

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

***БРАТСКИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО–БУМАЖНЫЙ КОЛЛЕДЖ***  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
“БРАТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ”

Специальность 18.02.12 «  
химических соединений»

## **МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

**По МДК.01.01. Основы аналитической химии и физико-химических  
методов анализа**

***КРАТКИЙ КУРС ЛЕКЦИЙ по теме «Пламенная фотометрия и  
атомно-абсорбционный анализ»***

Братск 2019

Составила (разработала)

Лысова Г.И., преподаватель кафедры химико - механических дисциплин

Рассмотрено на заседании кафедры химико – механических дисциплин

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. \_\_\_\_\_

Одобрено и утверждено редакционно-издательским советом

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. № \_\_\_\_\_

## Содержание

Введение .....	3
1. Теоретические основы пламенной фотометрии.....	6
2. Теоретические основы атомно-абсорбционного анализа.....	

## Введение

Методическое пособие по МДК.01.01. Основы аналитической химии и физико-химических методов анализа предназначено для студентов специальности 18.02.01 «Аналитический контроль качества химических соединений» в качестве руководящего документа в изучении темы «Пламенная фотометрия и атомно-абсорбционный анализ».

В методическом пособии представлены теоретический материал по пламенной фотометрии и атомно-абсорбционному методу определений веществ, собраны задачи для закрепления изученного материала. По окончании данной работы приведены вопросы для самоконтроля студентов.

Методическое пособие дает возможность самостоятельно изучить материал, закрепляя полученные знания на практике, пользуясь индивидуальными консультациями преподавателя. Дает возможность студенту распределить свои силы при изучении данной темы, дает возможность проявить инициативу при выполнении индивидуальных заданий по согласованию с преподавателем.

Индивидуальная работа студентов дает возможность преподавателю осуществлять контроль за самостоятельной работой студента, качеством выполнения индивидуальных заданий, дифференцированно подойти к оценке знаний.

Изучение материала по теме «Пламенная фотометрия и атомно-абсорбционный анализ» предложено по типу блока.

Блок включает в себя:

- Самостоятельное изучение теоретических основ методов при непосредственной помощи преподавателя.
- Изучение назначения, принципов действия приборов, схем приборов.
- Изучение правил работы на приборах.
- Закрепление полученных знаний по данной теме с помощью выполнения практических упражнений и решения задач.
- Устный зачет по теме.

Изучение данного блока следует проводить в следующем порядке:

- Оформить тематический план темы.
- Выполнить конспект лекций.
- Выполнить практические работы по данной теме.
- Подготовиться к устному зачету по данной теме.

Изучая данный раздел спектрального анализа

***Студент должен знать:***

Происхождение атомных характеристик спектров испускания и поглощения. Зависимость абсорбционности от концентрации элементов в пробе и условия атомизации. Получение и регистрация линий поглощения. Принципиальную схему атомно-абсорбционного спектрофотометра. Особенности этапов атомно-абсорбционного анализа. Особенности

используемых спектрометров и источников света. Особенности проведения количественного анализа. Условия измерений в количественном анализе. Характеристику возможных ошибок.

***Уметь:***

· Подбирать источник атомизации и возбуждения в зависимости от поставленной задачи.

· Выбирать методики определения.

· Подбирать условия анализа.

· Рассчитывать концентрации: методом постоянного градуировочного графика, методом добавок.

· Рассчитывать ошибки анализа.

***Самостоятельная работа студента.***

Выполняется студентом по согласованию с преподавателем.

## 1. Теоретические основы пламенной фотометрии

Пламенная фотометрия - раздел атомно-эмиссионного спектрального анализа. Основой метода является возбуждение в пламени спектра определяемого элемента и непосредственное измерение интенсивности свечения аналитической линии.

Анализируемый раствор с помощью распылителя переводят в аэрозоль и подают в пламя горелки. Под действием высокой температуры испаряется растворитель, удаляется кристаллизационная вода, испаряются твердые остатки, молекулы которых распадаются на атомы и, возбуждаясь, испускают спектр. В пламени возможен анализ не только жидких, но и твердых порошкообразных проб.

Термическая энергия высокотемпературного пламени значительно ниже энергии дуги или искры. Поэтому в пламени возбуждаются только наиболее чувствительные спектральные линии с низкими потенциалами возбуждения. Число элементов, определяемых этим методом, значительно меньше, чем при возбуждении электрическими источниками света. В пламенном фотометре любого типа различают три основные части: системы возбуждения и выделения аналитической спектральной линии и систему регистрации интенсивности излучения линии.

Система возбуждения спектральных линий состоит из распылителя и распылительной камеры, смесителя-отстойника, горелки и пламени. Топливом для горелки служат горючие газы, приведенные в таблице 1, и газ-окислитель - баллонный кислород или сжатый воздух от компрессора.

Таблица 1 - Температура пламен, используемых в методе пламенной фотометрии

Горючий газ	Температура, °С	
	воздух	кислород
Ацетилен	2100-2530	3000-3500
Бутан	1300-1900	2900
Водород *	2000-2320	2500-2800
Динитрил-ацетилдикарбоновая кислота	-	5260
Метан		2720-3010
Оксид углерода	1955-2150	2700
Пропан	-	2800-3070
Светильный газ	1900-2190	2700-2800
Циан, дициан	1700-2170	4700-5200
Этилен	2590	
	1895	

\*В атмосфере N<sub>2</sub>O - 2690, фтора - 4800.

Система выделения спектральной линии состоит из светофильтров или спектральных приборов - монохроматоров. Светофильтр должен быть выбран таким образом, чтобы максимум его пропускания совпадал с длиной волны спектральной линии или молекулярной полосы определяемого элемента. Для разделения нескольких близко расположенных спектральных линий удобнее применять монохроматоры или полихроматоры - спектральные приборы, у которых на выходе установлены щели, которые позволяют выделить необходимые линии (пламенные спектрофотометры).

Регистрирующая система объединяет все средства обнаружения и регистрации интенсивности излучения спектральной линии. В нее входят фотоэлементы или фотоэлектромножители, усилительные и регистрирующие приборы.

На рисунке 1 приведена принципиальная схема пламенного спектрофотометра. Одной из основных частей пламенного фотометра или спектрофотометра являются распылители и горелки. В пламенной фотометрии применяют горелки двух типов: нераспыляющие (ламинарные) и распыляющие (турбулентные). Нераспыляющие горелки имеют внешнюю распылительную систему. Образующие в ней аэрозоли вместе с газом-окислителем подаются в конденсационную камеру - смеситель, где смешиваются с горючим газом и затем попадают в пламя горелки. В комбинированных горелках-распылителях окислителя применяют кислород. Для стабилизации режима горения таких горелок необходимо увеличивать скорость истечения газов из сопла горелки, что делает поток газов турбулентным. В горелках такого типа анализируемый раствор втягивается газом-окислителем в капилляр и затем распыляется в реакционную зону пламени. Существенной частью нераспыляющих горелок являются их наконечники с тонкой защитной сеткой или щелевые, обеспечивающие равномерное горение пламени без проскока его в корпус горелки.

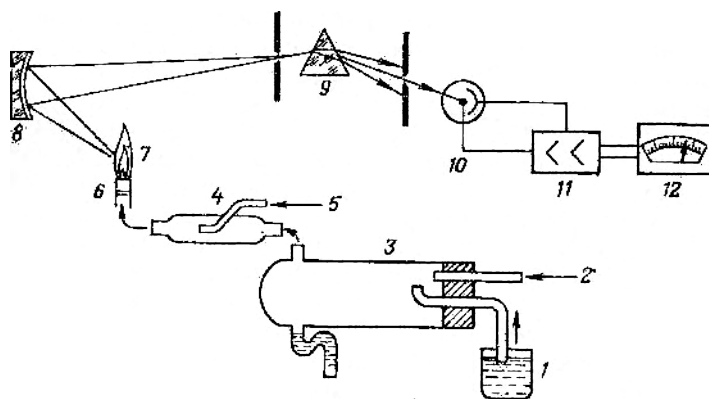


Рисунок 1- Принципиальная схема пламенного фотометра:

1 - анализируемый раствор; 2 - подача газа-окислителя (воздух, воздух, обогащенный кислородом); 3 - распылитель; 4 - отстойник-смеситель; 5 - подача газа-топлива; 6 - горелка; 7 - пламя; 8 -зеркало-конденсор; 9 - монохроматор

(светофильтр, прибор); 10 - фотоэлемент, фотоумножитель; 11, 12 - усилитель и отсчетно-регистрирующее устройство.

Основными факторами, определяющими свойства и температуру пламени являются состав горючей смеси, состоящей из газа-топлива и газа-окислителя, количество и состав вводимого в пламя анализируемого раствора, закономерности процесса генерации аэрозоля и испарения капель, формирующие действие сопла горелки на поток аэрозоля. Поэтому в таблице 1 приведены граничные значения температуры пламен для газовых смесей по данным разных авторов, которые почти не отличаются от теоретически рассчитанных.

В ламинарном пламени нераспыляющей горелки различают три основные зоны: внутренний и внешний конусы и тонкую высокотемпературную зону (рисунок 2). Поверхность внутреннего конуса пламени определяется положением фронта горения газовой смеси. Для стабилизации пламени в пространстве необходимо, чтобы скорость истечения потока газов из сопла горелки и скорость распространения фронта горения газовой смеси были примерно одинаковыми. Скорость распространения фронта горения для обычно применяемых в пламенной фотометрии смесей горючих газов с воздухом составляет 0,2-0,4 м/с, а с кислородом - на порядок выше. Поэтому для обеспечения стабильного режима горения необходимо выбирать и соответствующую скорость истечения горючей смеси из сопла горелки.

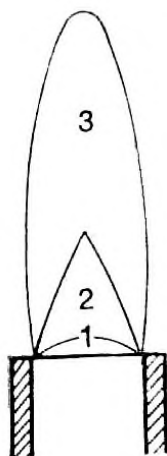


Рисунок 2- Зоны ламинарного пламени:

1- первичная реакционная зона; 2 - зона внутреннего конуса; 3 - вторичная реакционная зона.

Условия устойчивости горения пламени соответствуют допустимому соотношению скоростей горения и истечения потоков газов. Если же скорость истечения превысит некоторую критическую, то фронт горения может удалиться от краев сопла. Тогда произойдет «отрыв», и пламя погаснет. При недостаточной



скорости истечения происходит проскок пламени внутрь горелки, что может вызвать повреждение всей системы.

Для повышения чувствительности пламенно-спектрофотометрических определений иногда применяют дополнительное искровое возбуждение аэрозоли. Для этого искровой разряд между двумя электродами пересекает пламя над внутренним восстановительным конусом.

### **Фотометр фотоэлектрический пламенный ПФМ**

Этот прибор предназначен для количественного анализа элементов методом пламенной эмиссионной спектроскопии. В качестве горючего газа используются ацетилен, пропан-бутан в баллонах или природный газ. Монохроматизаторами служат интерференционные светофильтры: в комплект прибора входят светофильтры для анализа Li, Na, K, Cs. По требованию заказчика могут быть поставлены светофильтры, позволяющие определять Sr, Rb, Cs, Ba, В, Сг, Mn и Mg. Приёмником излучения является мультищелочной фотоэлемент Ф-9, измерительным прибором - микроамперметр М-907. Оптическая схема пламенного фотометра ПФМ приведена на рисунке 3.

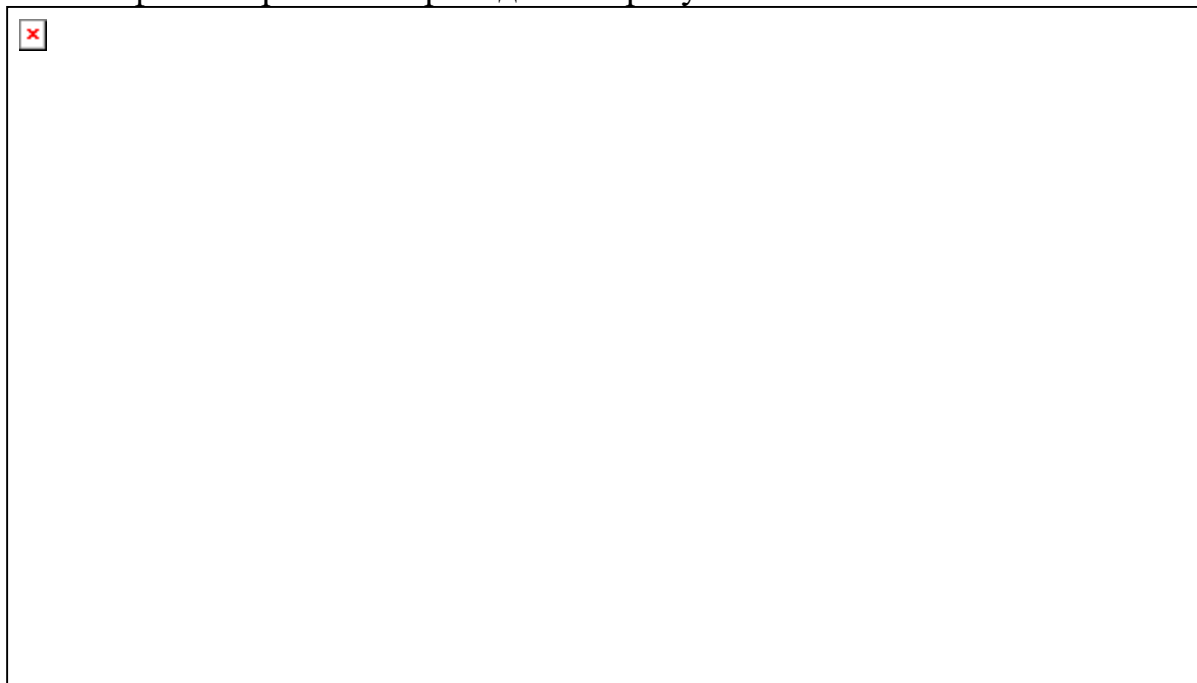


Рисунок 3 - Оптическая схема пламенного фотометра ПФМ:

1 - защитное стекло смотрового окна; 2 - рефлектор; 3 - горелка; 4 - диафрагма; 5 - конденсор; 6 - светофильтр; 7 - линза; 8 - защитное стекло перед фотоэлементом; 9 – фотоэлемент.

Комплект фотометра ПФМ (рисунок 4) состоит из двух блоков: блока компрессора 17 и фотометра 3. Блок компрессора соединяется с фотометром электрическим шнуром (через разъем) и шлангом для подачи воздуха.

Измерения с помощью фотометра ПФМ выполняют следующим образом.

- С помощью штепсельной вилки подсоединяют фотометр к электрической сети. Включают тумблер 9 (рисунок 5) и прогревают электрическую схему в течение 15 мин.

- Ручку «диафрагма» 13 устанавливают в положение, соответствующее полному перекрытию светового потока, ручку 6 - в положение «1 000» (минимальная чувствительность фотометра) и ручками «грубо» 8 и «точно» 11 устанавливают стрелку микроамперметра на нуль.

- Тумблером 10 включают компрессор и регулятором 15 «воздух» устанавливают давление по манометру 4 в пределах 0,04 МПа (0,4 атм).

- Убеждаются в том, что распылитель всасывает жидкость из стакана и вентиль на редукторе баллона для газов закрыт. Проверяют работу блока поджига: при нажатии на кнопку 14 над колпачком горелки должна проскакивать прерывистая искра.

- Открывают вентиль на редукторе баллона и, плавно поворачивая ручку 16, подают газ в горелку. Наблюдают по ротаметру 1 за увеличением расхода газа. Для ацетилена и природного газа расход должен быть в пределах 6-20 делений по шкале ротаметра, для пропан-бутана - 3-10 делений. Одновременно с подачей газа в горелку нажимают кнопку поджигания 14 до тех пор, пока не произойдет воспламенение газа. Наблюдение ведут через смотровое окно 2.

- Регулируя расход газа (ручка 16) и воздуха (ручка 15), добиваются, чтобы конусы пламени не были сильно вытянутыми, имели голубое свечение, были ярко очерчены и горели спокойно, без мерцания.

- Ручкой 12 устанавливают необходимый светофильтр. Ручку 6 ставят в положение «1» (максимальная чувствительность), диафрагму 13 - в среднее положение, вводят в пламя через распылитель дистиллированную воду и ручками 8 и 11 устанавливают стрелку микроамперметра на нуль.

- Поочередно вводят в пламя стандартные растворы, начиная с наиболее разбавленного, и каждый раз снимают показания микроамперметра. Перед фотометрированием очередного раствора промывают систему дистиллированной водой, проверяя каждый раз, не изменилось ли нулевое положение стрелки микроамперметра. Если стрелка отклонилась от нулевого положения, ручками 8 и 11 ее снова устанавливают на нуль.

- Во время измерений расход газа и давление воздуха должны быть постоянными.

- С увеличением концентрации растворов чувствительность фотометра может быть уменьшена с помощью ручки 6. Если же, наоборот, во время измерений обнаружится недостаток чувствительности, ручку 13 устанавливают в положение максимального пропускания светового пучка.

- При фотометрировании раствора с неизвестной концентрацией устанавливают ручку 6 в положение «1000», соответствующее наименьшей чувствительности, а затем увеличивают чувствительность до тех пор, пока удастся снять показания по микроамперметру.

· По окончании работы закрывают вентиль подачи газа сначала на баллоне, а затем на редукторе. Промывают горелку дистиллированной водой через распылитель. Отключают компрессор и выключают питание фотометра.

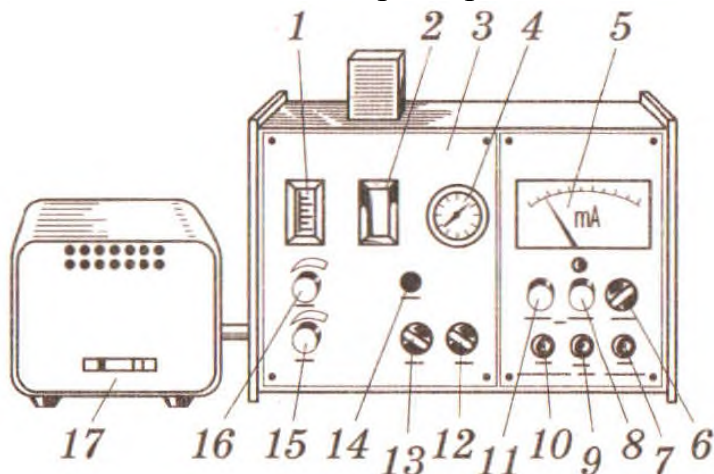


Рисунок 4 - Пламенный фотометр ПФМ:

1 - ротаметр для измерения расхода газа; 2 - смотровое окно для наблюдения за пламенем; 3 - фотометр; 4 - манометр; 5 - микроамперметр; 6 – ручка чувствительности; 7 - окно сигнальной лампы; 8. 11 - ручки потенциометров «грубо» и «точно»; 9.10 - тумблеры включения прибора и компрессора; 12- ручка переключения светофильтров; 13 - ручка перекрытия светового пучка, 14 - кнопка поджигания пламени горелки; 15 - ручка регулятора давления воздуха; 16 - ручка регулятора расхода газа; 17 – компрессор.

### **Указания по технике безопасности при работе на приборе**

К работе допускаются только лица, изучившие специальную инструкцию по технике безопасности при работе на фотометре ПФМ. После собеседования с преподавателем студент ставит свою подпись в журнале, что удостоверяет усвоение им правил работы.

### **Количественный анализ веществ методом пламенной фотометрии**

Методом можно определить содержание различных элементов. Однако метод, главным образом, используется для определения щелочных и щелочноземельных металлов. Возбуждение атомов щелочными металлами происходит при температуре 1200 – 1400 °С такую температуру дает пламя смеси воздуха с пропаном, бутаном, светильным газом. Для возбуждения атомов щелочноземельных металлов необходима температура 2300 °С (смесь воздуха с ацетиленом).

Определения совершаются очень быстро, поскольку в большинстве случаев предварительная изоляция определяемого элемента не нужна. Объем необходимый для анализа раствора очень мал, а точность анализа составляет 2 -

5%. Все эти качества метода обуславливают его широкое применение, особенно для определения щелочных металлов, для которых нет большого выбора удобных количественных методов.

### **Калибровочный график**

Перед фотоэлементом пламенного фотометра устанавливают светофильтр. В стакан распылителя наливают дистиллированной воды и вводят ее в пламя газовой горелки. Необходимо поддерживать давление воздуха и горючего газа постоянным. Если при вспыскивании воды стрелка отклонится, ее снова устанавливают на 0 корректором. Затем в стакан распылителя наливают стандартный раствор и записывают результаты. На основании полученных результатов строят калибровочный график, откладывая по оси ординат отсчеты, а по оси абсцисс - содержание элементов в стандартных растворах.

Особое значение для хорошей воспроизводимости и точности метода имеет условие близости составов стандартных и анализируемых растворов, поскольку различия в остальных компонентах раствора могут вызывать существенные отклонения в измерении интенсивности, а отсюда и концентрации. Когда концентрация определяемого элемента очень низка, используют его наиболее интенсивные аналитические линии, при более же высоких концентрациях нужно работать с др. более слабыми линиями, или же прибегать к разбавлению анализируемого раствора.

