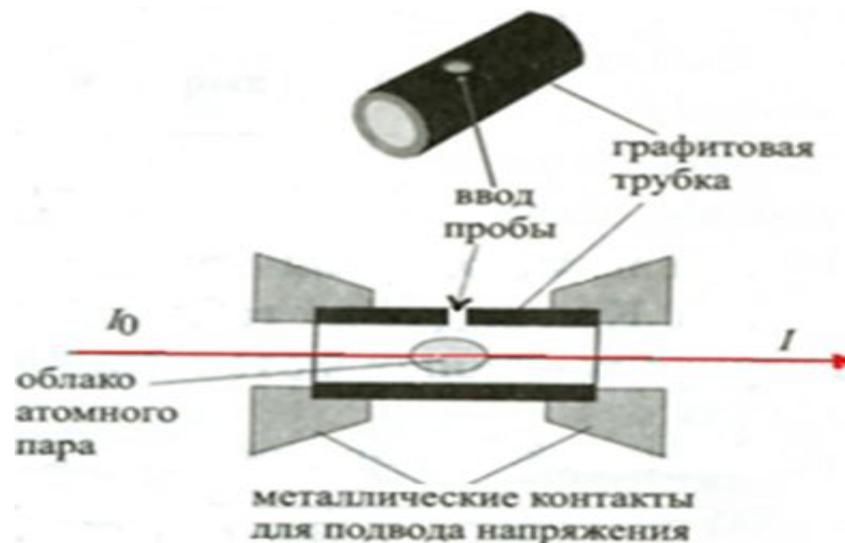
- Пламя должно быть высоко прозрачным (невысокая оптическая плотность во всем спектральном интервале от 190 до 860 нм).
- Собственное излучение пламени должно быть слабым.
- Эффективность атомизации в пламени должна быть как можно большей.
- Степень ионизации определяемого элемента должна быть низкой.

Составы газовых смесей для пламенной ААС

Газовая смесь (горючий газ — окислитель)	Температура, К	Определяемые элементы
ацетилен-воздух	до 2500	большинство
ацетилен-закись азота	до 3100	B, Al, Si, Be, элементы 3–5 побочных подгрупп
водород-воздух	до 2300	As, Se
метан-воздух	до 2000	щелочные металлы

Для атомизации **твёрдых веществ** и жидкостей используют **графитовые кюветы**, представляющие собой графитовые трубки, нагреваемые электрическим током.

Получение атомного пара в ограниченном пространстве и инертной атмосфере резко понижает пределы обнаружения для растворов с 10^{-3} до 10^{-6} мг /л. Пробу в виде порошка или жидкости наносят на торец вспомогательного электрода и вставляют в отверстие графитовой трубки. Проба испаряется, и нагретая трубка заполняется атомными парами. Излучение проходит через центральную часть графитовой трубки.

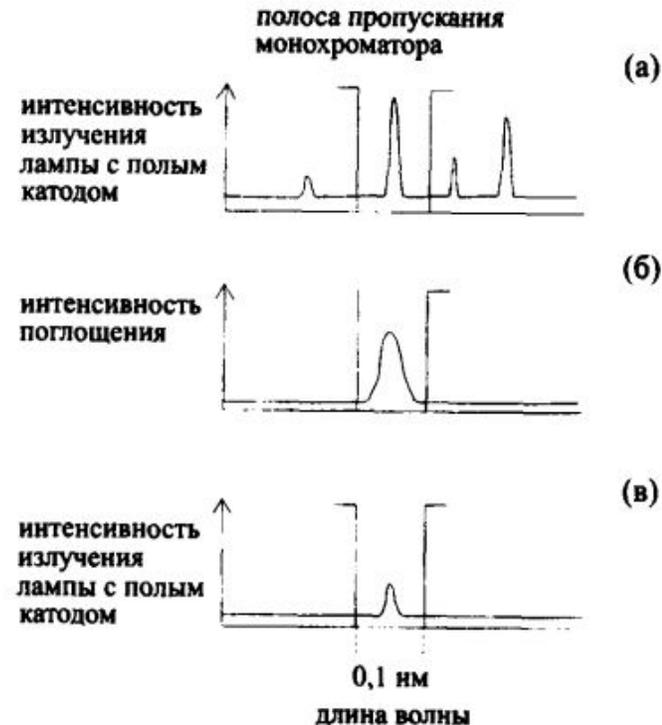


Количественный анализ

- Количественный анализ основан на измерении интенсивности поглощения при выбранной длине волны.
- Закон атомного поглощения аналогичный закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \lg(I_0/I) = \epsilon l C,$$

- где **A** – атомное поглощение (оптическая плотность); **величина относительная**.
- I_0 и I – интенсивность падающего и прошедшего излучения;
- ϵ – коэффициент поглощения свободными атомами, постоянная величина, зависит от природы вещества и частоты излучения;
- l – толщина поглощающего слоя (пламени);
- C – концентрация поглощающих частиц в пламени.