### **Факторы, влияющие на чувствительность и точность определения**

Факторы, влияющие на чувствительность и точность определения очень разнообразны. Например, при измерении эмиссии в определенной спектральной области нужно всегда учитывать и интенсивность света, излученного в этой области самим пламенем; последняя обусловлена сгоранием газовой смеси, наличием твердых раскаленных частиц в пламени и полосами излучения, связанно с образованием в нем свободных радикалов или стабильных молекул. Наличие этого светового фона, к которому прибавляется свет, излученный определенным элементом, естественно снижает чувствительность определения. Последняя может уменьшиться и при определении очень легко возбудимых элементов, если температура пламени очень высокая, поскольку значительная часть атомов в газовой фазе может быть ионизирована, а это снижает интенсивность линий нейтральных атомов, измеряемую в опыте. Подобное снижение чувствительности может наступить и при посторонних реакциях атомов определяемого элемента с некоторыми из компонентов газовой смеси или продуктами ее сгорания, но при условии образования новых соединений.

## Общая характеристика метода

Метод основан на измерении интенсивности излучения атомов, возбужденных нагреванием вещества в пламени. Для этого вводят раствор исследуемого вещества в виде аэрозоли в пламя газовой горелки при помощи сжатого воздуха. Легко возбуждаемые элементы при этом излучают лучи определенной длины волны и окрашивают пламя. В некотором интервале концентрации интенсивности излучения атомов пропорциональна концентрации атомов в растворе, который вводят в пламя (рисунок 2). На прямолинейном участке зависимость ( $I$  от  $C$ ) выражается уравнением:

$$I = k C, \quad (1)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности;

$C$  – концентрация излучающего элемента в растворе.

На зависимость  $I$  от  $C$  влияет очень много факторов, поэтому для получения результатов необходимо проводить измерения в стандартных условиях. Интенсивность излучения определяют при помощи фотоэлемента. Как известно, фототоки, возникающие при освещении фотоэлементов, прямо пропорциональны в пределах интенсивности падающего светового потока:

$$I = k a, \quad (2)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности;

$a$  – сила фототока.

Источник возбуждения спектра – пламени имеет сравнительно невысокую температуру, поэтому получаемые спектры сравнительно простые и не содержат много линий. Простота спектров дает возможность выделять искомые спектральные линии при помощи светофильтров или монохроматоров малой дисперсии. Метод пламенной фотометрии является разновидностью эмиссионного спектрального анализа.

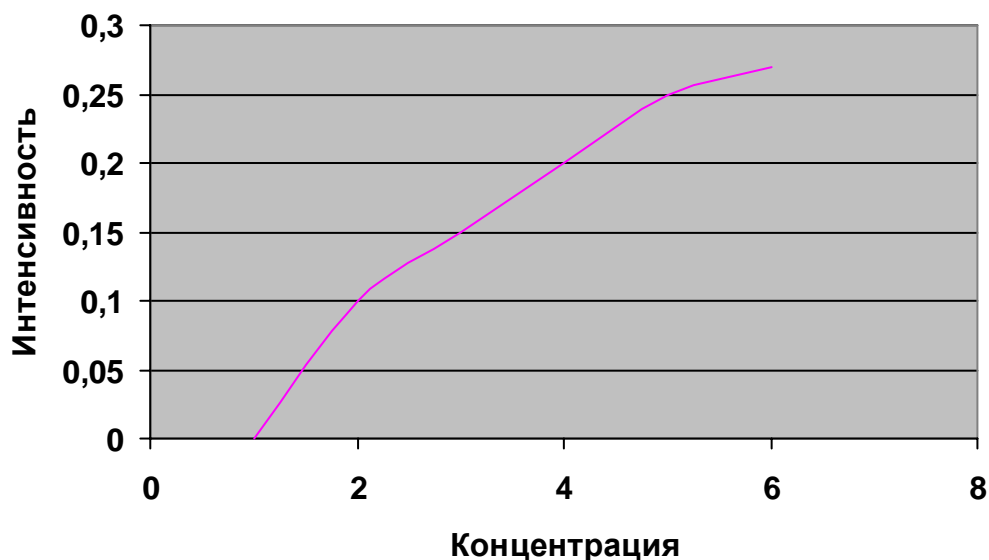


Рисунок 5 - Зависимость интенсивности излучения от концентрации излучающего элемента в растворе.

Число элементов, определяемых методом пламенной фотометрии, зависит главным образом от температуры пламени, способов выделения аналитической линии и регистрации ее интенсивности. Применение пламенных спектрофотометров дает возможность определять более семидесяти элементов. Обычно этим методом определяют щелочные и щелочноземельные элементы, имеющие потенциал возбуждения не более 5 эВ. Практически невозможно определить этим методом неметаллы.

Спектральные свойства элементов характеризуются их спектром, испускаемым в пламени. Многие элементы испускают в пламени спектр с хорошо выраженными линиями нейтральных атомов (щелочные, щелочноземельные элементы, элементы IБ, IIБ и IIIБ групп и другие). Ряд элементов в пламени испускают молекулярные полосы оксидов (элементы групп IIIА, IVА, VА, VIА, VIIА) или же сплошной спектр (Ti, Mo, U, Zn).

Чувствительность пламенно-фотометрических определений в значительной степени зависит от чувствительности используемых в анализе спектральных линий, их интенсивности, температуры пламени, конструкции прибора и системы регистрации излучения. Предел обнаружения методом пламенной фотометрии (в г/мл) для одних элементов составляет по наиболее чувствительным линиям  $\rho C = 8$  (Bi, Cu, Li, Mn, Na, Rb), а для других  $\rho C = 3$  (Zn).

### Методики выполнения анализа

Фотометрия пламени, является разновидностью эмиссионного анализа, основана на изучении эмиссионных спектров элементов анализирующего вещества, возникающих под влиянием мягких источников возбуждения. Метод

дает возможность судить о содержании в анализируемом образце главным образом щелочных и щелочноземельных металлов и других элементов.

## Элементы

Ниже приводятся важнейшие особенности определения элементов периодической системы. Для каждого элемента указана самая чувствительная аналитическая линия, спектральная ширина щели, характеристическая концентрация и предел обнаружения. Концентрация обнаружения, линейная рабочая область, концентрация рабочей области, оптимальное пламя и другие.

Указаны более существенные влияния и методы их устроения.

### *Калий*

В окислительном воздушно - ацетиленовом пламени к определению с большой чувствительностью и точностью. Более чувствительная линия резонансного дублета 766.5 нм фотометрируется со спектральной шириной щели 1-2 нм. Другая линия дублета - 769.9 нм - в два раза менее чувствительна. Предел обнаружения 0.002 мкг/мл, но с наименьшей селективностью (за счет нахождения эмиссионной молекулярной полосы CaOH);  $S_x = 0.04$  и  $S_p$  обл. = до 2 мкг/мл. Необходима добавка ионизационного буфера (1% Cs или Na) и уравнивание содержания кислот в пробах и стандартных растворах.

Для определения очень низких содержаний можно использовать воздушно-пропановое пламя, которое позволяет получить в 2-3 раза большую чувствительность. При этом отпадает необходимость в ионизационном буфере и связанной с этим холостой пробе. Рекомендуется применение трехщелевой горелки. Однако, влияние кислот в этом пламени более существенно и воспроизводимость хуже.

### *Литий*

Определяется с очень высокими чувствительностью и селективностью. Для резонансной линии 670,8 нм при спектральной ширине щели 0,7 нм  $S_x=0,035$ ,  $S_{обн}=0,0003$ ,  $S_p$ . обл. = до 2мкг/мл.

Для определения высоких содержаний используются линии 323,3 и 610,4 нм с чувствительностью в 300 и, соответственно, 4000 раз более низкой, чем для резонансной. В окислительном воздушно-ацетиленовом пламени селективность определения высокая. Необходимо добавление спектрохимического буфера (0,1% KCl) и уравнивание содержаний кислот в пробах и стандартных растворах. Возможно неселективное поглощение полосы SrOH, которое следует скорректировать с помощью галогенной или кобальтовой лампы по линии Co 670,8 нм.

Возможны потери при сгорании и сильное понижение поглощения в присутствии хлоридов. Необходима тщательная отработка температурного режима для данной матрицы.

### *Кальций*

Кальций определяется в высокотемпературном стехиометрическом пламени  $C_2H_2-N_2O$  с высокими чувствительностями и селективностью. Этот вариант ААС- наилучший и наиболее хорошо используемый в современной аналитической практике. По резонансной линии 422,7 нм при спектральной ширине щели 0,7 нс  $S_x=0,005$   $S_{обн}=0,005$  и Ср. обл. = до 5 мкг/мл. Для получения лучшей воспроизводимости рекомендуется высокий ток лампы и малая спектральная ширина щели (0,2 нм), которая уменьшает влияние эмиссионных шумов. Необходим тщательный выбор рабочей высоты и стехиометрии пламени, а также добавление 0,2% KCl (ионизационный буфер), в этих условиях определение достаточно селективно за исключением случаев, когда мешающие компоненты (Al, Si) присутствуют в большом избытке. В качестве спектрохимического буфера рекомендуется добавка: 1% сульфосалициловая кислота + 0,05% KCl.

На практике для определения кальция нередко используют воздушно-ацетиленовое пламя, которое является малоподходящим, поскольку:

- В 2-5 раз ухудшается чувствительность;
- Степень помех и соотношения сигнал/шум сильно зависит от стехиометрии и рабочей высоты пламени;
- Увеличивается холостая проба (из-за необходимости введения спектрохимических буферов);
- Ухудшается воспроизводимость из-за значительных эмиссионных шумов и неустойчивости восстановительного пламени.

Если же это пламя все-таки используется, то следует работать с трехщелевой горелкой. Освобождающее действие добавок редко бывает достаточно полным, поэтому наряду со спектрохимическими буферами, приходится проводить калибровку по методу добавок.

### *Натрий*

Натрий определяется с помощью пламенной фотометрии с высокими чувствительностью и селективностью. Для анализа используют окислительное воздушно-ацетиленовое пламя, предпочтительнее с трехщелевой горелкой. При спектральной ширине щели 0,7 нм фотометрируется резонансный дублет 589,0 и 589,6 нм, при этом вторая линия в 3 раза менее чувствительна  $S_x=0,015$ ,  $S_{обн.}=0,0002$  и Ср. обл. = до 1мкг/мл степень ионизации незначительна (<5%) и проявляется лишь при очень низких концентрациях. Ионизационных буфер (0.1% KCl) часто содержит малые примеси Na, и его введение может загрязнить



растворы. Во избежание этого можно использовать более низкотемпературные пламенна - пропановое или водородное.

В последнее время стали использовать и высококачественные газоразрядные лампы, которые отличаются большим временем жизни и более высокими стабильностью и яркостью, чем лампы полого катода. Почти все современные атомно-абсорбционные спектрометры могут быть использованы для эмиссионного пламенного анализа. Эмиссионное определение Na более чувствительно и для достаточно разбавленных растворов успешно заменяют атомно-абсорбционный спектрометр, к тому же при этом нет необходимости в источнике света.

## **Анализ некоторых типичных объектов**

### *Горные породы*

Атомно-абсорбционные фотометры используют для определения в породах как основных компонентов, так и микроскопией. Основные трудности связаны с переводением проб в раствор.

Для удержания кремния в растворе разложение плавиковой кислотой можно проводить под давлением. Этот метод незаменим для перевода в раствор таких труднорастворимых силикатов как турмалин, циркон и др. По окончании разложения в раствор обычно добавляют ионизационный буфер. Избыток плавиковой кислоты связывается с образованием  $\text{HBF}_4$ , которая при этом играет еще роль освобождающей добавки для Al, Si, Ti при последующем атомно-абсорбционном определении Na, Mg, Ca, Al, Ti, Mn и Fe в пламени  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2\text{O}$ .

Карбонатные породы обычно разлагаются гораздо легче - в азотной, соляной или уксусной кислотах.

Основные компоненты пород (Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Fe) определяют пламенными методами. Для уменьшения химических влияний к растворам добавляют нитраты стронция или лантана. Рекомендуется частая калибровка прибора и применение двухлучевого спектрометра с коррекцией неселективного поглощения; эти меры позволяют определить с достаточной точностью даже макрокомпоненты. Установлено, что неселективное поглощение при этих определениях вызывается главным образом солями алюминия.

Пламенное атомно-абсорбционное определение Li в силикатных породах осуществляется после их предварительного экстракционного концентрирования с хелатообразующими агентами.

### *Руды и минералы*

В рудах и минералах содержание определяемых элементов обычно превышает 0,001%, и чувствительность методов атомно-абсорбционной спектроскопии для большинства задач достаточна. Чаще всего применяют кислотное разложение проб соляной и азотной кислотами, а при наличии кремния добавляют плавиковую кислоту. Сульфидные минералы и руды

разлагают смесью плавиковой и хлорной кислот. Для определения Mg, Ca, Al, Si, Ti, рекомендуется пламя  $C_2H_2-N_2O$ . Предложен метод непрерывного определения цинка и марганца в процессе флотации; при этом в растворы добавляют ЭДТА для предотвращения засорения горелки от накапливающихся солей.

### *Почвы*

В почвах и почвенных вытяжках определяют более 30 элементов. Для макрокомпонентов (Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Ti) применяют методы силикатного анализа: полное разложение проб плавиковой и хлорной кислотами после предварительного удаления органики при 400-500С. в аналитический ход стараются не включать серную кислоту. Химические помехи, кроме случая определения Mg, Ca в воздушно-ацетиленовом пламени, отсутствуют.

Особенно важное значение для агрохимии имеет определение подвижных форм Na, K, Mg, Ca, Zn, Fe в соответствующих почвенных вытяжках. Так, Na, K, Mg и Ca, извлеченные из проб можно определять прямым методом в воздушно-ацетиленовом пламени, с трехщелевой горелкой.

### *Удобрения*

Атомно-абсорбционный метод – один из наиболее удобных методов определения макро- и микрокомпонентов (Na, K, Mg, Ca, P, Fe и др.) в удобрениях. Для обеспечения максимальной точности и воспроизводимости анализа желательно использовать двухлучевой спектрометр. Для определения Na и K в воздушно-ацетиленовом пламени и Ca в пламени  $C_2H_2-N_2O$  в растворы добавляют ионизационный буфер. При определении Mg и Ca в воздушно-ацетиленовом пламени в пробы и стандартные растворы вводят 1% La.

Пламенная фотометрия широко используют для определения в пищевых продуктах ряда жизненно важных элементов (Na, K, Mg, Ca и др.). В последние годы значительно повысились требования к скорости, чувствительности и точности таких анализов, и метод становится одним из основных методов аналитического контроля в данной области.

В виду большого разнообразия пищевых проб и форм нахождения в них химических элементов, следует обратить внимание на два важных момента: на представительность аналитических проб и на возможность потерь летучих элементов в процессе подготовки пробы. Распределение микроэлементов в различных биологических органах и тканях или между жидкой, жировой и твердой фазами консервированных продуктов часто весьма неравномерно, и это следует иметь в виду при отборе проб и подготовке их к анализу.

### *Молоко и молочные продукты*

После разбавления водой (1:100) возможно прямое определение Na, K, Mg и Ca в воздушно-ацетиленовом пламени. При определении Ca в разбавленные пробы и стандартные растворы вводят 500мкг/мл La. В сырах Mg, Ca

определяют после сухого озоления продуктов при 500С и растворения золы в 3М HCl.

### *Напитки*

Некоторые напитки следует предварительно дегазировать, так как пузырьки газа мешают равномерному поступлению пробы. Содержание этилового спирта в пробах и стандартных растворах необходимо уравнивать с точностью до 2-3% (об.) или прокипятить пробы в открытом сосуде для удаления спирта.

В вине, пиве, коньяке и других средах Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn определяют прямо. В некоторых винах, применяя метод добавок и автоматическую коррекцию неселективной абсорбции, можно прямо определять свинец. Некоторые методики предусматривают кипячение проб с уксусной кислотой, чтобы перед экстракцией перевести определяемые компоненты в комплексы.

### **Практическое применение метода**

Методы эмиссионного спектрального анализа используют во многих отраслях науки и техники и в различных отраслях народного хозяйства. Этим методом выполняется значительная часть анализов в металлургической промышленности. Анализируется исходное сырье и готовая продукция. Особое значение имеет спектрально-аналитический контроль за ходом плавки, на основании которого вносятся оперативные изменения в ход технологического процесса, например по содержанию легирующих и других добавок. Визуальный спектральный анализ оказался очень удобным методом сортировки вторичного сырья металлургического производства, позволяя за несколько минут установить тип сплава или марку стали, что необходимо при составлении или корректировке шихты. Очень эффективным оказалось применение спектральных методов при анализе разного рода геологических проб при поиске полезных ископаемых, а также для контроля технологического процесса на горно-обогатительных и гидрометаллургических предприятиях. Спектральным анализом контролируется качество поступающей руды, степень извлечения полезных и мешающих компонентов, нередко и качество продукта.

Существенную роль играет спектральный анализ природных и сточных вод, почвы, атмосферы и других объектов окружающей среды, а также в медицине и биологии. Важное значение имеет спектральный анализ чистых материалов в электротехнике и других областях, анализ реактивов и т. д. Процесс совершенствования метода эмиссионной спектроскопии продолжается.

## 2 Теоретические основы атомно-абсорбционного анализа

Атомно-абсорбционный спектральный анализ - это физический метод определения концентрации по поглощению слоем паров элемента монохроматического света, длина волны которого соответствует центру линии поглощения. Анализ проводят по наиболее чувствительным в поглощении спектральным линиям, которые соответствуют переходам из основного состояния в более высокое энергетическое состояние. В большинстве случаев эти линии являются также и наиболее чувствительными и в эмиссионном анализе. Если молекулы вещества поглощают свет полосами в широких интервалах волн, то поглощение парами атомов происходит в узких пределах, порядка тысячных долей нанометра (центр линии).

Атомное поглощение, как и молекулярное, характеризуется экспоненциальным законом убывания интенсивности проходящего света в зависимости от длины поглощающего слоя, аналогичным закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = kCb, \quad (3)$$

где  $A$  - оптическая плотность поглощения;

$I_0, I$  - интенсивности падающего и прошедшего света;

$k$  - коэффициент поглощения, зависящий от частоты света;

$C$  - концентрация поглощающих атомов;

$b$  - толщина поглощающего слоя.

Из формулы 3 следует, что зависимость между поглощением света и концентрацией линейна, а температура атомизатора на поглощение не влияет. Коэффициент поглощения  $k$  пропорционален вероятности данного перехода. Обычно наиболее высокие значения  $k$  соответствуют переходу электрона с основного на наиболее близкий к нему уровень (так называемая «резонансная линия»). Например, для натрия - это переход  $3s \rightarrow 3p$  (589 нм); следующий переход -  $3s \rightarrow 4p$  (330 нм) - имеет уже в 100 раз меньшую вероятность, поэтому и предел обнаружения натрия атомно-абсорбционным методом по линии 330 нм в 100 раз выше, чем по линии 589 нм. Если  $C$  выражается в г-атомах/л, то почти для всех элементов  $k = 10^7 - 10^9$ . Сравнение с фотометрическим методом, где максимальное значение молярного коэффициента поглощения  $\epsilon = 10^5$ , показывает, что чувствительность атомно-абсорбционного метода значительно выше.

Для атомизации пробы, то есть для превращения ее в атомные пары, необходима температура  $\sim 2000-3000^\circ\text{C}$ . В этом температурном интервале более 90% атомов находятся в невозбужденном состоянии, и окружающие их атомы и молекулы (т. е. остальные компоненты атомизированной пробы) не могут

повлиять на величину атомного поглощения. Этот факт, наряду с малым количеством линий поглощения, обуславливают высокую избирательность атомно-абсорбционного метода.

В атомно-абсорбционном анализе анализируемое вещество под действием тепловой энергии разлагается на атомы. Этот процесс называют атомизацией, то есть переводением вещества в парообразное состояние, при котором определяемые элементы находятся в виде свободных атомов, способных к поглощению света. Излучение и поглощение света под воздействием внешней энергии связаны с процессами перехода атомов из одного стационарного состояния ( $i, E_i$ ) в другое ( $k, E_k$ ). Возбуждаясь, атомы переходят в стационарное состояние  $k$  с энергией  $E_k$  и затем, возвращаясь в исходное основное (невозбужденное) состояние  $i$  с энергией  $E_i$ , испускают свет с частотой  $\nu_k$ . Излучательные переходы осуществляются спонтанно без какого-либо внешнего воздействия. Повышение температуры излучающего облака в значительной степени сказывается на увеличении в нем концентрации возбужденных атомов, на интенсивности спектральных линий и, следовательно, на чувствительности атомно-эмиссионного спектрального анализа.

В отличие от атомного излучения атомное поглощение определяется заселенностью нижнего уровня. Поэтому тепловая энергия должна быть использована только для атомизации анализируемых веществ. Увеличение же числа атомов в возбужденном состоянии за счет атомов, находящихся в основном состоянии, приводит к уменьшению чувствительности определения атомно-абсорбционным методом.

Атомное поглощение было известно еще в начале прошлого столетия, однако для аналитических целей его начали применять в 1955 году, когда физик Уолш предложил схему прибора. Она состоит из источника света 1, пламени 2, монохроматоров 3-5 и блока усиления и регистрации 6-8 (рисунок 6). Свет от лампы полого катода, излучающей дуговой спектр определяемого металла, проходит через пламя горелки и разлагается монохроматором в спектр. Монохроматор выделяет необходимую аналитическую линию, интенсивность свечения которой регистрируется фотоэлектрическим приемником. При отсутствии в пламени поглощающих атомов показание регистрирующего прибора должно быть максимальным. Анализируемый раствор с помощью распылителя переводится в аэрозоль и подается в пламя горелки. Под действием высокой температуры растворитель испаряется, а находящиеся в растворе соли распадаются на атомы, способные поглощать. С повышением содержания определяемого элемента в анализируемом растворе увеличивается количество поглощающих атомов в пламени. Анализ проводят по градуировочному графику, построенному в системе координат атомное поглощение (аналитический сигнал) - концентрация элемента в анализируемом растворе.

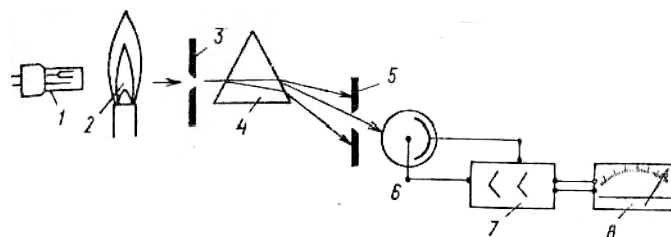


Рисунок 6 - Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:

1- источник света; 2- пламя; 3-5- монохроматор; 6-8- блок усиления и регистрации.

Для измерения величины атомного поглощения  $A$  необходимо, чтобы полуширина соответствующей полосы испускания должна быть меньше  $0,005$  нм. Поэтому в атомно-абсорбционном анализе приходится использовать только так называемые «ленточные» источники, то есть источники, излучающие узкие полосы спектра. К таким источникам относятся газоразрядные лампы: лампы с полым катодом и высокочастотные без электродные лампы. Это требование усложняет конструкцию атомно-абсорбционного спектрометра, и долгое время служило препятствием развития атомно-абсорбционного анализа. С другой стороны, исключительно тонкие линии атомного поглощения обеспечивают высокую избирательность метода - спектральные помехи в атомно-абсорбционном методе почти неизвестны.

В отечественной литературе названные лампы относят к источникам линейчатого спектра, или спектральным лампам. Ленточные же лампы являются лампами накаливания, т. е. источниками сплошного спектра.

### Источники света

В качестве источника света в атомно-абсорбционном анализе используют стабилизированные излучатели, лампы полого катода или высокочастотные шариковые лампы, испускающие дуговой или искровой спектр определяемого элемента. Такой источник света должен давать узкие и яркие спектральные линии определяемых элементов со стабильной интенсивностью. Основными требованиями к источникам света в атомно-абсорбционном анализе являются большая яркость и стабильность свечения резонансных линий, простота и безопасность работы с ними.

#### *Лампа с полым катодом*

Лампа с полым катодом является газоразрядной. Она состоит (рисунок 7) из полого катода 3 цилиндрической формы, вблизи которого находится вольфрамовая проволока - анод 2. Сама лампа представляет собой цилиндрический стеклянный баллон, наполненный инертным газом (аргоном или неоном) с давлением 1-3 мм рт. ст. Катод лампы выполнен из определяемого

элемента или его сплава. Когда между катодом и анодом проходит постоянный ток напряжением 400-600В, благородный газ ионизируется. Положительно заряженные ионы газа с большой скоростью ударяют в катод, выбивают из него атомы определяемого элемента и возбуждают их термически до высокого энергетического уровня. Менее чем через  $10^{-7}$  с возбужденные атомы возвращаются в основное состояние, излучая свет определенных длин волн. При таких условиях возбуждения излучаются так называемые дуговые линии.

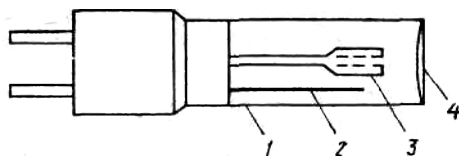


Рисунок 7 - Схема устройства лампы полого катода (ЛПК):  
1- баллон лампы; 2 - анод; 3- катод; 4 - кварцевое окно.

Для ламп с полым катодом всегда выполняется первое условие Уолша, поскольку катод выполнен из того самого элемента, который надлежит определить в пробе. В результате излучается свет нужной длины волны, который поглощается в атомизаторе атомами определяемого элемента. Конструкция лампы с полым катодом обеспечивает выполнение и второго условия Уолша - излучаемая эмиссионная линия значительно уже линии атомного поглощения данного элемента.

Лампы с полым катодом высокой интенсивности созданы для приблизительно семидесяти элементов. 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. Лампа с полым катодом питается от источников выпрямленного тока, обеспечивающих начальное напряжение 600 В. Сила тока в лампах колеблется в интервале 3-40 мА. Необходимо, чтобы источник обеспечивал стабильность силы тока в лампе не хуже, чем  $\pm 0,1\%$  (отн.). На каждой лампе с полым катодом указано максимальное значение силы тока, которое можно на нее подавать. Превышение этого значения очень быстро разрушает лампу. Обычно применяемая сила тока составляет 50-75% от максимально допустимого значения. Средняя продолжительность жизни ламп с полым катодом составляет 2000-5000 рабочих часов. Для ламп с катодами из летучих элементов (ртуть, мышьяк, висмут, селен, теллур) время жизни значительно короче - редко превышает 500 часов. С течением времени интенсивность излучения уменьшается, что до некоторой степени можно компенсировать повышением силы тока, подаваемого на лампу.

В процессе работы лампы с полым катодом давление благородного газа несколько понижается из-за сорбции газа на распыленном материале катода. Разряд из-за этого становится менее стабильным, увеличиваются шумы и

снижается интенсивность линий (уменьшается число соударений с катодом). Эти процессы происходят и при длительном хранении лампы. Поэтому каждую лампу с полым катодом необходимо прогревать хотя бы раз в месяц в течение 1 ч при номинальной силе тока. Частичная десорбция газа достигается и переменной полярности источника на 5 мин; однако, этот способ можно применять только для полых катодов из труднолетучих элементов.

Лампы с полым катодом, выпускаемые той или иной фирмой, имеют определенные размеры и форму разряда. Источник фокусируется осветительной системой атомно-абсорбционного спектрометра. Поэтому иногда работа с лампами разных фирм-производителей в оптической схеме конкретного спектрометра не обеспечивает воспроизводимости и правильности результатов анализа.

Многие фирмы предлагают многоэлементные лампы. Их применение экономит время, затрачиваемое на фокусировку и прогревание лампы при переходе от одного элемента к другому. Но это достоинство не искупает недостатков подобных ламп. Во-первых, интенсивность излучения многоэлементных ламп всегда ниже интенсивности излучения соответствующей одноэлементной лампы, что приводит к ухудшению соотношения сигнал/шум. Во-вторых, в атомно-абсорбционном анализе элементы определяются последовательно один за другим. При этом возможности многоэлементной лампы фактически не используются. В-третьих, многоэлементные лампы имеют более сложный спектр, чем одноэлементные, что создает опасность спектральных наложений.

### ***Безэлектродная газоразрядная лампа***

Внутри безэлектродной лампы (рисунок 8) с помощью катушки 4, по которой проходит ток высокой частоты, создается сильное электромагнитное поле. В этом поле помещается маленькая кварцевая ампула 3, содержащая ~10 мг летучего соединения определяемого элемента. Катушка питается от высокочастотного генератора мощностью до 50 Вт и частотой обычно 27 МГц. Безэлектродная лампа действует по аналогичному принципу, что и лампа с полым катодом. Лампа наполнена инертным газом с давлением 2-3 мм рт. ст. Высокочастотное поле ионизирует благородный газ. Ускоренные под воздействием электромагнитного поля ионы аргона (неона) атомизируют летучее соединение и возбуждают атомы определяемого элемента.



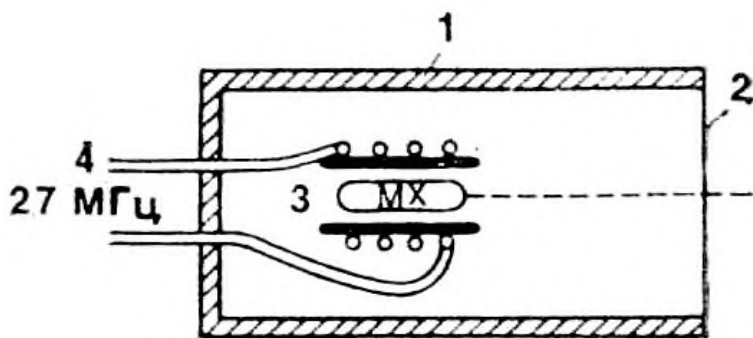


Рисунок 8 - Безэлектродная газовая лампа:

1 - экран; 2 - кварцевое окошко; 3 - ампула с летучим соединением; 4 – катушка.

В настоящее время созданы безэлектродные высокочастотные лампы почти для всех элементов, но наилучшими характеристиками (стабильность, интенсивность излучения) обладают лампы для летучих элементов. Лампы же с полым катодом для этих элементов (рубидий, цезий, ртуть, фосфор, мышьяк, теллур и т. д.) имеют малое время жизни и низкую интенсивность излучения. Поэтому безэлектродные газоразрядные лампы не заменяют, а удачно дополняют лампы с полым катодом в ряду спектральных источников.

Время жизни безэлектродных ламп - 2000-3000 ч, то есть не менее, чем у наилучших ламп с полым катодом. Интенсивность излучения безэлектродных ламп для мышьяка в 15 раз выше, а для фосфора в 50 раз выше, чем у соответствующих ламп с полым катодом из этих же элементов. Это значительно улучшает соотношение сигнал/шум при определении мышьяка и фосфора.

Газовый разряд в безэлектродных лампах происходит в очень тонком слое непосредственно у стенок кварцевой ампулы и вызывается так называемым «скин-эффектом» высокочастотного поля. Это сильно уменьшает самопоглощение (уширение линий за счет поглощения атомами самого источника), что в свою очередь улучшает чувствительность определения некоторых элементов (фосфор, мышьяк, селен) в 1,5-3 раза по сравнению с методом их определения с помощью ламп с полым катодом.

Неудобство безэлектродных ламп - необходимость в дополнительном устройстве для питания - высокочастотном генераторе. Кроме того, эти лампы начинают давать стабильный поток света лишь после 30-40 мин прогрева (для ламп с полым катодом достаточно 5-10 мин). Поэтому безэлектродные высокочастотные лампы целесообразно применять в двух лучевых атомно-абсорбционных спектрометрах.

## ***Настраиваемые лазеры***

1974 году в качестве источников света для атомно-абсорбционной - спектрометрии были предложены настраиваемые лазеры, Имеющие определенные преимущества перед, другими источниками. Их применение позволяет обойтись без большого набора ламп, так как один настраиваемый лазер можно использовать для всех элементов. Полуширина спектральной полосы, получаемой от таких лазеров, составляет менее  $10^3$  нм, что обеспечивает максимальную чувствительность атомно-абсорбционного определения. Интенсивность излучения современных настраиваемых лазеров в  $10^3$  -  $10^7$  раз выше, чем у безэлектродных ламп и ламп с полым катодом. Уровень шумов такого источника вместе с детектором пренебрежимо мал по сравнению с шумами в остальных узлах схемы спектрометра (атомизатор, отсчетное устройство). Поэтому применение настраиваемых лазеров улучшает соотношение сигнал/шум.

Широкому использованию настраиваемых лазеров в атомно-абсорбционном анализе препятствует их дороговизна.

## **Атомизаторы**

Атомизатор - это устройство, необходимое для перевода пробы в атомные пары с возможно большей эффективностью. Существуют различные методы атомизации: нагревание, бомбардирование ускоренными частицами, воздействие мощным потоком электромагнитного излучения и т. д. В атомно-абсорбционном анализе атомизация достигается нагреванием пробы до 2000 - 3000 °С. Полученные атомы исключительно реакционноспособны. Обычно уже через долю секунды вступают в реакцию с продуктами горения (если атомизация происходит в пламени) или с материалом стенки печи, применяемой в качестве атомизатора.

## ***Пламенные атомизаторы***

Для атомизации в атомно-абсорбционном анализе чаще всего используют пламя.

Пламя - это низкотемпературная плазма, в которой протекающие химические реакции поддерживают температурный баланс. В атомной спектроскопии обычно используют пламена горючих газов в смеси с окислителями. При этом необходимо выполнение следующих условий.

- Пламя должно быть высоко прозрачным (высокая пропускательность во всем спектральном интервале от 193 до 852 нм).

- Собственное излучение пламени должно быть слабым, так как модулятор устраняет влияние этого излучения лишь до известной степени. Если интенсивность собственного излучения атомизатора в 10 раз превышает

интенсивность излучения источника, атомно-абсорбционный спектрометр регистрирует не только поглощение, но и частично излучение пламени.

- Эффективность атомизации в пламени должна быть как можно большей. Этому обычно способствуют углеводородные радикалы продуктов сгорания, повышающие температуру пламени и увеличивающие степень атомизации.

- Степень ионизации должна быть низкой. Ионизация быстро возрастает с повышением температуры.

Эти четыре требования часто противоречат друг другу. Например, высокотемпературные пламена обеспечивают высокую степень атомизации пробы, но имеют сильную собственную эмиссию, что приводит к значительной ионизации атомов определяемого элемента. Важный критерий при выборе подходящего пламени — стоимость используемых газов. Следует отметить, что из десятков испытанных газовых смесей практически в атомно-абсорбционном анализе используют лишь несколько.

Анализируемый раствор с помощью распылителя переводят в аэрозоль и подают в пламя горелки. Под действием высокой температуры испаряется растворитель, удаляется кристаллизационная вода, испаряются твердые остатки, молекулы которых распадаются на атомы и находятся в состоянии поглощать кванты энергии от источника света. В пламени возможен анализ не только жидких, но и твердых порошкообразных проб.

Термическая энергия высокотемпературного пламени значительно ниже энергии дуги или искры. Поэтому в пламени возбуждаются только наиболее чувствительные спектральные линии с низкими потенциалами возбуждения. Элементы, определяемые этим методом, имеют потенциал возбуждения выше 3,5 эВ. В атомно-абсорбционном спектрофотометре любого типа различают четыре основные части: система атомизации, системы возбуждения и выделения аналитической спектральной линии и систему регистрации интенсивности излучения линии.

Система пламенной атомизации состоит из распылителя и распылительной камеры, смесителя-отстойника, горелки и пламени. Топливом для горелки служат горючие газы, приведенные в таблице 1, и газ-окислитель - баллонный кислород или сжатый воздух от компрессора.

В атомно-абсорбционном анализе применяют горелки двух типов: не распыляющие (ламинарные) и распыляющие (турбулентные). Не распыляющие горелки имеют внешнюю распылительную систему. Образующиеся в ней аэрозоли вместе с газом-окислителем подаются в конденсационную камеру - смеситель, где смешиваются с горючим газом и затем попадают в пламя горелки. В комбинированных горелках-распылителях окислителя применяют кислород. Для стабилизации режима горения таких горелок необходимо увеличивать скорость истечения газов из сопла горелки, что делает поток газов турбулентным. В горелках такого типа анализируемый раствор втягивается газом-окислителем в капилляр и затем распыляется в реакционную зону пламени. Существенной частью не распыляющих горелок являются их наконечники с тонкой защитной

сеткой или щелевые, обеспечивающие равномерное горение пламени без проскока его в корпус горелки.

Основными факторами, определяющими свойства и температуру пламени, являются состав горючей смеси, состоящей из газа-топлива и газа-окислителя, количество и состав вводимого в пламя анализируемого раствора, закономерности процесса генерации аэрозоля и испарения капель, формирующие действие сопла горелки на поток аэрозоля. Поэтому в таблице 1 приведены граничные значения температуры пламен для газовых смесей по данным разных авторов, которые почти не отличаются от теоретически рассчитанных.

В ламинарном пламени не распыляющей горелки различают три основные зоны: внутренний и внешний конусы и тонкую высокотемпературную зону (рисунок 2). Поверхность внутреннего конуса пламени определяется положением фронта горения газовой смеси. Для стабилизации пламени в пространстве необходимо, чтобы скорость истечения потока газов из сопла горелки и скорость распространения фронта горения газовой смеси были примерно одинаковыми. Для смесей горючих газов с воздухом они составляют 0,2-0,4 м/с, а с кислородом - на порядок выше. Поэтому для обеспечения стабильного режима горения необходимо выбирать и соответствующую скорость истечения горючей смеси из сопла горелки.

Условия устойчивости горения пламени соответствуют допустимому соотношению скоростей горения и истечения потоков газов. Если же скорость истечения превысит некоторую критическую, то фронт горения может удалиться от краев сопла. Тогда произойдет «отрыв», и пламя погаснет. При недостаточной скорости истечения происходит проскок пламени внутрь горелки, что может вызвать повреждение всей системы.

### **Сравнение различных пламен**

Наиболее низкотемпературным пламенем, используемым в атомно-абсорбционном анализе, является пламя пропан - воздух: его максимальная температура 1920°C (таблица 1). Пламя имеет высокую пропускаемость в области 220 нм и очень слабую собственную эмиссию. Окислительное пламя стабильно, в нем хорошо атомизируются только щелочные металлы, медь, серебро, золото, цинк, кадмий, марганец и железо. Среди всех элементов заметно ионизируется лишь цезий. Низкая температура пламени приводит к сильным мешающим эффектам.

На практике в качестве горючего часто используют смесь бутана с пропаном. Вначале, когда газовый баллон полон, из него поступает чистый пропан (благодаря более высокому давлению его паров), в конце работы в баллоне остается почти чистый бутан. Поэтому и характеристики такого пламени (температура, излучение) непрерывно меняются по мере расхода смеси из баллона.

Наибольшее значение в атомно-абсорбционном анализе имеет пламя ацетилен - воздух (максимальная температура 2300 °С). Это пламя наиболее стабильно, его стехиометрию можно регулировать в широких границах - от сильно окислительного пламени (с большим избытком воздуха) до сильно восстановительного (с большим избытком ацетилена). В отличие от всех исследованных пламен температура пламени ацетилен - воздух почти не зависит от рабочей высоты и стехиометрии и составляет  $2250 \pm 50$  °С.

Пламя ацетилен - воздух имеет высокую пропускаемость в области от 200 нм, очень слабую собственную эмиссию (особенно окислительное пламя) и обеспечивает высокую эффективность атомизации более чем 30 элементов, в том числе щелочных, щелочноземельных элементов и некоторых металлов (медь, кадмий, таллий, свинец, марганец, железо, кобальт и никель). Частично ионизируются в этом пламени только щелочные металлы. Степень ионизации лития ~ 1 %, натрия ~ 4%, калия ~ 30%, рубидия ~ 41 %, цезия ~ 65%.

В 1966 году Амос предложил пламя ацетилен - закись азота. С этого момента появилась возможность атомно-абсорбционного определения практически всех элементов Таблицы Менделеева. Установлено, что соединения всех элементов, чьи потенциалы ионизации не превышают 6,5 эВ, полностью атомизируются в пламени ацетилен - закись азота. Это пламя отличается самой высокой атомизирующей способностью среди всех известных пламен.

Для аналитических целей используют исключительно восстановительное пламя ацетилен - закись азота. Большинство элементов атомизируется только в окрашенной в красный цвет зоне внутреннего конуса (своим цветом эта зона обязана эмиссии Циановых радикалов при 650 нм). Пламя ацетилен - закись азота - типично высокотемпературное пламя (максимальная температура 2950 °С); его температура и атомизирующая способность сильно зависят от стехиометрии и рабочей высоты пламени.

Пламя ацетилен - закись азота отличается высокой пропускаемостью во всем интервале длин волн, используемом в атомно-абсорбционном анализе, т. е. от 190 до 850 нм. Недостатки этого пламени - сильная собственная эмиссия и высокая степень ионизации элементов с потенциалами ионизации, меньшими 5 эВ.

Возможности пламен ацетилен - воздух и ацетилен - закись азота взаимно дополняют друг друга, и с их помощью методом атомной абсорбции можно определять около 70 элементов. Иногда при отсутствии ацетилена можно использовать пламя пропан — закись азота (максимальная температура 2600 °С). В этом пламени хорошо атомизируются соединения всех тех элементов, которые можно определить и в пламени ацетилен - воздух, причем химических влияний в пропановом пламени даже меньше. Пламя пропан - закись азота имеет высокую прозрачность в области от 200 нм, но очень сильное собственное излучение. При определении большинства элементов приходится также принимать меры для уменьшения ионизации. На практике при определении щелочноземельных

элементов это пламя дает даже лучшие результаты, чем ацетилен - воздух, так как многочисленные химические влияния в значительной степени устраняются.

**Реакции в пламени.** Используемые в атомно-абсорбционном анализе пламена газовых смесей ламинарны, то есть все частицы в пламени перемещаются параллельно (в отличие от турбулентных пламен с завихрениями внутри них).

Ламинарное пламя состоит из трех зон (рисунок 2). Самая внутренняя зона 1 называется первичной реакционной зоной. Для нее характерны радикальные реакции пиролиза горючего. Эта зона обычно не шире 1 мм, температура в ней низка - менее 1000°C. В первичной реакционной зоне термическое равновесие не достигается, и в атомной спектроскопии ее не используют, поскольку атомизация в этой зоне происходит лишь в незначительной степени, а собственное поглощение и шумы достаточно велики.

В средней зоне 2 - зоне внутреннего конуса присутствует избыток горючего, из-за чего в ней преобладают отрицательно заряженные радикалы и молекулы с восстановительным действием:  $C_2$ ,  $CN^*$ ,  $CO$ ,  $CH^*$ ,  $H_2$ ,  $NH^*$ . Желто-зеленый цвет этой зоны для пламени ацетилен — воздух вызван излучением свободных радикалов  $C^*_2$  при 516,5 нм.

Внешняя зона ламинарного пламени 3 называется вторичной реакционной зоной. В ней реакция окисления идет до конца, т. е. при горении углеводородов в воздухе - до  $CO_2$  и  $H_2O$ . В этой зоне преобладают радикалы с окислительным действием:  $H_3O^*$ ,

$CO^*$ ,  $O^*$ ,  $OH^*$ ,  $NO^*$ ,  $HSO^*$ .