- Схема процесса поглощения атомами света лампы с полым катодом. (а) — спектр испускания лампы, (б) — атомная линия поглощения, (в) — интенсивность света лампы, прошедшего через атомизатор и монохроматор.

Выражение можно записать в виде

$$A = KC_p,$$

где K – коэффициент, включающий в себя постоянную ϵ , толщину пламени l и соотношение концентрации вещества в растворе и пламени;

C_p – концентрация определяемого элемента в анализируемом растворе. При стационарном режиме работы прибора концентрация атомов в пламени пропорциональна концентрации атомов в растворе. Коэффициент K зависит от условий анализа и находится опытным путем (по градуировочной прямой).

Для количественных определений в ААС используют метод градуировочного графика, метод ограничивающих растворов, метод добавок.



Зависимость атомного поглощения от концентрации раствора

Характеристики и применение методов атомной спектроскопии

Характеристика методов АЭС					
Источник возбуждения/ (метод)	T °C	Состояние пробы	Стабильность режима источника возбуждения, S_r	C_{min} , %	Определяемые элементы
Пламя (пламенная фотометрия)	900-3000	раствор	0,01-0,05	10^{-7}	Щел., щел-зем. металлы
Электрическая дуга (АЭС)	3000-7000	Тв.	0,1-0,2	10^{-4}	Металлы, неметаллы (кроме галогенов)
Электрическая искра (АЭС)	7000-10000	Тв.	0,1	10^{-4}	Металлы, неметаллы (+галогены)
Индуктивно-связанная плазма (АЭС-ИСП)	От 10000	Раствор. Тв.	0,01-0,05	10^{-8}	Металлы. Трудно испаряемые оксиды и возбудимые элементы (P, B, S, As, Mo)

Атомно-эмиссионная спектроскопия

Достоинства	Ограничения
Многоэлементный анализ (до 15-20 элементов одновременно)	Влияние неоднородности пробы
Качественный и количественный анализ (~ 80 элементов)	Нестабильность источника возбуждения
Экспрессность определения. Определяют 10-12 элементов за 5-6 минут.	Большая погрешность, 5 -10 %
Маленькая проба 0,1 – 1 мг	
Высокая чувствительность 10^{-4} - $10^{-7}\%$ (зависит от способа атомизации)	
Определение примесей	
Применение	
Объекты металлургии, горной и химической промышленности, энергомашиностроения, определение примесей металлов на волокнах и тканях и др.	
Металлы и сплавы, руды, почвы, природные и сточные воды, объекты биологии и медицины	

Пламенная фотометрия

Достоинства	Ограничения
Количественный анализ. Определение щелочных и щелочноземельных металлов (при повышении температуры пламени – ~ 60 элементов)	Одноэлементный анализ Ионы металлов в растворах
Высокая чувствительность, от 0,1 мг/л	Влияние фонового излучения пламени
Экспрессность определения	Только для низких концентраций (влияние самопоглощения)
Простая аппаратура	Взаимное влияние элементов при одной λ
Маленькая погрешность 1 – 3 %	
Применение: анализ технологических растворов, природных и сточных вод.	

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Достоинства	Ограничения
Колебания температуры атомизатора почти не влияет на долю невозбужденных атомов	Одноэлементный анализ. Для каждого элемента своя лампа.
Количественный анализ, в основном металлы (~ 80 элементов)	Анализ растворов
Селективность (нет взаимного влияния соседних спектров)	
Экспрессность	Недостаточная правильность при больших концентрациях
Высокая чувствительность (выше чем в АЭС).	Диапазон определяемых концентраций 1-2 порядка (зависит от измерения A)
Определение примесей	
Погрешность, 1 -4 %	
Применение	
Анализ вод, вытяжек из почв, биологических объектов, удобрений, минералов и др. объектов	