Кислород из окружающего воздуха диффундирует в эту зону и обеспечивает полное окисление продуктов пламени; вторичная зона - самая стабильная.

В зонах 2 и 3 протекают равновесные процессы, несмотря на то, что время пребывания частицы в пламени менее  $10^{-3}$  с. Температура в центральных частях этих зон близка к максимальной для данной газовой смеси. Атомизация частиц пробы в пламени протекает по одному из двух механизмов. По термическому - воздействие высокой температуры, или по радикальному - взаимодействие со свободными радикалами. Преобладание одного из механизмов определяется природой элементов и их соединений.

Полученные атомы немедленно реагируют с окружающими их радикалами и соединениями. Если определяемый элемент образует термостойкие окислы, гидроокиси или карбиды, степень атомизации резко уменьшается, и, соответственно, понижается атомно-абсорбционный сигнал. Такие побочные реакции нежелательны в анализе. Во избежание этого элементы, образующие термостойкие окислы и гидроокиси (например, алюминий, молибден и пр.), следует определять в восстановительной зоне внутреннего конуса. Элементы, дающие в пламени карбиды (кремний, вольфрам, ванадий и др.), почти всегда образуют и термостойкие окислы. Соединения этих элементов лучше всего атомизируются в верхней половине внутреннего конуса. В этой области пламени находятся продукты с восстановительным действием, которые препятствуют

образованию окислов; с другой стороны, относительно медленный процесс образования карбидов не успевает произойти. Фактически, подобные элементы атомизируются лишь в ограниченной области пламени.

Такие элементы, как медь, серебро, золото, цинк и марганец и щелочные металлы не образуют термостойких соединений в пламени. В принципе их можно было бы определять в любой зоне, но предпочтительной является вторичная реакционная зона, имеющая наилучшую стабильность и, следовательно, вносящая наименьшие шумы в атомно-абсорбционные измерения.

**Горелки.** В атомно-абсорбционном анализе используют горелки с ламинарным потоком газов, причем горючее, окислитель и аэрозоль пробы смешивают предварительно. Внешний вид горелок изображен на рисунке 9. Конструкция горелки должна обеспечивать:

- воспроизводимость атомно-абсорбционного сигнала при заданном содержании определяемого элемента; максимальную стабильность пламени (это достигается соответствующей аэродинамической формой горелки);

- быстрое появление возможности производить отсчет после введения аэрозоля пробы (этому способствует специальная форма щели, через которую выходит газовая смесь);

- отсутствие заражения, то есть перенесения определяемого элемента от более богатых проб к более бедным из-за прилипания аэрозоля пробы к внутренним стенкам горелки и постепенного перемещения капель к щели горелки; во избежание этого внутренние стенки горелки выполняют из полированного металла или покрывают тонким слоем политетрафторэтилена (тефлона);

- минимальную собственную эмиссию пламени над горелкой. Это проще всего достигается, когда газовая смесь выходит из узкой и длинной щели (рисунок 10 - 1) и луч источника проходит через атомизатор по всей длине щели, то есть совершает наибольший путь (что увеличивает атомно-абсорбционный сигнал); во входную щель монохроматора при этом попадает лишь малая часть собственного излучения пламени;

- горелка должна быть выполнена из химически инертного материала, не корродирующего от воздействия аэрозоля пробы. Эта задача достаточно сложна, если учесть, что на щели, через которую выходит газовая смесь, развивается температура 300 - 400С; в подобных условиях быстро корродируют даже самые высоколегированные стали, что приводит к ухудшению воспроизводимости результатов анализа, а также к появлению фона из-за попадания в пламя продуктов коррозии; поэтому сейчас почти все горелки изготавливают из титана - материала, сочетающего высокую термическую и химическую устойчивость.

При использовании горелок с предварительным смешиванием, газов для получения устойчивого пламени необходимо, чтобы скорость протекания газовой смеси через щель горелки была в 2-3 раза выше скорости распространения пламени. Если скорость истечения превышает скорость

распространения пламени более чем в 3 раза, пламя становится нестабильным и сдувается с горелки, а при еще большем соотношении гаснет. Если скорость распространения пламени (разная для разных газовых смесей) больше скорости истечения смеси, пламя «лезет» в горелку и происходит взрыв. Поэтому для каждой газовой смеси имеется своя горелка (обычно расход газовой смеси постоянен, а скорость истечения регулируется изменением ширины или длины щели горелки).

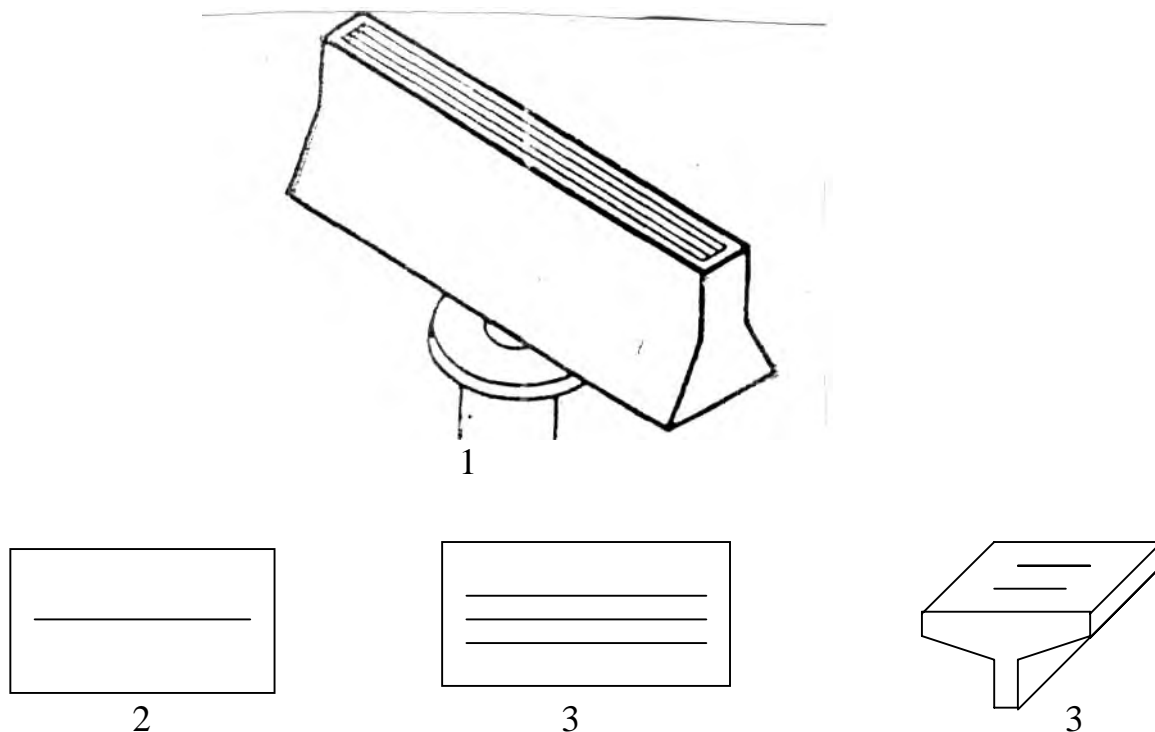


Рисунок 9 - Виды щелевых горелок, используемых для атомизации проб:

1 - внешний вид трех щелевой горелки; 2 - одно щелевая горелка; 3 - трех щелевая горелка.

Для наиболее распространенных в атомной абсорбции газовых смесей используются горелки с размерами щели, приведенными в таблице 2.

Таблица 2 – Размеры щелей горелок для различных типов пламен

Газовая смесь	Скорость распространения пламени, см/с	Длина щели, м	Ширина щели, мм
Пропан-воздух	80	0,8	10
Ацетилен-воздух	160	0,42	10
Ацетилен-закись азота	180	0,42	5



Скорость распространения пламени почти не зависит от соотношения горючего газа с окислителем, если окислителем является воздух. Сложнее обстоит дело с пламенами, где окислителем служит закись азота. Для них скорость распространения зависит от стехиометрии пламени и минимальна для восстановительного пламени.

Это обстоятельство заставляет зажигать пламя в следующем порядке: сначала зажигают пламя ацетилен - воздух, расход горючего быстро повышают до значения, характерного для данного устройства, после чего с помощью электромагнитного вентиля меняют окислитель воздух на закись азота. Гасят пламя с закисью азота в обратном порядке. Невыполнение этой процедуры может привести к сильному взрыву в камере устройства.

С конца 1977 года фирмы-изготовители дополнительно к атомно-абсорбционным спектрометрам предлагают автоматическое устройство для контроля пламени, газовой смеси и горелок. Это устройство автоматически зажигает и гасит пламя, контролирует состав газовой смеси, а также безопасно гасит пламя при внезапном отключении тока. При необходимости частого использования пламени ацетилен - закись азота аппаратуру имеет смысл дополнить таким устройством - это упростит и обезопасит работу оператора.

Чувствительность атомно-абсорбционного определения часто рекомендуют регулировать поворотом горелки, изменяющим длину поглощающего слоя. Следует, однако, иметь в виду, что при всем удобстве этого способа, соотношение сигнал/шум ухудшается из-за прохождения луча через внешние зоны пламени, в которых стабильность горения сравнительно низка.

В некоторых конструкциях атомно-абсорбционных фотометров для повышения чувствительности используют многократное (чаще всего трехкратное) прохождение луча через пламя. Это увеличивает атомно-абсорбционный сигнал в три раза для тех элементов, чьи соединения атомизируются во всем объеме пламени. Для некоторых элементов, соединения которых атомизируются только в ограниченном участке пламени, многократное прохождение луча не только не улучшает чувствительности их определения, но и значительно увеличивает шумы.

В 1966 году Боулин предложил трех щелевую горелку (рисунки 10 -3). Сейчас почти все фирмы производят такие горелки наряду с одно щелевой. Боковые пламена экранируют основные от конвективных потоков воздуха. По сравнению с одно щелевой трех щелевая горелка увеличивает в 5 раз соотношение сигнал/шум для пламени пропан - воздух, обеспечивает более стабильное восстановительное пламя ацетилен - воздух, что, в свою очередь, снижает предел обнаружения мышьяка, молибдена, олова и пр. При определении щелочных металлов (особенно натрия) предел обнаружения часто ограничен фоном, вызываемым пылинками в атмосфере лаборатории. При использовании трех щелевой горелки пылинки сгорают в боковых пламенах (которые не фотометрируются) рисунок 10. Это значительно снижает сигнал холостой пробы.

Горелки выполнены из титана. При использовании одно щелевой горелки максимальная концентрация солей в распыляемом растворе не должна превышать 5%. При работе с трех щелевой горелкой даже 10%-ный раствор не приводит к засорению щелей выделяющимися солями. Следует, однако, помнить, что при использовании трех щелевой горелки химические помехи больше, чем у соответствующей одно щелевой.

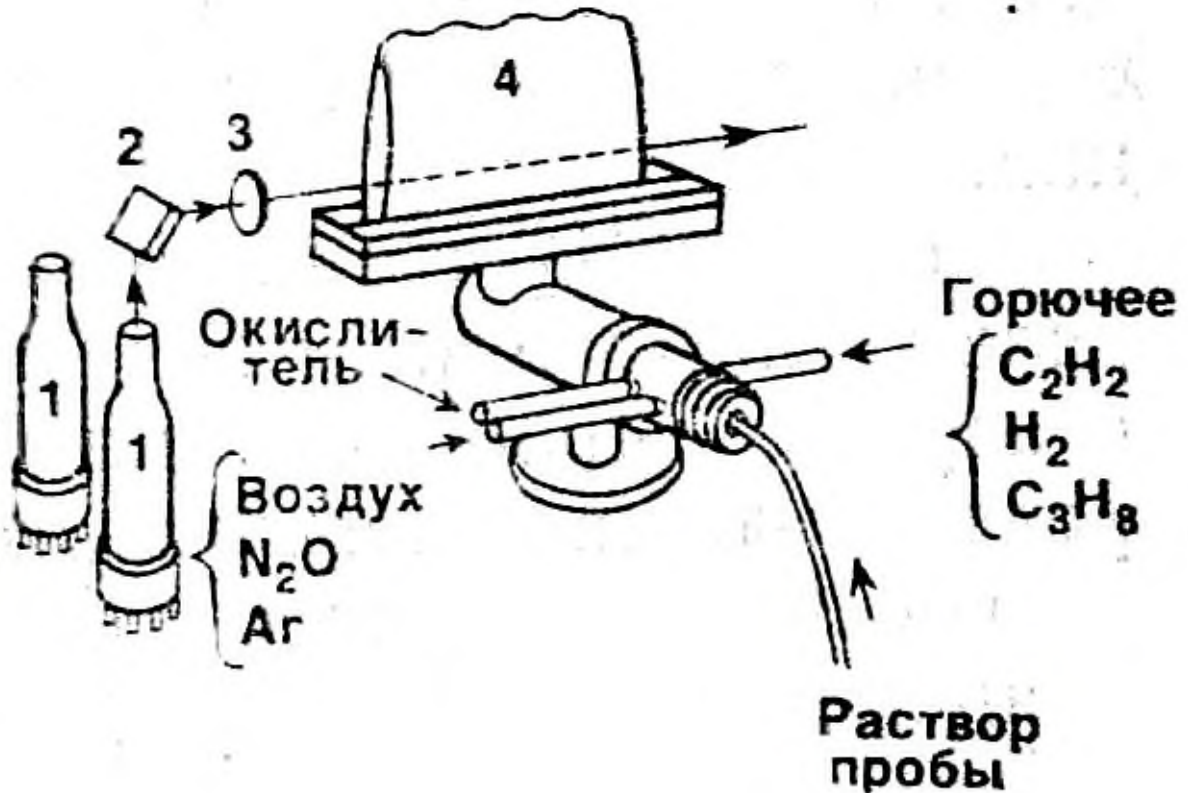


Рисунок 10 - Щелевая горелка:

1 - лампа; 2 - модулятор; 3 - линза; 4 - пламя.

### Распылители и камеры

Анализируемую атомно-абсорбционным методом жидкую пробу обычно превращают в аэрозоль, который смешивается с горючим и окислителем; затем эта гомогенная смесь подается в горелку. Для превращения пробы в аэрозоль используют, как правило, пневматические распылители (пульверизаторы) (рисунок 11). Проба засасывается в тонкий капилляр; перпендикулярно к направлению капилляра поступает газ-окислитель со скоростью, превышающей звуковую (более 350 м/с). Раствор, выходящий из центрального капилляра, захватывается потоком сжатого газа и разбивается на мелкие капельки, в

результате чего образуется аэрозоль распыляемой жидкости в окислителе. Скорость засасывания раствора пробы обычно составляет 3-4 мл/с.

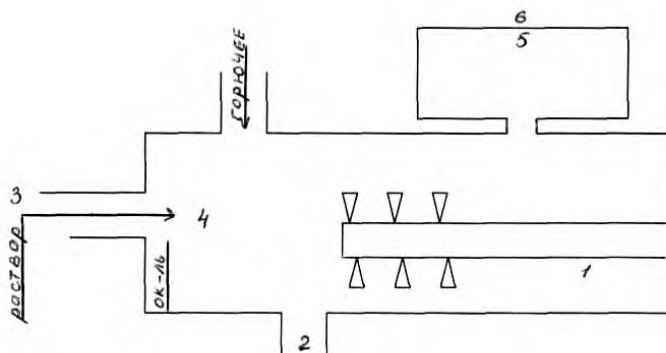


Рисунок 11 - Распылительная камера:

1 - крыльчатка для перемешивания; 2 - слив жидкости; 3 - подача жидкости на анализ; 4 - подача окислителя; 5 - горелка; 6 - пламя.

Распылительная камера предназначена как для отделения крупных частиц аэрозоли, так и для получения однородной смеси аэрозоля окислителя и горючего. В ней расположена турбина с лопаточкой. Распылитель и камера должны выполняться из материала, обладающего определённой химической устойчивостью, так как они находятся в постоянном контакте с пробой. Их выполняют из нержавеющей стали или титано-платино-родиевого сплава.

Недостаток - это 90% пробы уходит в дренаж.

### Непламенные методы атомизации

Чувствительность атомно-абсорбционного анализа с атомизацией в пламени ограничена происходящими в нем побочными реакциями и кратким временем пребывания частиц ( $\sim 10^{-3}$  с). Для увеличения чувствительности влияние этих двух факторов нужно исключить или резко уменьшить. Достигается это проведением атомизации в специальной печи (то есть в ограниченном объеме) и в инертной атмосфере, исключающей побочные реакции. Такая печь должна быстро (в течение секунд) и воспроизводимо нагреваться до нужной температуры (от 50 до 3000 °С) и иметь малую массу (для уменьшения тепловой инерции). Печь должна иметь изотермическую зону, в которой и следует производить атомизацию; в противном случае проба конденсируется на более холодных стенках, что приводит к заражению. Печь должна быть выполнена из материала, обладающего высокой тепло- и электропроводностью, хорошими механическими качествами, коррозионной устойчивостью во всем температурном интервале (50-3000°С), температурой плавления значительно

большой 3000°C и ничтожным содержанием примесей (менее 10<sup>-6</sup>%). Единственным материалом, удовлетворяющим этим требованиям, является графит.

### Электротермические атомизаторы

В основе электротермических атомизаторов лежат миниатюрные трубки, нагреваемые в атмосфере инертного газа мощной электрической дугой (печь Кинга, графитовая кювета Львова) или электрическим током, пропускаемым через стенки (печь Массмана, Кинга) для испарения проб, подаваемым в виде раствора или порошка. Разработаны различные варианты электротермических атомизаторов с использованием графитовых, вольфрамовых, платиновых нитей, петель, стержней или лент, нагреваемых электрическим током.

Во всех конструкциях анализируемый раствор с помощью пипетки-дозатора (10-100мкл) вводят в графитовую печь через отверстия в середине ее боковой стенки, либо наносят на поверхность нитей или лент. В конструкциях электротермических атомизаторов имеется специальный блок питания, позволяющий по заданной программе, в зависимости от методики, регулировать время и температуру нагрева трубки, изображенной на рисунке 12а. Существует 4 стадии нагрева печи (рисунок 12б):

- Печь нагревается до температуры, при которой удаляется растворитель, кристаллизационная вода (температура равна 100-120С) без разбрызгивания.
- Температура повышается настолько, чтобы соль металлов можно было разрушить, то есть разбить на атомы.
- Температура резко повышается, при этом образующиеся при предыдущем этапе оксиды восстанавливаются до свободного металла, который переходит в парообразное состояние, то есть происходит процесс атомизации.
- Высокотемпературная стадия предназначена для очистки печи от остатков пробы, путем выноса их инертным газом.

После этого прибор готов к анализу следующей пробы. Через внутренние, внешние стенки трубки пропускают инертный газ для предотвращения разрушения в графитовых трубках при их нагреве и для ускорения выноса паров анализируемого вещества.

На стадии атомизации предусмотрена возможность отключения потока инертного газа для повышения концентрации свободных атомов.

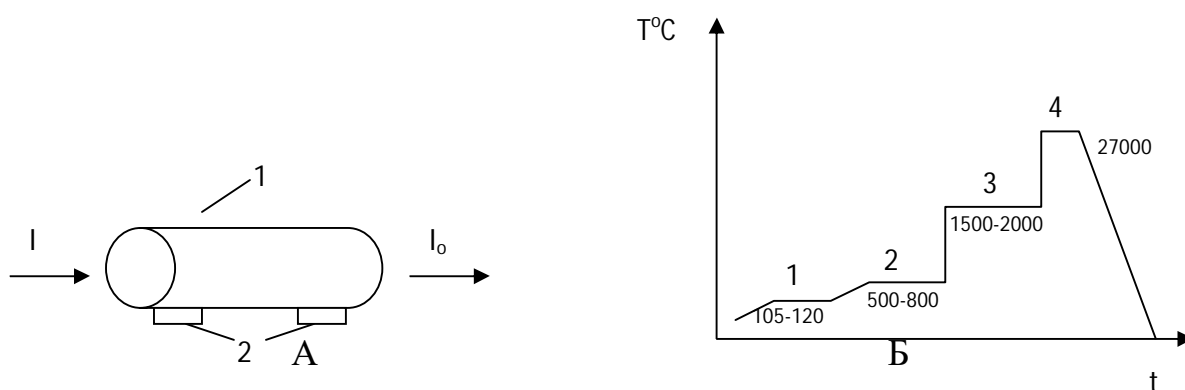


Рисунок 12а - Графитовая кювета:

1 - отверстие для ввода пробы; 2 - электрические контакты.

Рисунок 12б - Общий вид температурной программы ЭТА.

Проба испаряется импульсно, и нагретая трубка заполняется атомными парами. Вся система находится в атмосфере инертного газа (аргона).

Луч фотометра проходит через центральную часть графитовой трубки. Атмосфера аргона исключает побочные реакции: время пребывания атомов в кювете Львова 1-1,5с.

Графитовая кювета Львова открыла новый этап в развитии атомно-абсорбционного анализа. Применение кюветы позволило понизить пределы обнаружения почти всех элементов до  $10^{-12}$ - $10^{-15}$  грамм.

Через несколько лет после Львова немецкий исследователь Массман упростил конструкцию графитовой кюветы и сделал значительно более удобной. В 1970 году началось серийное производство графитовых печей для атомно-абсорбционного анализа.

Схематическое устройство атомизатора почти без изменения остается и по сегодняшний день. Оно изображено на рисунке 13.

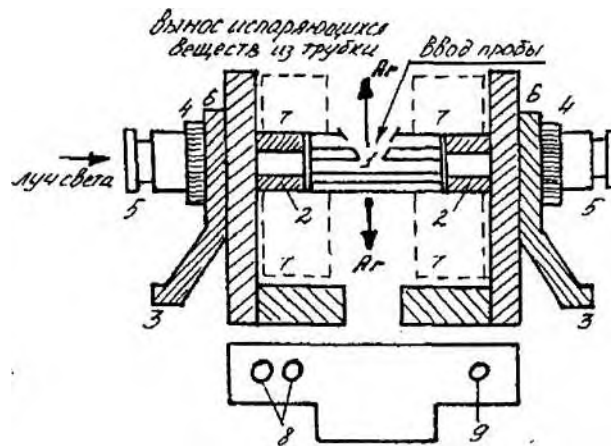


Рисунок 13 - Электротермический атомизатор (ЭТА):

1- графитовая трубка, кювета; 2- графитовые шайбы для контакта; 3- контакт для кабеля от блока питания; 4- гайки; 5- патрубки, снабженные кварцевыми окнами; 6- стойки; 7- цилиндры, охлаждаемые водой; 8- штуцеры для подвода и слива воды; 9- штуцер для подачи аргона.

Графитовая печь позволяет анализировать жидкие, твердые и газообразные пробы. Последние можно дозировать с помощью вентиля непосредственно в систему подачи инертного газа. Чаще всего анализируют жидкие пробы. Их вносят в верхнее отверстие графитовой трубки специальными микропипетками 1-100 мкл. Твердую пробу вводят через открытый торец графитовой трубки танталовой ложечкой.

Графитовые трубки покрыты слоем пиролизованного графита, который представляет собой модификацию углерода самой высокой плотности. Пиролизный графит отличается очень высокой коррозионной устойчивостью, отсутствием пористости и термической устойчивостью. Такие трубки выдерживают от 200 до 1000 определений.

Инертная атмосфера создается аргоном высокой чистоты (99,995%). Идеальный газ - гелий, но он во много раз дороже. Иногда аргон заменяют азотом, но следует учитывать возможность побочных эффектов.

Побочные реакции, которые могут протекать в графитовой печи - образование карбидов. Этот процесс значительно ухудшает предел обнаружения таких элементов, как ниобий, тантал, вольфрам, бор, уран, карбиды исключительно устойчивы.

Для непламенных методов атомизации характерно сильное неселективное поглощение, вызываемое рассеиванием света дымом, содержащим частицы пробы. При измерениях следует пользоваться корректором неселективного поглощения.

Область применения непламенных методов быстро расширяется, но вряд ли они заменят пламенные методы. Непламенные методы позволяют улучшить чувствительность определения на два - три порядка, но воспроизводимость хуже,

а продолжительность анализа в 10-20 раз больше, чем у пламенных методов. Требуется также более высокая квалификация лаборантов.

### Оптические схемы спектрометров

Атомно-абсорбционные спектрометры подразделяются на:

- одноканальные и многоканальные в зависимости от числа одновременно определяемых элементов;
- однолучевые и двух лучевые - в зависимости от оптической схемы.

Принципиальная схема однолучевого прибора приведена на рисунке 14а. В молекулярной, как и в атомно-абсорбционной спектроскопии широко применяют двух лучевую схему рисунок 14б. Каждая из этих схем имеет свои преимущества и недостатки.

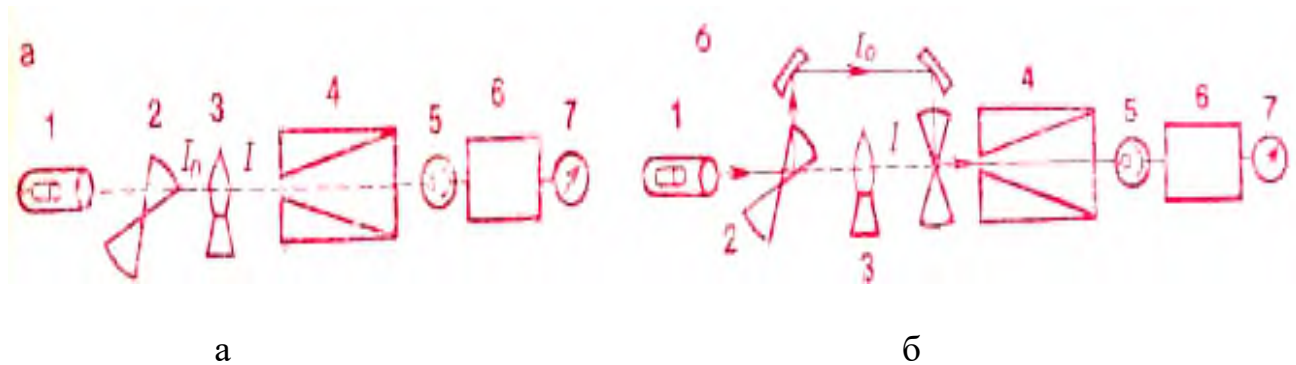


Рисунок 14 - Оптические схемы одноканальных однолучевого (а) и двух лучевого (б) спектрометров:

1- источник; 2- модулятор; 3- атомизатор; 4- монохроматор; 5- детектор; 6- усилитель; 7- отсчетное устройство.

В *однолучевой схеме* измеряют только интенсивность выходящего из атомизатора света  $I$ ; поэтому для определения величины поглощения по формуле 1.1 необходимо, чтобы интенсивность возбуждающего излучения  $I_0$  поддерживалась во время измерения постоянной. Это требует высокой стабильности источника, детектора и усилителя. Поэтому однолучевой прибор следует включать перед работой не менее, чем за 15 мин для стабилизации параметров электронной схемы, а для стабилизации излучения необходимо, кроме того, предварительно включить и источник (обычно за 15 мин, а в некоторых случаях, как например, для мышьяковой лампы, даже за 30-40 мин). Ясно, что в однолучевых приборах значительная часть жизни ламп с полым катодом и без электродных ламп используется нерационально.

В *двух лучевом приборе* одновременно с интенсивностью  $I$  светового потока, прошедшего через атомизатор, измеряют интенсивность  $I_0$  пучка сравнения, то есть светового потока до атомизатора. Флюктуации излучения

источника, коэффициента усиления в усилителе и дрейф чувствительности фотоумножителя одинаково оказываются на значениях  $I$  и  $I_0$ , не меняя значения оптической плотности ( $A$ ), согласно формуле 3. Поэтому двух лучевые приборы обеспечивают значительно лучшую воспроизводимость атомно-абсорбционного сигнала до 0,2-0,5% (отн.) (с пламенем в качестве атомизатора), в то время как для однолучевого прибора воспроизводимость в 1% (отн.) достигается с большим трудом. Двух лучевые спектрометры имеют еще одно значительное **преимущество** - на них можно начинать работать через несколько минут после включения прибора, что позволяет более эффективно использовать источники света.

К **недостаткам** двух лучевых приборов можно отнести 3-5-кратное уменьшение энергии падающего на детектор света, что ухудшает соотношение сигнал/шум по сравнению с однолучевыми схемами.

Таким образом, предел обнаружения элемента, сильно зависящий от соотношения сигнал/шум, ниже для однолучевых спектрометров, тогда как двух лучевые приборы обеспечивают более стабильную работу (и, следовательно, лучшую воспроизводимость), что особенно важно при определении средних и высоких концентраций. Некоторые двух лучевые спектрометры высокого класса можно переключать на однолучевой режим, что позволяет использовать преимущества обеих оптических схем.

Одноканальные атомно-абсорбционные спектрометры выпускаются в двух вариантах - как единый блок и как модульная система. Приборы, представляющие собой единый блок, более дешевы и более удобны для рутинных определений. Модульная система, состоящая из отдельных блоков (источника, атомизатора, монохроматора и отсчетного устройства), представляет широкие возможности для исследовательской работы, так как позволяет с течением времени заменять отдельные блоки на более усовершенствованные. Однако приборы с модульными системами относительно дороги и более сложны в обращении.

Многоканальные спектрометры применяют значительно реже. В настоящее время серийно выпускаются двухканальные приборы. Система вращающихся зеркал попеременно направляет на атомизатор световые потоки от источника А (первый канал) и источника В (второй канал). Двухканальные монохроматоры настроены на соответствующие линии двух определяемых элементов. Однако лишь в очень редких случаях удается подобрать условия, оптимальные для одновременного определения двух элементов, а достижение единых оптимальных условий для большего числа элементов еще менее вероятно. Двухканальные спектрометры широко используются при работе по методу внутреннего стандарта, где они совершенно незаменимы

### **Корректор неселективного поглощения**



Излучение источника, проходя через атомизатор, поглощается в результате атомной абсорбции и явлений неселективного поглощения. Таким образом, измеряемое суммарное поглощение  $A_{\text{с}}$  складывается из атомной абсорбции  $A$  и неселективного поглощения  $A_{\text{н}}$ . От концентрации же зависит только значение:

$$A = A_{\text{с}} - A_{\text{н}}, \quad (4)$$

где  $A$  - атомная абсорбция;

$A_{\text{с}}$  - суммарное поглощение;

$A_{\text{н}}$  - неселективное поглощение.

Неселективное поглощение измеряют фотометрированием прошедшего через атомизатор света от широкополосного источника. На рисунке 15 приведена оптическая схема атомно-абсорбционного спектрометра, снабженного корректором неселективного поглощения.

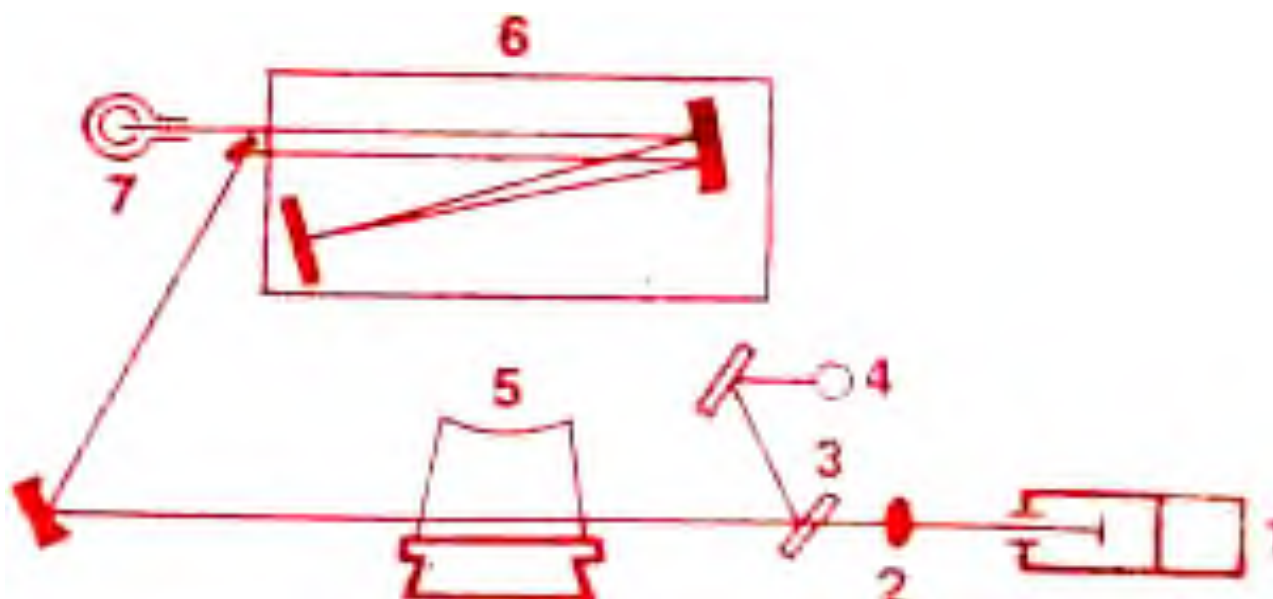


Рисунок 15 - Схема атомно-абсорбционного спектрометра, снабженного корректором неселективного поглощения:

1- источник линейного спектра; 2 - модулятор; 3 - вращающееся зеркало; 4 - дейтериевая лампа; 5 - атомизатор; 6 - монохроматор; 7 - фотоумножитель.

Вращающееся зеркало 3 или поляризатор попеременно посылает на атомизатор 5 свет от линейчатого источника 1 (лампа с полым катодом или безэлектродная лампа) и от широкополосного источника 4 (дейтериевая дуговая лампа для ультрафиолетовой области или галогенная лампа для инфракрасной области). Вращающееся зеркало синхронизировано с усилителем и отсчетным устройством атомно-абсорбционного спектрометра так, чтобы при

фотометрировании линейчатого источника, регистрировалось мгновенное значение суммарной абсорбции  $A_{\Sigma}$ , а при фотометрировании лампы для коррекции (широкополосного источника) измерялось мгновенное значение неселективного поглощения  $A_n$ . Последнее автоматически вычитается из  $A_{\Sigma}$  и на выходе спектрометра регистрируется значение атомной абсорбции  $A$ .

Оснащение пламенных атомно-абсорбционных спектрометров корректором неселективного поглощения весьма желательно. Для непламенных методов атомизации, такой корректор просто необходим. Поэтому любой прибор, снабженный в качестве атомизатора графитовой печью, должен иметь встроенный корректор неселективного поглощения. Приведенная на рисунке 9 схема коррекции неселективного поглощения широко используется в современных атомно-абсорбционных спектрометрах, но имеет и свои ограничения.

### **Система регистрации показаний**

Для получения значения поглощения согласно формуле 4, сигнал детектора необходимо усилить и прологарифмировать. В приборах, выпускаемых в последние годы, сигнал детектора все чаще преобразуют в цифровую форму, что повышает правильность и воспроизводимость отсчета и обеспечивает лучшую защиту схемы от внешних шумов. При работе с непламенными атомизаторами особенно важно, чтобы детектор, усилитель и система регистрации показаний имели малую постоянную времени (менее 0,1 с); это требование, естественно, усложняет электронную схему прибора. При работе с пламенными атомизаторами можно пользоваться приборами и с более инерционными системами (с постоянной времени 0,5-1 с).

Во всех конструкциях атомно-абсорбционных спектрометров конечный сигнал может быть «растянут» с помощью специальных делителей напряжения: например, шкала 0-1,0 ед. поглощения при «растяжении» в 10 раз превращается в шкалу 0-0,1. Это значительно повышает точность отсчета слабых сигналов при определении низких концентраций. Не следует забывать, однако, что растягивание шкалы приводит также и к повышению уровня шумов, поэтому при выборе шкалы необходимо найти разумный компромисс - уровень шумов не должен превышать 3% от максимального значения считываемого сигнала.

Воспроизводимость атомно-абсорбционного определения значительно улучшается при интегрировании (накоплении) сигнала в течение определенного времени. Этот метод интегрирования дает очень хорошие результаты для пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии, но его нельзя использовать для измерения баллистических сигналов.

В большинстве атомно-абсорбционных приборов соответствующая калибровка позволяет получать на выходе непосредственно значение концентрации. Это, естественно, значительно упрощает работу, в особенности

при массовых определениях. Однако в приборах, не снабженных микропроцессорами, режим «концентрация» можно использовать только для линейной или близкой к линейной зависимости между поглощением и содержанием элемента. Микропроцессор может производить пересчет на концентрацию при произвольной форме калибровочной кривой. Кроме того, микропроцессор позволяет калибровать спектрометр с большим числом эталонов (вместо обычных 2-5), что значительно улучшает воспроизводимость и правильность результатов.

Еще больше возможности микропроцессора при обработке баллистического сигнала, получаемого при работе с непламенными атомизаторами. Площадь под кривой баллистического сигнала (то есть интегральное поглощение) пропорциональна количеству определяемого элемента. Микропроцессор позволяет производить истинное интегрирование сигнала независимо от его формы.

В некоторых приборах (в том числе и не снабженных микропроцессором) имеется возможность для измерения высоты баллистического сигнала. В этом случае специальный электронный блок следит за значением первой производной поглощения по времени. В момент, когда производная равна нулю, т. е. когда значение поглощения как функции времени максимально, специальное устройство запоминает это значение и отправляет его на счетно-решающее устройство.

Практика показывает, что в одних случаях лучшие результаты достигаются при регистрации площади сигнала, а в других - при измерении высоты сигнала. Измерение площади сигнала имеет преимущества тогда, когда кривая сигнала имеет сложную форму (например, несколько пиков), или если сигналы имеют разную ширину основания. При этом атомно-абсорбционный спектрометр должен иметь стабильную нулевую линию (то есть стабильные источник и усилитель, защиту от внешних шумов и т. д.), что в приборах высокого класса обеспечивается практически всегда. В противном случае нестабильность нулевой линии может привести к накоплению систематических ошибок при интегрировании сигнала, а отсюда и к ошибкам анализа.

### **Чувствительность, предел обнаружения, воспроизводимость и правильность метода**

Атомно-абсорбционный анализ принадлежит к числу относительных методов, для которых концентрация определяемого элемента оценивается по калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам (эталонам). Величина поглощения  $A$  есть линейная функция концентрации элемента  $C$  в атомных парах и, соответственно, в растворах, вносимых, в атомизатор - (закон Ламберта - Бугера - Бера):

$$A = k \cdot C, \quad (5)$$

где  $A$  - величина, характеризующая поглощение света;  
 $k$  - коэффициент поглощения;  
 $C$  - концентрация определяемого элемента.

По ряду причин калибровочный график может отклоняться от линейного хода. От аналитического сигнала к концентрации можно перейти и без традиционного построения калибровочного графика - с помощью электронного устройства для непрерывного растягивания шкалы или встроенного в спектрометр микропроцессора. Так или иначе, в основе аналитической атомно-абсорбционной спектрометрии лежит закон Ламберта - Бугера - Бера, хотя аналитик не должен забывать и о возможных отклонениях от линейной зависимости.

### **Чувствительность и характеристическая концентрация**

Чувствительность метода определяется наклоном линейной части калибровочной кривой:

$$k = \operatorname{tg} a = dA/dC, \quad (6)$$

где  $k$  - коэффициент поглощения;  
 $a$  - угол наклона калибровочного графика;  
 $A$  - оптическая плотность;  
 $C$  - концентрация.

Очевидно, что чем круче ход калибровочного графика, тем больше чувствительность и тем контрастнее изменяется абсорбция при одних и тех же изменениях концентрации.

**Характеристическая концентрация  $C_x$**  (термин, введенный в атомно-абсорбционном анализе для характеристики чувствительности определения) определяется как концентрация элемента в растворе, соответствующая поглощению  $A = 0,0044$  (или пропусканию  $T = 99\%$ ). Для пламенных методов атомизации характеристические концентрации различных элементов колеблются в пределах от 0,01 до 10 мкг/мл, для не пламенных методов.

### **Мешающие влияния в пламени и методы их устранения**

Если один или несколько посторонних компонентов присутствуют в анализируемой пробе, но отсутствуют в стандартных растворах, то чувствительность определения элемента в растворах проб и стандартных

растворах может быть неодинаковой. Эти явления называются в атомно-абсорбционном анализе влияниями (помехами) и являются, источниками систематических ошибок. Отметим, что влияния ухудшают не только правильность, но и воспроизводимость, и предел обнаружения. Этот вопрос заслуживает особого внимания из-за распространенного мнения, что атомно-абсорбционный метод свободен от влияния посторонних компонентов.

Действительно, в атомно-абсорбционной спектроскопии практически исключены наложения спектральных линий и полос, характерные для эмиссионной атомной и молекулярной спектроскопии. Но другая спектральная помеха - неселективное поглощение - остается серьезной проблемой, пока еще не решенной до конца. Так, при попытке прямого определения микрокомпонентов в солевых растворах неселективное поглощение может исказить результаты в 5-10 раз. Возможны сильные влияния при определении некоторых элементов в низкотемпературных пламенах или в неподходящих аналитических условиях.

### **Классификация мешающих влияний**

Недостаточное знание механизма атомизации затрудняет создание стройной классификации мешающих влияний. Подход к их исследованию и способам их устранения в достаточной степени эмпирический. Мы будем понимать под влиянием помеху, создаваемую определенным процессом:

- введения пробы в пламя в виде аэрозоля;
- испарения анализируемого вещества из частиц аэрозоля;
- взаимодействия свободных атомов с молекулами и радикалами в пламени;
- ионизации;
- спектральных наложений.

Такое разделение не всегда правомочно из-за сложности протекающих процессов и возможности различных механизмов влияния одного и того же мешающего компонента. В последнем случае более правильно говорить о матричном эффекте, то есть о совокупности нескольких различных механизмов влияния, свойственных данной матрице.

### **Схема процессов, определяющих формирование аналитического сигнала в пламенных методах**

Согласно схеме 1, при классификации влияний целесообразно выделить три момента:

- I. Влияния при получении и переносе аэрозоля.
- II. Влияния в самом пламени.
  - II.1. Влияния в конденсированной (особенно в твердой) фазе.
  - II.2. Влияния в газовой фазе.

### III. Спектральные помехи.

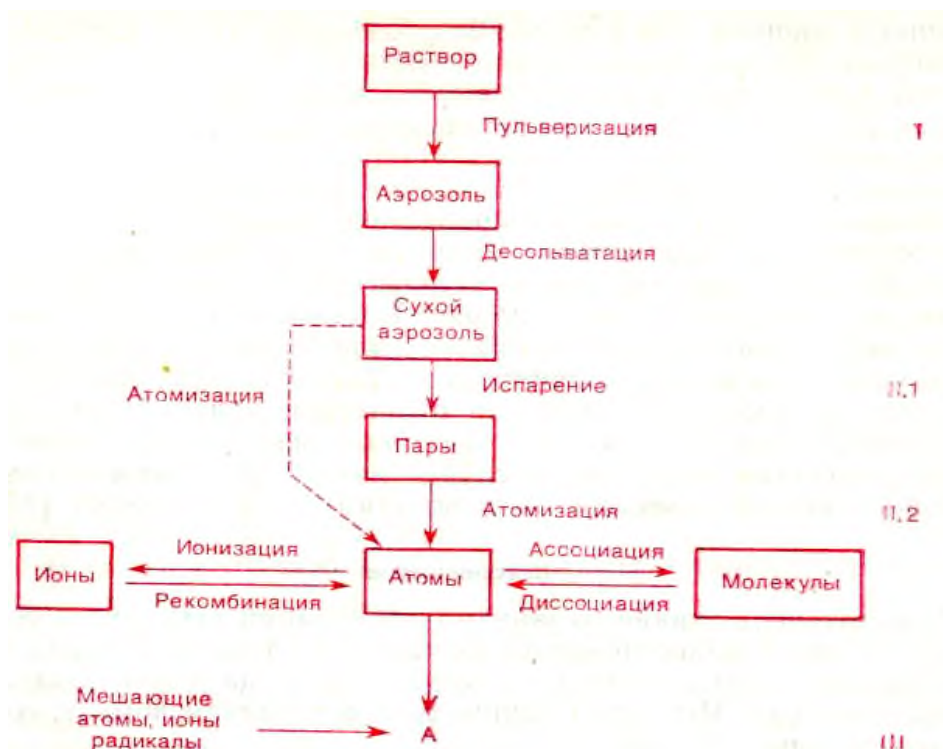


Схема 1- Процессы, определяющие формирование аналитического сигнала.

#### Влияния при получении и переносе аэрозоля

На чувствительность атомно-абсорбционного определения непосредственно влияет расход раствора при пневматическом распылении и дисперсность полученного аэрозоля. Поэтому физические свойства анализируемых и стандартных растворов должны быть близки, в противном случае необходимо каким-то образом учитывать различия в вязкости и поверхностном натяжении.

Скорость поступления раствора согласно закону Пуазейля зависит от вязкости, радиуса и длины капилляра и давления распыляющего газа.

Следует отметить, что для режимов и конструкций современных концентрических распылителей, а также для растворов со сравнительно малой вязкостью и органических растворителей закон Пуазейля выполняется лишь приближенно. Влияние вязкости обычно слабее, чем следует из уравнения, и для относительно коротких или широких капилляров проявляется сравнительно мало. Чем ниже поверхностное натяжение раствора, тем более тонкодисперсным получается аэрозоль, тем полнее идет атомизация и подавляются некоторые влияния в конденсированной фазе. Еще больший интерес представляет экспериментальное изучение распределения капель полидисперсных аэрозолей водных и неводных растворов.

Влияния при переносе устраняются относительно просто. В стандартные растворы обычно вводят макрокомпонент, стараясь уравнять его концентрацию в стандартных растворах и пробах с точностью до 10%. Это главным образом относится к кислотам, но также и к растворенным твердым соединениям, если их концентрация в конечном растворе превышает 1%. При анализе биологических жидкостей широко прибегают к разбавлению проб до пренебрежимо малых различий в вязкости и поверхностном натяжении, к добавкам в стандартные растворы вязких жидкостей. При небольшом числе проб проблема успешно решается с помощью метода добавок. Иногда для этой цели используют интегрирование сигнала или внутренний стандарт. При распылении ультразвуком вязкость растворов вообще не играет роли.

### **Неравномерное распределение аэрозоля в пламени**

Теоретические положения метода Уолша предполагают равномерное распределение аэрозоля в поглощающем атомном облаке. Однако, как было показано теоретически и подтверждено экспериментально, распределение капель сухого аэрозоля в пламени ацетилен - закись азота неравномерно. В присутствии макрокомпонента - солей или нелетучих кислот - капли аэрозоля становятся кинетически более инертными, и их поперечная диффузия в пламени уменьшается. В результате увеличивается концентрация аэрозоля (а, следовательно, и свободных атомов) в узкой центральной зоне над осью горелки. Этот механизм, в частности, объясняет повышение чувствительности определения алюминия в присутствии серной кислоты.

Подобный эффект отмечен главным образом для случая пламени ацетилен - закись азота, для которого характерна большая скорость поступления газов, более ограниченная область существования атомных паров и большая оптимальная рабочая высота по сравнению с воздушно-ацетиленовым пламенем. Это влияние можно устранить применением метода добавок или уравниванием концентраций макрокомпонента в пробах и стандартных растворах.

### **Влияния в конденсированной фазе**

*Основные причины возникновения влияний.* Влияния, связанные с процессами в конденсированной фазе, весьма существенны. В атомно-абсорбционном анализе. Время пробега частицы аэрозоля от основания горелки до области оптической оси очень мало (около  $10^{-3}$ ). В присутствии мешающих компонентов, которые химически связывают или физически блокируют испарение определяемого элемента, этого времени недостаточно для полного протекания процессов атомизации.

Наличие такого рода влияний можно экспериментально выявить методом двух распылителей: при введении определяемого и мешающего компонентов

двумя разными (и, следовательно, пространственно разделенными) распылителями исключается возможность их взаимодействия в конденсированной фазе и влияние отсутствует. Значительно труднее установить механизм такого влияния. Хорошо изучены два крайних случая:

- блокировка - физическое по своей природе влияние, связанное с изменением скорости испарения определяемого элемента в присутствии большого избытка матрицы;
- химическое влияние, вызываемое образованием труднолетучего соединения определяемого и мешающего компонента.

Кроме этих двух крайних случаев возможны и другие влияния, механизмы которых в настоящее время не имеют удовлетворительной теоретической интерпретации:

- образование труднолетучих сплавов и твердых растворов «металла в металле»;
- косвенное влияние мешающего компонента через подавление какого-либо другого мешающего эффекта;
- влияние валентного состояния элемента на чувствительность его определения и т. д.

Элементы, более труднолетучие в металлическом состоянии или в форме карбидов, нежели в виде окислов, определяются в восстановительном пламени с очень низкой чувствительностью. Это связано с их преждевременным восстановлением до нелетучих продуктов еще в твердых аэрозольных частицах. Присутствие окислов других элементов способствует процессу окисления определяемого элемента до более летучих оксидов, и испарение аэрозольных частиц преобладает над процессом восстановления.

В результате таких процессов в присутствии кислородных солей алюминия в восстановительном пламени повышается чувствительность определения титана, ванадия, молибдена и др.

Степень окисления определяемого элемента иногда влияет на скорость его восстановления до металла. Такое влияние возможно, если при подготовке проб и стандартных растворов валентное состояние элемента изменяется неконтролируемо. Особенно существенно это влияние при определении хрома и ртути. Имеются данные о значительном различии в чувствительности при атомно-абсорбционном определении ртути в формах Hg(0), Hg(I) и Hg(II) и хрома в формах Cr(III) и Cr(VI). Незначительно (<10%) различаются и чувствительности для Mn(II) и Mn(VII), причем только в восстановительном пламени.

Уменьшить или устранить влияния в конденсированной фазе можно с помощью оптимизации аппаратных параметров, повышения дисперсности аэрозолей, использования высокотемпературных пламен, рациональной подготовки пробы и добавления специально подобранных реактивов - спектрохимических буферов. Высота светового пучка над горелкой определяет



время пробега частицы, поэтому при большей рабочей высоте пламени влияния уменьшаются. В окислительном пламени влияния уменьшаются или полностью устраняются благодаря высокой температуре пламени и отсутствию преждевременного восстановления и образования карбидов в твердой фазе. Наоборот, в восстановительном воздушно-ацетиленовом пламени наблюдаются химические помехи даже для таких легко атомизирующихся элементов как кобальт, железо, индий, марганец, никель и др. В этих случаях правильность определения можно улучшить простым изменением стехиометрии пламени.

Для конкретных конструкций распылителя и камеры дисперсность аэрозоля можно улучшить изменением параметров распылителя, оптимизацией положения импактора или добавкой органических растворителей. Так, влияние иона  $\text{PO}_4$  при определении кальция можно устранить добавлением 2% глицерина или 50% ацетона.

Основной метод устранения влияний в конденсированной фазе - введение в стандартные и анализируемые растворы специальных добавок - спектрохимических буферов. «Освобождающие» добавки обладают специфическим химическим действием; «защитные» - разделяют определяемый и мешающий компонент в частице аэрозоля. Иногда в качестве защитных добавок используют органические лиганды (ЭДТА, 8-гидроксихинолин), связывающие мешающий элемент в устойчивые растворимые комплексы. В качестве «испаряющихся» добавок используют легколетучие, термически неустойчивые соединения ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др.), которые испаряются и попадают в пламя даже при низких температурах и по этой причине улучшают дисперсность сухого аэрозоля, либо же взаимодействуют с определяемым элементом, переводя его в летучие соединения (например, в хлориды, хлораты, фториды, сульфиды и т. п.).

Особенно эффективны смеси совместно действующих добавок. Использование таких смесей позволяет уменьшить общее количество вводимой добавки (с тем же или большим эффектом) и, следовательно, снизить расход реактивов, величину сигнала холостой пробы и др.

Высокое содержание матрицы (блокировка). В практике атомно-абсорбционного анализа часто приходится распылять растворы с высоким содержанием твердого вещества (0,1-2%) и минеральных кислот (0,1-2 М). Стремление использовать концентрированные растворы вполне объяснимо, так как обычно при разложении твердого вещества исходная проба разбавляется в 100-1000 раз, что отрицательно сказывается на пределах обнаружения элементов (в пересчете на исходную пробу).

При распылении растворов с высоким содержанием матрицы следует иметь в виду возможность физических влияний блокировки, возникающих из-за изменения скорости испарения определяемого элемента из частиц сухого аэрозоля в присутствии компонентов матрицы. Как правило, скорость испарения и, следовательно, чувствительность определения понижаются по сравнению со

стандартными растворами. Например, при определении легко атомизирующейся меди, серебра и свинца в растворе, содержащем 2%  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  образуется нелетучая окись алюминия, и чувствительность понижается из-за затрудненного испарения определяемых элементов из частиц сухого аэрозоля. Характерно, что в данном случае химическое взаимодействие между определяемыми элементами и матрицей отсутствует.

Блокировку можно в значительной степени подавить рациональным выбором растворителя и оптимизацией аппаратурных параметров. Подходящие растворители - кислоты (соляная, хлорная, уксусная, азотная), а также раствор аммиака, так как их соли, сравнительно легколетучи. Наоборот, при использовании нелетучих серной и ортофосфорной кислот, а также едких щелочей, допустимая концентрация матрицы значительно ниже. Эффект блокировки можно скомпенсировать уравниванием концентрации макрокомпонентов в пробах и стандартных растворах. При распылении 0,5-1%-ных растворов уравнивание должно производиться с точностью до 5% (отн.). Применяется и метод добавок.

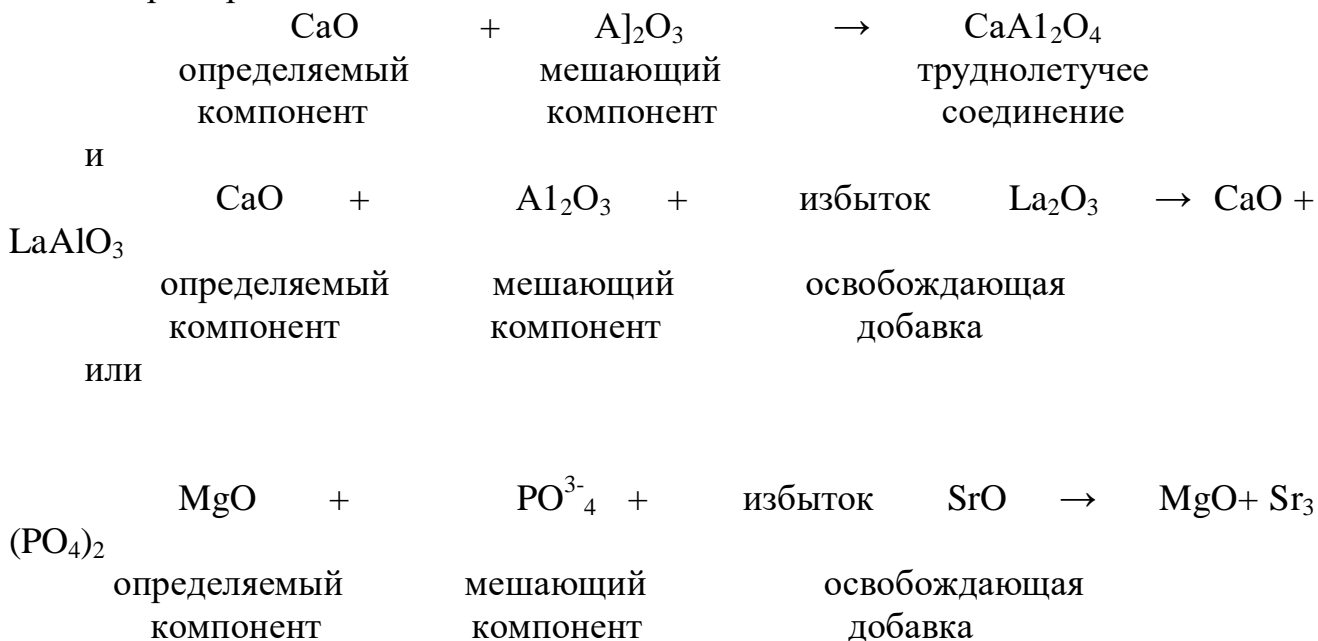
В гораздо более редких случаях состав матрицы благоприятствует испарению, и абсорбция определяемого элемента повышается. Примерами могут служить определение кальция в присутствии 8-гидроксихинолина в сравнении со стандартными водными растворами хлорида кальция, определение алюминия в хлориде цинка в сравнении со стандартными растворами на основе нитрата алюминия. Положительный матричный эффект используют для «испаряющих» добавок.

**Химические влияния.** Эти влияния отличаются специфичностью и проявляются прежде всего в эффекте подавления атомизации, связанного с образованием между определяемым и мешающим компонентом труднолетучих химических соединений. В самом общем виде эти соединения можно представить как смешанный окисел с формулой  $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ . Некоторые из подобных соединений изучены методами молярных отношений, изомолярных смесей и рентгеноструктурным анализом. Показано, что в пламени могут образовываться следующие соединения  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BaTi}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{MgZrO}_3$ ,  $\text{AlLaO}_3$ ,  $\text{AlV}_2\text{O}_4$ .

Для некоторых химических соединений характерен перегиб на кривой зависимости поглощения от концентрации мешающего компонента; место этого перегиба определяется стехиометрией труднолетучего соединения. Химическим влияниям подвержены многие элементы (Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Y, La, редкоземельные, Sn, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo). Мешающими элементами обычно являются такие элементы, как B, Al, Si, Ti, Zr, P, V, Mo, W, образующие труднолетучие смешанные окислы. Общие принципы устранения химических влияний как одних из самых серьезных помех в конденсированной фазе рассмотрены выше. Это, - прежде всего, введение избытка освобождающих

добавок - веществ, которые преимущественно связывают мешающий элемент и освобождают определяемый.

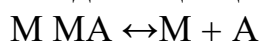
Например:



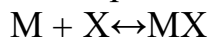
Введение значительного количества (0,5-2%) освобождающей добавки (что часто приходится делать для компенсации сильных влияний) может само по себе создать нежелательный матричный эффект или другие методические осложнения (высокие сигналы холостой пробы, недостаточная растворимость реагента в применяемом растворителе, засорение щели горелки, увеличение стоимости анализа и др.). Поэтому, как уже говорилось, особенно эффективно применение смесей различных по действию добавок.

**Влияния в газовой фазе.** В основе влияний в газовой фазе лежат сравнительно легко учитываемые равновесные процессы, а именно:

- влияние на диссоциацию в пламени соединений определяемого элемента



- влияние на образование определяемым элементом новых молекул



- влияние на равновесие ионизации



Действие первых двух реакций ограничено; оно проявляется главным образом при определении щелочных и щелочноземельных элементов в низкотемпературном пламени. В этом случае избыток в пробе галоген- и гидроксид-ионов сдвигает равновесие между галогенидами и гидроокисями металлов в пламени.

Наличие влияний в газовой фазе доказано экспериментально методом двух распылителей; они проявляются как при раздельном, так и при совместном внесении в пламя определяемого и мешающего компонента.

**Ионизационные помехи.** Для достижения максимальной чувствительности и правильности анализа, необходимо, чтобы степень ионизации определяемого элемента была минимальна и постоянна как в анализируемых пробах, так и в стандартных растворах. Степень ионизации зависит от температуры пламени, потенциала ионизации и концентрации определяемого элемента, а также от концентрации электронов. Последняя зависит от содержания посторонних компонентов (прежде всего - от легкоионизируемых металлов), от стехиометрии и рабочей высоты пламени. Так как процессы ионизации носят равновесный характер, их количественная интерпретация и практическое устранение сравнительно просты.

Следует помнить, что ионизационные помехи возможны в следующих случаях:

- в воздушно-пропановом пламени при определении цезия и рубидия;
- в воздушно-ацетиленовом пламени - для всех щелочных металлов, а также для бария и стронция;
- в пламени ацетилен - закись азота для всех элементов.

В последнем случае полностью или в значительной степени ионизованы щелочные и щелочноземельные металлы, частично - алюминий, галлий, индий, таллий и редкоземельные элементы и слабо (до 10-15%) - большая часть остальных элементов, в частности, Си, Mg, U, Si, Ti, Pb, V, Cr, Mo, Mn и другие. При низких концентрациях степень ионизации повышается, что приводит к характерному изгибу кривой в начальной части.

В окислительной части пламени (внутреннего конуса ацетиленово-воздушного пламени) концентрация электронов значительно выше, чем в восстановительной. Так, для стронция степень ионизации составляет 7% в восстановительном пламени и 20% в окислительном.

Ионизацию можно подавить добавлением в анализируемые и стандартные растворы ионизационного буфера. Для этой цели используют хлориды калия, цезия, лития и лантана в концентрации 0,1 - 1%. В не пламенных атомизаторах ионизации нет из-за отсутствия температурного равновесия.

## **Анализ некоторых типичных объектов**

### **Горные породы**

Атомно-абсорбционные фотометры используют для определения в породах как основных компонентов, так и микроскопией. Основные трудности связаны с переводением проб в раствор.

Для удержания кремния в растворе разложение плавиковой кислотой можно проводить под давлением. Этот метод незаменим для перевода в раствор таких труднорастворимых силикатов как турмалин, циркон и др. По окончании разложения в раствор обычно добавляют ионизационный буфер. Избыток плавиковой кислоты связывается с образованием  $\text{HBF}_4$ , которая при этом играет еще роль освобождающей добавки для Al, Si, Ti при последующем атомно-абсорбционном определении Na, Mg, Ca, Al, Ti, Mn и Fe в пламени  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2\text{O}$ .

Карбонатные породы обычно разлагаются гораздо легче - в азотной, соляной или уксусной кислотах.

Основные компоненты пород (Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Fe) определяют пламенными методами. Для уменьшения химических влияний к растворам добавляют нитраты стронция или лантана. Рекомендуется частая калибровка прибора и применение двух лучевого спектрометра с коррекцией неселективного поглощения; эти меры позволяют определить с достаточной точностью даже макрокомпоненты. Установлено, что неселективное поглощение при этих определениях вызывается главным образом солями алюминия.

Пламенное атомно-абсорбционное определение Li в силикатных породах осуществляется после их предварительного экстракционного концентрирования с хелатообразующими агентами.

## **Руды и минералы**

В рудах и минералах содержание определяемых элементов обычно превышает 0,001%, и чувствительность методов атомно-абсорбционной спектроскопии для большинства задач достаточна. Чаще всего применяют кислотное разложение проб соляной и азотной кислотами, а при наличии кремния добавляют плавиковую кислоту. Сульфидные минералы и руды разлагают смесью плавиковой и хлорной кислот. Для определения Mg, Ca, Al, Si, Ti, рекомендуется пламя  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2\text{O}$ . Предложен метод непрерывного определения цинка и марганца в процессе флотации; при этом в растворы добавляют ЭДТА для предотвращения засорения горелки от накапливающихся солей.

## **Почвы**

В почвах и почвенных вытяжках определяют более 30 элементов. Для макрокомпонентов (Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Ti) применяют методы силикатного анализа: полное разложение проб плавиковой и хлорной кислотами после предварительного удаления органики при 400-500С. в аналитический ход стараются не включать серную кислоту. Химические помехи, кроме случая определения Mg, Ca в воздушно-ацетиленовом пламени, отсутствуют.

Особенно важное значение для агрохимии имеет определение подвижных форм Na, K, Mg, Ca, Zn, Fe в соответствующих почвенных вытяжках. Так, Na, K,

Mg и Ca, извлеченные из проб, можно определять прямым методом в воздушно-ацетиленовом пламени с трех щелевой горелкой.

### **Удобрения**

Атомно-абсорбционный метод - один из наиболее удобных методов определения макро- и микрокомпонентов (Na, K, Mg, Ca, P, Fe и др.) в удобрениях. Для обеспечения максимальной точности и воспроизводимости анализа желательно использовать двух лучевой спектрометр. Для определения Na и K в воздушно-ацетиленовом пламени и Ca в пламени  $C_2H_2-N_2O$  в растворы добавляют ионизационный буфер. При определении Mg и Ca в воздушно-ацетиленовом пламени в пробы и стандартные растворы вводят 1% La.

Пламенная фотометрия широко используют для определения в пищевых продуктах ряда жизненно важных элементов (Na, K, Mg, Ca и др.). В последние годы значительно повысились требования к скорости, чувствительности и точности таких анализов, и метод становится одним из основных методов аналитического контроля в данной области.

В виду большого разнообразия пищевых проб и форм нахождения в них химических элементов, следует обратить внимание на два важных момента: на представительность аналитических проб и на возможность потерь летучих элементов в процессе подготовки пробы. Распределение микроэлементов в различных биологических органах и тканях или между жидкой, жировой и твердой фазами консервированных продуктов часто весьма неравномерно, и это следует иметь в виду при отборе проб и подготовке их к анализу.

### **Молоко и молочные продукты**

После разбавления водой (1:100) возможно прямое определение Na, K, Mg и Ca в воздушно-ацетиленовом пламени. При определении Ca в разбавленные пробы и стандартные растворы вводят 500мкг/мл La. В сырах Mg, Ca определяют после сухого озоления продуктов при 500С и растворения золы в 3М HCl.

### **Напитки**

Некоторые напитки следует предварительно дегазировать, так как пузырьки газа мешают равномерному поступлению пробы. Содержание этилового спирта в пробах и стандартных растворах необходимо уравнивать с точностью до 2-3% (об.) или прокипятить пробы в открытом сосуде для удаления спирта.

В вине, пиве, коньяке и других средах Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn определяют прямо. В некоторых винах, применяя метод добавок и автоматическую коррекцию неселективной абсорбции, можно прямо определять свинец.

Некоторые методики предусматривают кипячение проб с уксусной кислотой, чтобы перед экстракцией перевести определяемые компоненты в комплексы.

### **Практическое применение метода**

Методы эмиссионного спектрального анализа используют во многих отраслях науки и техники и в различных отраслях народного хозяйства. Этим методом выполняется значительная часть анализов в металлургической промышленности. Анализируется исходное сырье и готовая продукция. Особое значение имеет спектрально-аналитический контроль за ходом плавки, на основании которого вносятся оперативные изменения в ход технологического процесса, например по содержанию легирующих и других добавок. Визуальный спектральный анализ оказался очень удобным методом сортировки вторичного сырья металлургического производства, позволяя за несколько минут установить тип сплава или марку стали, что необходимо при составлении или корректировке шихты. Очень эффективным оказалось применение спектральных методов при анализе разного рода геологических проб при поиске полезных ископаемых, а также для контроля технологического процесса на горно-обогатительных и гидрометаллургических предприятиях. Спектральным анализом контролируется качество поступающей руды, степень извлечения полезных и мешающих компонентов, нередко и качество продукта.

Существенную роль играет спектральный анализ природных и сточных вод, почвы, атмосферы и других объектов окружающей среды, а также в медицине и биологии. Важное значение имеет спектральный анализ чистых материалов в электротехнике и других областях, анализ реактивов и т. д. Процесс совершенствования метода эмиссионной спектроскопии продолжается.

### **Методы устранения влияний в пламенном атомно-абсорбционном анализе**

Укажем методы уменьшения, учета и устранения влияний в порядке их усложнения.

**Разбавление раствора.** При разбавлении раствора уменьшаются все мешающие влияния за исключением ионизационных. Разбавление не приводит к достаточному эффекту при сильных химических влияниях.

**Уравнивание концентраций основного компонента в стандартных растворах и пробах.** Этот метод широко используют для учета матричного эффекта. Его применение возможно при надежном знании макросостава проб и наличии соответствующих чистых реактивов. Точность введения макрокомпонентов матрицы в стандартные растворы обычно составляет 5 - 10% (отн.). Метод применяют при работе с органическими растворителями, при добавлении спектрохимических буферов и при высоких содержаниях матрицы в

конечных растворах (более 0,5 - 1 %). Содержания кислот в распыляемых растворах также поддерживают примерно равными.

**Оптимизация аппаратурных условий.** Оптимизации прежде всего подлежат расходы горючего, окислителя и рабочая высота пламени. Ток лампы и ширина щели важны только при спектральных помехах и для соотношения сигнал/шум.

**Введение «освобождающих» спектрохимических буферов, «испаряющих» и «защитных» добавок и их смесей.** Это - основной метод устранения влияний в конденсированной фазе, предъявляющий высокие требования к чистоте реактивов.

**Использование высокотемпературного пламени ацетилен - закись азота.** Метод относится к элементам, определяемым в воздушно-ацетиленовом пламени с относительно низкой чувствительностью и большими влияниями (Ca, Sr, Ba, Cr, Mo, Sn), а также к элементам, определяемым в низкотемпературном пламени с сильными мешающими эффектами (платиновые металлы, магний, мышьяк, селен). В некоторых случаях высокая температура полностью устраняет влияния, однако, чаще приходится использовать и другие рассмотренные средства.

**Метод добавок. Добавление органических растворителей.** При рациональном включении этого метода в аналитическую процедуру можно сравнительно простыми средствами добиться значительного эффекта. Чистота растворителей обычно достаточно высока, а дополнительная очистка их в лабораторных условиях легко осуществима. Часто используют 20 - 50%-ный раствор ацетона, или 50 - 80%-ный раствор этилового спирта, 2%-ный раствор глицерина и различные смеси.

**Метод внутреннего стандарта.** Невозможен без двухканального спектрометра.

**Буферирование.** Ионизационные буферы используют при атомизации в пламени ацетилен - закись азота. Другой метод буферирования сводится к введению в пробы и стандартные растворы избытка мешающего компонента с тем, чтобы избежать его неконтролируемого влияния на абсорбцию и добиться насыщения мешающего эффекта.

**Химическое разделение.** Этот способ значительно удлинит и усложнит анализ, поэтому имеет смысл проводить групповое концентрирование большого числа элементов различными методами с последовательным определением их в концентрате. К этим методам относятся: экстракционная ААС; дистилляционные способы; ионообменная хроматография; способы осаждения и соосаждения; электрохимические способы; неполное разложение пробы в сочетании с концентрированием при помощи амальгамирования; сорбция на активном угле.



## Мешающие эффекты при работе с не пламенными атомизаторами

Помехи в не пламенных атомизаторах весьма существенны, но до сих пор еще недостаточно изучены и классифицированы.

**Графитовая печь.** За последние годы в изучении механизма атомизации в графитовой печи достигнут известный успех, а именно, исследуют: термодинамику и кинетику атомизации; роль графитовой поверхности; влияние температурной программы и образования карбидов; эффективность использования пробы; реакции в газовой фазе; потери пробы из-за улетучивания. Проводят, кроме того, системное изучение некоторых влияний: катионов, анионов, кислот, солей, органических добавок.

Аналитическая процедура в графитовой печи состоит из стадий: введение пробы, высушивание, сгорание пробы, атомизация, высокотемпературная очистка (рисунок 5б). Ниже рассматриваются возможные источники ошибок в каждой последовательной стадии.

**Введение пробы.** Анализируемые растворы вносят в графитовую печь с помощью микропипетки, пластмассовый кончик которой может быть загрязнен некоторыми элементами (К, Си, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe и др.). Вязкость и поверхностное натяжение растворов влияют на точность дозировки, ухудшая воспроизводимость определения, а также на распределение раствора и степень его проникания в графит. Последний эффект проявляется в разной степени в зависимости от состояния и возраста графитовой трубки. Неизбежные повреждения поверхности графитовой трубки кончиком пипетки также ухудшают воспроизводимость и правильность. Эти показатели можно значительно улучшить при автоматической дозировке проб.

**Высушивание.** Должно происходить постепенно и до конца, во избежание потерь от разбрызгивания. Скорость высыхания влияет на распределение раствора в печи и на его проникание в графит (в особенности для органических растворителей). В редких случаях возможны потери из-за высокой летучести определяемого элемента (например, ртути) или его соединений.

**Сгорание.** При резком повышении температуры возможны потери из-за разбрызгивания. Важные факторы - это максимально допустимая температура и скорость повышения ее, которые следует оптимизировать для каждой конкретной матрицы. При сгорании возможны потери летучих галогенидов некоторых элементов (Li, Си, Ag, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, As, Sb, Fe, Co, Ni, Pd), летучих хелатов и других. Это обстоятельство весьма важно, поскольку в случае устранения помех при атомизации сгорание должно происходить при максимально возможной температуре. Анализ твердых проб или органических матриц иногда сопровождается частичной блокировкой оптического пути углеродом и солями, из-за чего положение нулевой линии изменится.

**Атомизация.** Механизм атомизации зависит от химических и физических свойств определяемого элемента и его соединений, от наличия посторонних компонентов и природы инертного газа, от температурной программы, времени жизни графитовой трубки, состояния графита и других факторов. Атомизация происходит в результате различных процессов - сублимации элементов, испарения летучих соединений, диссоциирующих в газовой фазе, восстановления окислов на графитовой поверхности с последующим испарением металла и других процессов. Различия в *летучести* и *термической устойчивости* соединений определяемого элемента в пробах и стандартных растворах может привести к существенным помехам. Поскольку температура газовой фазы значительно ниже температуры трубки, и время пребывания вещества в газовой фазе невелико, необходимо, чтобы проба находилась в непосредственном контакте с нагретой графитовой печью как можно дольше. Поэтому, в отличие от пламенных методов, присутствие галогенводородных кислот в растворах нежелательно, а наличие галогенидов в исходных пробах значительно занижает результаты.

**Окклюзия** определяемого элемента труднолетучей матрицей (например, сульфатами, фосфатами и другими солями) может привести к снижению аналитического сигнала, аналогично блокировке в пламенном методе. Эти помехи сравнительно легко устраняются калибровкой по методу добавок, измерением интегральной абсорбции или введением подходящих добавок.

Серьезная проблема - дрейф чувствительности вследствие ухудшения *контакта* между пробой и стенками печи. Плохой контакт возникает при анализе проб с высоким содержанием солей или при постепенном накоплении на стенках нелетучих соединений.

**Химические реакции в газовой фазе** также могут привести к нежелательным эффектам: к образованию фосфатов; к смещению равновесия атомизации (например, при реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \leftrightarrow 3\text{CO} + 2\text{Fe}$ ); к образованию нитридов алюминия и циркония (в атмосфере азота в качестве инертного газа).

Карбиды некоторых элементов могут образовываться при анализе органических проб (экстрактов, масел, биологических объектов) в результате взаимодействия с мелкодисперсными частицами углерода - продуктами пиролиза матрицы; этот процесс значительно влияет на атомно-абсорбционный сигнал. Образование карбидов возникает и при взаимодействии элементов со стенками графитовой печи и приводит к значительному ухудшению чувствительности определения. Этот эффект можно уменьшить облицовкой внутренней поверхности печи танталом; обработкой печи растворами с другими карбидообразующими элементами (ниобием, танталом, титаном); созданием пиролизного графитового покрытия посредством добавления к инертному газу метана, ацетилену, пропана и других углеводородов; значительным увеличением скорости повышения температуры на стадии атомизации.

Серьезную проблему представляет собой достаточно точная корректировка высоких значений неселективной абсорбции, характерных для графитовой печи. Работа с графитовой печью почти всегда требует автоматической коррекции фона.

Выбор температурной программы и введение в матрицу надлежащих добавок позволяет уменьшить неселективную абсорбцию до величины, которую удастся точно скомпенсировать автоматическим дейтериевым корректором.

Высокотемпературная очистка. Служит для устранения остатков нелетучих солей и определяемого элемента. В противном случае происходит заражение последующих растворов.

Различные способы устранения или коррекции влияний при анализе с использованием графитовой печи можно сгруппировать следующим образом.

**Разбавление раствора** эффективно устраняет матричный эффект, который в большой степени зависит от концентрации матрицы, а не от соотношения мешающего и определяемого элемента. Разбавление, однако, затрудняет учет холостой пробы и снижает чувствительность определения.

**Метод добавок** является основным методом калибровки при анализе в графитовой печи и применяется всегда, когда не доказано, что без него можно обойтись. Тогда же, когда пробы близки по макросоставу (например, пробы крови), введение добавки в каждую пробу не обязательно.

**Тщательная оптимизация температурной программы** для данной матрицы (по принципу - максимально допустимая температура сгорания и минимальная температура атомизации) абсолютно необходима и требует достаточно большого опыта работы и хорошего знания химических и физических свойств определяемого элемента и основы.

**Уравнивание концентрации** кислот в пробах и стандартных растворах при их анализе в графитовой печи является общим правилом. Подходящей средой являются азотная и хлорная кислоты (1:100).

**Модификация матрицы.** Определяемый компонент или компонент матрицы можно превратить в удобную для атомизации форму введением надлежащих добавок. Например, такие легколетучие элементы, как мышьяк, висмут, селен, теллур переводятся в труднолетучие соединения добавлением никеля; допустимая температура сгорания при этом повышается до 1000-1200°C. При таких температурах устраняется влияние некоторых мешающих компонентов и сильно уменьшается неселективное поглощение. Летучесть ртути и сурьмы можно уменьшить переводением их в сульфиды с помощью сульфида аммония. Склонные к гидролизу ионы бериллия, висмута, свинца и др. переводят в гидроокислы и окислы при добавлении аммиака. При необходимости ряд элементов переводят в сульфаты (Li, Be, Tl, Pb, Bi), перхлораты (Ge, Sn) или фосфаты (Cd, Pb). Модификация матрицы может носить и другой характер: некоторые добавки изменяют летучесть матрицы, другие играют роль диспергаторов, пространственно разделяя определяемый и

мешающий компоненты. Например, добавки нитрата аммония или азотной кислоты превращают хлорид натрия (макрокомпонент) в более летучие хлорид аммония (или, соответственно, соляную кислоту) и нитрат натрия, в результате чего уменьшается неселективное поглощение и окклюзия. Добавки органических кислот (аскорбиновой, щавелевой) играют диспергирующую роль и благоприятствуют процессу атомизации. Во многих случаях механизм действия добавок остается неясным, а выбор их - эмпирическим.

**Метод интегральной абсорбции** требует интегратора-устройства для измерения «площади пика». При использовании в качестве сигнала площади пика вместо его высоты устраняются некоторые помехи, связанные с различной скоростью испарения определяемого элемента и матрицы. При этом нередко улучшается линейность калибровочного графика и правильность. С другой стороны, воспроизводимость обычно ухудшается, особенно для однолучевых приборов. Здесь важно выбрать оптимальное время интегрирования, так как «хвосты» пиков обычно являются источником шумов, особенно при отклонении формы пика от Гауссовой.

**Калибровка по стандартным растворам** с составом, близким к составу проб.

**Химическое разделение и концентрирование.** Не пламенный метод успешно сочетается с методами электрохимического отделения или осаждения. Экстрагирование применяется редко, так как при введении экстрактов в графитовую печь происходит вытекание растворителя, улетучиваются некоторые хелаты и ухудшается воспроизводимость.

**Гидридные методы.** Для гидридных методов характерна химическая природа влияний, возникающих из-за изменения скорости образования гидридов или из-за полной блокировки реакции в присутствии некоторых мешающих компонентов. Образование гидридов подавляется в присутствии сильных окислителей ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), других гидридообразующих элементов (золота, серебра и платиноидов) и ионов металлов, соединяющихся с определяемыми элементами [ $\text{Fe}(3+)$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{V}(\text{V})$ ,  $\text{Mo}(\text{VI})$ ].

Для гладкого гидрирования необходимо выбрать оптимальную область кислотности; особенно это касается соляной кислоты, так как на некоторые элементы (например, германий, олово, селен) ее концентрация влияет весьма существенно. Выбор подходящей кислотности среды позволяет дифференцированно определять различные валентные формы, например,  $\text{As}(\text{III})$  и  $\text{As}(\text{V})$ .

Системное исследование влияний в гидридных методах проведено Смитом, Бэлчером с соавторами и Пирсом. Если степень влияний не зависит от соотношения содержаний мешающего и определяемого элемента, можно применять метод добавок. Мешающие ионы предлагается маскировать цитрат-ионом, ЭДТА, роданидом калия или предварительным добавлением

восстановителя - иодида калия, хлорида олова. Небольшие различия в скорости гидрирования можно элиминировать калибровкой по методу интегрального поглощения, улавливанием гидрида в надлежащем поглощающем растворе или замораживанием в ловушке при температуре жидкого азота. Несмотря на недостатки метода, все еще применяется улавливание гидрида в эластичном баллоне.

### **Подготовка проб к анализу**

В современном массовом атомно-абсорбционном анализе пробы вносят в атомизатор (пламенный или не пламенный) как правило, в виде растворов. Способы рациональной и быстрой подготовки пробы здесь исключительно важны, поскольку сами измерения выполняются очень быстро, в особенности в автоматизированных установках.

### **Переведение пробы в раствор**

В рамках настоящей методики подробное рассмотрение этой весьма важной аналитической задачи не представляется возможным, поэтому здесь и в разделе обсуждаются только наиболее типичные методы, новые тенденции и особенности подготовки проб для атомно-абсорбционного анализа, а также рациональное сочетание методов подготовки с измерительной процедурой. Глубокая современная трактовка этих вопросов дается в отличных монографиях Бока, Долежала и Горзуха.

Общие требования к методам подготовки пробы можно сформулировать следующим образом.

1. Полное извлечение определяемого элемента из точной навески исходной пробы при переведении ее в конечный раствор определенного объема. При этом, если доказано, что все определяемые элементы переходят в раствор количественно, нет необходимости в растворении всей пробы.

2. Рациональный выбор реактивов и схемы подготовки проб с учетом последующего определения.

3. Доступность используемых реактивов, химической посуды и аппаратуры.

4. Универсальность, то есть применимость к пробам различного состава и возможность одновременного определения многих элементов.

5. Быстрота, производительность и малая трудоемкость, а также возможность механизации и автоматизации.

6. Использование минимального числа и количества реактивов; низкий сигнал холостой пробы (в особенности, при анализе следовых количеств элементов).

7. Устойчивость анализируемых растворов при хранении.

Рациональный ход анализа требует соответствия используемых растворителей и других реактивов условиям последующего атомно-абсорбционного измерения. Рациональная методика анализа должна обеспечивать минимальные помехи, отделение мешающих компонентов, высокую чувствительность и воспроизводимость определения. Ниже приводятся несколько примеров такого подхода.

При анализе сталей Прайс использует *смесь кислот*, в том числе хлорную. Влияния в такой среде минимальны, а разложение происходит полно и быстро. Сама хлорная кислота более труднолетуча, чем остальные кислоты смеси (соляная и азотная) и при 200°C более сильный окислитель. В результате конечные растворы содержат только хлорную кислоту, а определяемые элементы (например, хром) находятся в состоянии высшего окисления. Калибровка упрощается и в результате получается единая эффективная и рациональная методика определения большого числа элементов в широком интервале их содержаний для разных по макросоставу сталей.

*Борфтористоводородная кислота* ( $\text{HBF}_4$ ) создает благоприятную среду для атомно-абсорбционного анализа в пламени и графитовой печи, поэтому ее рационально включить в аналитическую процедуру при определении, например, ниобия, тантала, циркония и гафния, в качестве растворителя свинцово-оловянных сплавов, после сплавления проб с борами или после разложения силикатов плавиковой кислотой в тefлоновом автоклаве.

*Концентрированная фосфорная кислота* в качестве растворителя керамических и подобных им материалов хорошо сочетается с последующим определением в них алюминия, бериллия и др., так как благоприятно влияет на точность и чувствительность определения и обеспечивает очень быстрое и полное разложение проб. Наоборот, при определении некоторых элементов в воздушно-ацетиленовом пламени фосфорная кислота сильно мешает анализу, в связи с чем, следует избегать ее присутствия в растворах.

В наиболее простых случаях анализа жидких проб какая-либо подготовка вообще не требуется. Иногда приходится разбавлять пробу подходящим растворителем, вводить освобождающие агенты, ионизационные буферы и пр. Для неомогенных жидких проб подготовка сводится к фильтрованию, декантации или дегазации (например, для вод, газированных напитков и пр.). При анализе некоторых биологических жидкостей (крови, сыворотки и т. д.) высокое содержание органической матрицы может создать нежелательные матричные эффекты; в этих случаях приходится прибегать к осаждению белков и определению микроэлементов в фильтрате. В вязких органических жидкостях (масла, нефть, жиры) некоторые металлические примеси определяют после их экстракции в кислотах или водных растворах комплексообразователей.

Твердые пробы можно анализировать прямым методом, непосредственно вводят их в графитовую печь, или после их переведения в раствор. Чаще всего прибегают к полному растворению пробы в минеральных кислотах или их

смесях с водой или неводными растворителями. Концентрация твердого вещества в конечных растворах не должна превышать 1-2%. Большое значение имеет чистота и рациональный выбор реактивов.

Во многих случаях анализ можно значительно ускорить, применяя количественное извлечение определяемых элементов без полного растворения пробы. Например, некоторые элементы (Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn, Mn и Fe) количественно извлекаются из растительных тканей при обработке их 6M раствором HCl при кипячении в течение 30-60 мин (кислотный гидролиз). Натрий, калий, хром, железо и никель быстро переходят в раствор из цемента при кипячении пробы в 6M растворе HCl в течение 10 минут.

Неполное разложение пробы ускоряет проведение массовых анализов продуктов питания, растений, почв и других объектов, связанных с контролем загрязнения окружающей среды. Иногда интерес представляют именно содержания элементов в представительном экстракте, а не их суммарные содержания в твердой пробе. Примером может служить определение подвижных и обменных форм некоторых элементов в почвах; кислоторастворимого алюминия в сталях; растворимых в желудочном соке токсичных металлов в красках; растворимого в 1M *концентрированной фосфорной кислоте* в качестве растворителя керамических и подобных им материалов хорошо сочетается с последующим определением в них алюминия, бериллия и других элементов, так как благоприятно влияет на точность и чувствительность определения и обеспечивает очень быстрое и полное разложение проб. Наоборот, при определении некоторых элементов в воздушно-ацетиленовом пламени фосфорная кислота сильно мешает анализу, в связи с чем, следует избегать ее присутствия в растворах.

В наиболее простых случаях анализа жидких проб какая-либо подготовка вообще не требуется. Иногда приходится разбавлять пробу подходящим растворителем, вводить освобождающие агенты, ионизационные буферы и прочее. Для негомогенных жидких проб подготовка сводится к фильтрованию, декантации или дегазации (например, для вод, газированных напитков и прочее). При анализе некоторых биологических жидкостей (крови, сыворотки и т. д.) высокое содержание органической матрицы может создать нежелательные матричные эффекты; в этих случаях приходится прибегать к осаждению белков и определению микроэлементов в фильтрате. В вязких органических жидкостях (масла, нефть, жиры) некоторые металлические примеси определяют после их экстракции в кислотах или водных растворах комплексообразователей.

Твердые пробы можно анализировать прямым методом, непосредственно вводят их в графитовую печь, или после их перевода в раствор. Чаще всего прибегают к полному растворению пробы в минеральных кислотах или их смесях с водой или неводными растворителями. Концентрация твердого вещества в конечных растворах не должна превышать 1-2%. Большое значение имеет чистота и рациональный выбор реактивов.

Во многих случаях анализ можно значительно ускорить, применяя количественное извлечение определяемых элементов без полного растворения пробы. Например, некоторые элементы (Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn, Mn и Fe) количественно извлекаются из растительных тканей при обработке их 6М раствором HCl при кипячении в течение 30-60 мин (кислотный гидролиз). Натрий, калий, хром, железо и никель быстро переходят в раствор из цемента при кипячении пробы в 6М растворе HCl в течение 10 мин.

Неполное разложение пробы ускоряет проведение массовых анализов продуктов питания, растений, почв и других объектов, связанных с контролем загрязнения окружающей среды. Иногда интерес представляют именно содержания элементов в представительном экстракте, а не их суммарные содержания в твердой пробе. Примером может служить определение: подвижных и обменных форм некоторых элементов в почвах; кислоторастворимого алюминия в сталях; растворимых в желудочном соке токсичных металлов в красках, растворимого в 1М растворе HNO<sub>3</sub> свинца, характеризующего загрязнение почв и др.

Возможный метод подготовки проб для анализа - их гомогенизация в подходящем растворителе до получения устойчивых коллоидных растворов: суспензий (например, размешивание муки в воде, распыление металлов с помощью подводной искры и др.) и эмульсий (биологических тканей в гидрокси тетраалкиламмония или в TRITON-X-100 \*, яиц в концентрированном растворе аммиака и другое).

Полное разрушение органической матрицы достигается сухим озолением или мокрой минерализацией. Сухое озоление - простой и доступный метод, не требующий постоянного контроля со стороны аналитика и отличающийся низким значением холостой пробы. Большие навески (0,5-10 г) озоляют в фарфоровых, кварцевых или платиновых чашках, помещенных в муфельную печь. Температура озоления поддерживается в интервале 400 - 800°C, чаще всего 450 -500°C. Озоление происходит медленно - в течение 4-16 ч. Зола досуха выпаривается с азотной или соляной кислотами (однократно или двукратно), после чего растворяется в разбавленной минеральной кислоте или ЭДТА.

Описанный вариант сухого озоления неприменим для определения летучих элементов (Hg, As, Sb, Bi, Se); возможны потери и других элементов (Ag, Zn, Cd, Pb) в элементарном виде или в виде хлоридов, металлоорганических соединений и других летучих форм. Некоторые элементы после озоления сильно сорбируются стенками сосуда или остаются в нерастворимом остатке, содержащемся в пробе.

Для создания окислительных условий в процессе озоления пробу предварительно смачивают концентрированным раствором нитрата магния и добавляют соли молибдена и ванадия, играющие роль катализаторов окисления органической матрицы. В таком варианте некоторые пробы озоляются без потерь мышьяка и селена.



Высокой эффективностью отличается современный вариант сухого озоления - низкотемпературное озоление кислородом, активированным в высокочастотном поле, проводимое в специальной аппаратуре. Этот вариант позволяет озолить масла, каучук, пластмассы, ткани и другие трудно окисляемые материалы без потери даже таких элементов, как ртуть, мышьяк, селен и висмут. Значение сигнала холостой пробы практически равно нулю, но такое озоление весьма продолжительно (10 - 15 ч) и требует дорогостоящей аппаратуры.

Для удаления органики пользуются и мокрым методом, где возможность потерь значительно меньше. К недостаткам мокрого метода относят высокое значение сигнала холостой пробы и необходимость применения особо чистых и дорогих кислот. Метод требует также большей квалификации аналитика, поскольку при неправильном обращении с реактивами возможны взрывы (при окислении органики хлорной кислотой или перекисью водорода).

Весьма эффективно разложение пробы смесью концентрированных минеральных кислот. Часто используют смесь азотной, хлорной и серной кислот в соотношении 3:2:1. Для минерализации 1 г пробы обычно достаточно 10-15 мл смеси кислот. Окисление всегда начинают с холодной азотной кислоты, эффективно действующей при низких температурах. После окисления основной части пробы температуру постепенно повышают и добавляют остальные кислоты до полного разложения и осветления раствора при 200 °С. Разложение обычно проводят в колбе Кьельдаля с обратным холодильником. Применяют и другие смеси: азотной и хлорной кислот (в соотношениях от 2:1 до 1:1); серной кислоты и перекиси водорода.

Очень удобен и эффективен современный вариант мокрой минерализации органической пробы, в котором пробу разлагают в закрытом тефлоновом автоклаве (тефлоновая бомба). Этот метод позволяет избежать потерь наиболее летучих элементов - ртути, селена и мышьяка, обеспечивая при этом меньшее значение холостой пробы и большую полноту разложения.

Тефлоновый автоклав представляет собой цилиндрический сосуд, изготовленный из политетрафторэтилена (другие названия фторопласт-4, тефлон) с плотно пригнанной крышкой. Тефлоновый сосуд заключен в массивный кожух из кислотоустойчивого сплава, завинчивающийся колпак которого сильно прижимает автоклав пружиной и тем самым обеспечивает хорошую герметичность. Навеска пробы составляет 0,2 - 0,5 г; окисляющая смесь состоит из плавиковой, соляной, азотной и серной кислот (в зависимости от состава пробы); объем ее 10 мл. (Использовать хлорную кислоту или перекись водорода нельзя!).

При нагревании до 110-160°C и интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки в автоклаве развиваются давления до 50 атмосфер, что еще больше увеличивает агрессивность среды. В этих условиях за 10 - 60 мин разлагаются такие устойчивые природные и искусственные материалы, как силикаты; бокситы; ферросилиций; ферриты; руды и шлаки; стекла; трудно

окисляемые органические пробы. При разработке новых методик с применением тefлонового автоклава необходимо соблюдать осторожность: сначала проводить опыты с небольшими навесками пробы и относительно низкими температурами, в особенности для органических материалов.

При анализе силикатов тefлоновый автоклав позволяет удерживать кремний в растворе в виде фторкремниевой кислоты ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ). Поэтому для последующего атомно-абсорбционного определения кремния оптимальной средой является борфтористоводородная кислота. Недостатки метода - высокая стоимость автоклавов и невозможность разложения больших навесок пробы.

Быстрый и эффективный метод подготовки проб для анализа - сплавление их с плавнями. Однако некоторые классические плавни (сода, двойной карбонат калия и натрия, едкий натр, перекись натрия) неудобны для последующего атомно-абсорбционного анализа, так как создают нежелательный матричный эффект. В атомно-абсорбционном анализе выгоднее сплавливать пробы с боратами щелочных и щелочноземельных металлов:  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ ,  $\text{BaCO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$  (1:2,  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ , которые позволяют быстро и эффективно разложить устойчивые силикатные материалы.

Подробный обзор применения метабората лития для целей атомной абсорбции. Действие метабората лития испытано на нескольких сотнях минералов, из которых не поддаются разложению лишь несколько. Полученные расплавы растворяются во всех разбавленных минеральных кислотах, в растворе ЭДТА, лимонной кислоте, но наилучшие результаты получаются при растворении в азотной кислоте - 3-4% (об.). Для сплавления используют графитовые тигли; навеска проб - 0,1-0,2 г (при сплавлении с метаборатом лития навески в 3-7 раз больше). Расплав выдерживают 10-15 мин при 900-1000°C. При более низкой температуре или меньшем времени сплавления расплав получается более вязким и не полностью извлекается кремний; в противоположном случае возможны частичные потери щелочных металлов.

Единственный недостаток этого изящного метода - вязкость получаемых расплавов, из-за чего приходится использовать дорогие и дефицитные тигли из графита или стеклографита. Лучшие тигли - платиновые, за ними по порядку следуют золотые, платиновые с облицовкой золотом, графитовые, стеклографитовые, тигли из нитрида бора. Известен метод анализа цемента с автоматизированным сплавлением с метаборатом лития.

Можно ожидать, что быстрым и эффективным методом разложения окажется сплавление проб с бисульфатами и пиросульфатами щелочных металлов, применяемое при анализе сложных сплавов.

### **Подготовка твердых проб для прямого анализ не пламенным методом**

Прямой анализ микронавесок (1-20 мг) перспективен в случаях микроанализа и анализа особо чистых материалов, растворение которых

нежелательно. Удобен он также и для трудноразлагаемых проб. Метод применим для анализа геохимических проб, аэрозольных частиц в воздухе, волос, костей, ногтей, зубной эмали, биологических тканей, бумаги, графита, чистых материалов и др.

Подготовка проб включает в себя: тщательную гомогенизацию материала пробы и истирание до тонкого порошка, иногда смешивание с надлежащим буфером, точное взвешивание на микровесах, введение пробы в атоизатор с помощью специального приспособления. Калибровка для анализа твердых проб, как правило, более сложна, чем для растворов. Обычно используют один из следующих методов или их комбинацию:

- метод добавок;
- регистрацию интегральной абсорбции;
- калибровку с помощью стандартных образцов, ранее анализированных проб или синтетических стандартов, близких по составу к анализируемым пробам (например, стандарты на основе угольного порошка, на основе гидроксиапатита при анализе зубной эмали, на основе шелка при анализе волос и др.).

Основные трудности прямого метода - это представительность проб, адекватность стандартных добавок, точность взвешивания, опасность потерь и загрязнений и калибровка.

### **Выбор условий анализа и методика эксперимента.**

При выборе условий атомно-абсорбционного определения основными критериями являются минимум влияний и максимум соотношения сигнал/шум. Оптимизации подлежат прежде всего: ток лампы; рабочая высота пламени; соотношение горючее - окислитель; ширина щели; демпфирование и усреднение сигнала. Реже приходится подбирать другую аналитическую линию, менять скорость поступления раствора\*\*, переходить на трех щелевую горелку, использовать дополнительный окислитель, уменьшать диаметр светового пучка и пр. Общие рекомендации возможны лишь относительно каждого влияющего фактора в отдельности; единой оптимизации условий достигают экспериментально и иногда она - результат компромиссного решения. Для этой цели успешно применяется статистическое планирование многофакторного эксперимента, хотя чаще влияние отдельных аппаратурных параметров изучают последовательно.

**Ток лампы.** При увеличении тока лампы возрастает интенсивность излучения, улучшается отношение интенсивностей резонансной и соседних линий, улучшается воспроизводимость эмиссионного сигнала. С другой стороны, часто понижается чувствительность и появляется заметное искривление калибровочной кривой. Учитывая эти обстоятельства, высокие токи лампы чаще всего применяют при определении очень низких концентраций

вблизи предела обнаружения и при повышенных требованиях к воспроизводимости анализа.

**Рабочая высота пламени.** Меняя высоту светового пучка над горелкой, можно обеспечить фотометрирование области пламени с наиболее благоприятными характеристиками: максимальной концентрацией свободных атомов; минимальным собственным поглощением пламени; минимальной неселективной абсорбцией и минимальными влияниями. Оптимальная высота для воздушно-ацетиленового пламени составляет 5-13 мм. Для некоторых трудно атомизирующихся в этом пламени элементов (Ca, Ba, Sr, Sn, Cr, Mo) рабочая высота воздействует на чувствительность, и степень влияний очень значительна. При увеличении расхода ацетилена растет и оптимальная рабочая высота этой цели успешно применяется статистическое планирование многофакторного эксперимента, хотя чаще

В пламени ацетилен - закись азота обычно фотометрируется узкая (1 - 20 мм) красная зона пламени на высоте 5 - 25 мм над щелью горелки, имеющая сильные восстановительные свойства; при малом расходе ацетилена эта зона очень узка и поглощение сильно зависит от высоты измерения. При высотах ниже оптимальной нарастает неселективное поглощение, собственный фон пламени, усиливаются помехи в конденсированной фазе и ухудшается воспроизводимость сигнала. Если высота пламени больше оптимальной, то воспроизводимость и чувствительность опять-таки становятся хуже. Тем не менее, иногда прибегают к фотометрированию более высоких областей пламени из-за меньшего рассеяния света в них и более низкого уровня помех в конденсированной фазе. Соотношение горючее - окислитель влияет на окислительно-восстановительные свойства пламени, на его собственное поглощение и эмиссию. Легко атомизирующиеся элементы определяются в окислительном пламени, которое обычно более прозрачно, характеризуется меньшими шумами и более высокой температурой. Особенно важное преимущество окислительного пламени - минимальная степень влияний в конденсированной фазе.

Высокотемпературное пламя ацетилен - закись азота является эффективным атомизатором и при относительно малом расходе ацетилена обеспечивает минимальные помехи. Обычно поглощение сильно зависит от расхода ацетилена и закиси азота. Необходимо помнить, что для этого пламени давление и расход газов следует строго поддерживать в допустимых границах, приводимых фирмой-изготовителем; зажигание и гашение пламени следует также производить согласно инструкции - с переходом через воздушно-ацетиленовую газовую смесь.

Оптимальное давление и расход окислителя зависят от конструкции распылителя и обычно указаны фирмой-изготовителем. При повышении давления и увеличении расхода окислителя скорость поступления пробы и эффективность распыления проходят через максимум.

**Расход дополнительного окислителя.** Конструкции современного атомно-абсорбционных спектрометров позволяют вносить в распылительную камеру дополнительное количество воздуха, не проходящего через распылитель. \* Таким образом, появляется возможность регулировать окислительно-восстановительные свойства пламени и общую скорость газового потока независимо от работы распылителя. Дополнительный окислитель (воздух) применяют при работе с трехщелевой горелкой, органическими растворителями, экстрактами и пробами с высоким удержанием растворенных солей и органики. Дополнительный окислитель никогда не используется с закисью азота.

**Спектральная ширина щели.** Составляет 0,1-2 нм в зависимости от эмиссионного спектра источника света. Как правило, «пользуются» максимальной спектральной шириной, при которой в фотометрируемый спектральный интервал не попадают посторонние линии, расположенные вблизи резонансной. При этом достигается лучшее соотношение сигнал/шум и меньший дрейф установленной длины волны. При наличии в спектре источника линий, близких к резонансной, или при сильной эмиссии пламени работают с малой спектральной шириной щели.

**Демпфирование и усреднение сигнала.** Улучшают правильность и воспроизводимость отсчета показания. С другой стороны, при этом увеличивается продолжительность измерения и расход пробы. Не рекомендуется производить демпфирование и усреднение при распылении концентрированных растворов или при малых объемах пробы, при заметном дрейфе чувствительности или нулевой линии. Демпфирование никогда не применяют при работе с непламенными атомизаторами.

**Графитовая печь.** Выбор условий анализа в графитовой печи гораздо более сложен и требует достаточно большого опыта работы с пламенными вариантами метода. Условия в значительной степени зависят от основы пробы и предварительной подготовки. Следует обязательно проводить экспериментальную проверку методик и температурных программ, разработанных для других атомизаторов. Из-за малой апертуры светового пучка и значительной эмиссии от стенок графитовой печи работу обычно ведут с большим током лампы и меньшей высотой щели, чем в пламенном варианте (иногда уменьшают и ширину щели).

Расход инертного газа влияет на чувствительность определения и величину неселективного поглощения. Для атомизаторов открытого типа при большем расходе инертного газа понижается чувствительность и неселективное поглощение и увеличивается время службы печи. Обычно расход инертного газа составляет 3-4 л/мин, но при необходимости (например, при сильной неселективной абсорбции) его можно увеличить до 8 л/мин.

Для атомизаторов закрытого типа расход инертного газа фиксирован на нескольких уровнях. В режиме «Малый поток» (Mini-flow) и «Остановка газа»

(Gas-stop) чувствительность определения летучих элементов (Ag, Au, Zn, Cd, Pb, Bi) повышается в 2-3 раза, но значительно возрастает неселективная абсорбция.

Наиболее подходящим инертным газом является аргон, поскольку он не вступает в реакцию с определяемыми элементами и графитом. Иногда используют азот, что нельзя признать правильным, так как он взаимодействует с графитом, образуя при  $2200^{\circ}\text{C}$  дициан, а также с некоторыми определяемыми элементами, образуя нитриды. Дициан ядовит, создает неселективную абсорбцию; кроме того, графитовая печь под воздействием азота быстро разрушается.

**Температурная программа.** Необходимо, чтобы стадия высушивания проходила гладко, без разбрызгивания или «выползания» раствора из печи. Время высушивания водных растворов (в с) примерно в два раза больше объема пробы (в мкл). Высушивание можно оптимизировать с помощью визуального наблюдения капель в графитовой печи. После высушивания перо самопишущего потенциометра возвращают в исходное положение. Сжигание рекомендуется производить при максимально возможной температуре, не вызывающей потерь определяемого элемента. Условия сгорания в значительной степени зависят от матрицы и химической формы определяемого элемента. Для проверки возможных потерь строят зависимость величины поглощения от температуры сгорания (при включенном корректоре фона). Для данного элемента и данной матрицы можно выбрать минимальную температуру атомизации. Нет принципиальной необходимости использовать высокие температуры атомизации, так; пики сигнала возникают при этом слишком быстро и результаты их измерений при высоких значениях абсорбции могут сказаться неправильными. Кроме того, при высоких температурах возрастает неселективная абсорбция, увеличивается эмиссия графитовой печи и возникает опасность нежелательных механических эффектов; например, изменение положения нулевой линии после атомизации (рисунок 16). Оптимальная температурная программа зависит также от скорости нагревания и от возраста графитовой печи.

Для современных пламенных атомизаторов выбор температурного режима упрощается благодаря программному управлению с обратной связью по температуре.

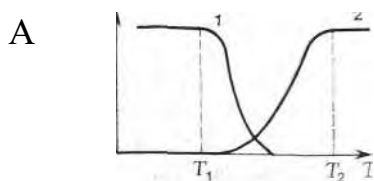


Рисунок 16 – Зависимость величины поглощения от температур сгорания (1) и атомизации (2) в графитовой печи.  $T_1$  и  $T_2$  – соответствующие оптимальные температуры.

В заключение можно сформулировать самые общие рекомендации для проведения анализа и разработки новых методик:

- На основании приводимых данных о характеристических концентрациях можно оценить рабочую область для определяемого элемента, имея в виду, что ее нижний предел примерно в 10, верхний - в 100 раз больше характеристической концентрации. Например, характеристическая концентрация марганца 0,05 мкг/мл. Удобно приготовить стандартные растворы с содержаниями 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 мкг/мл. Ожидаемая абсорбция этих растворов 0,04-0,4.

- Исходя из ожидаемого содержания определяемого элемента в твердой пробе, можно оценить его концентрацию в фотометрируемом растворе после 100-1000-кратного разбавления пробы при ее разложении. Пусть, например, ожидаемое содержание определяемого элемента в пробе 0,2%. При 100-кратном разбавлении пробы (1 г пробы в 100 мл раствора) в 1 мл раствора будет содержаться 20 мкг определяемого элемента. В зависимости от характеристической концентрации можно оценить нужную навеску исходной пробы. В примере с марганцем рабочая область 0,5-5 мкг/мл, следовательно пробу нужно разбавлять в 1000 раз (0,1 г пробы в 100 мл раствора). При выборе аналитической линии, помимо рабочей области, следует принимать во внимание и соотношение

сигнал/шум (то есть требования к воспроизводимости измерений), линейность калибровочной кривой, неселективную абсорбцию в этой области и возможные помехи при данном разбавлении.

- Подходящий растворитель выбирают с учетом особенностей атомной абсорбции определяемого элемента и свойств матрицы; при необходимости в пробы и стандартные растворы добавляют спектроскопический буфер.

- Следует проверить наличие неселективной абсорбции и при необходимости включать корректор фона. Если величина неселективной абсорбции превышает возможности корректора, следует разбавлять растворы, изменять температурный режим или модифицировать матрицу (для графитовой печи), переходить на линию другой длины волны или применять химическое отделение.

- Необходимо проверить наличие матричного эффекта методом добавок; при отсутствии такого эффекта калибровочная кривая и кривая, построенная по стандартным добавкам, должны быть параллельны.

- Аппаратурные параметры также необходимо оптимизировать. При отсутствии такой возможности выбирают условия, обеспечивающие минимальные помехи - обычно большую рабочую высоту пламени и меньший расход ацетилена (окислительное пламя).

- Правильность метода проверяют анализом *Стандартных Образцов* или *проб* с известным содержанием определяемого элемента, установленным другим достаточно точным методом.



#### 4 Практическое применение метода «Пламенная фотометрия»

Приступая к выполнению практических работ по методу «Пламенная фотометрия» студент должен легко ориентироваться в теории эмиссионного спектрального анализа. Проверьте себя. Ответьте на предложенные вопросы.

1. Поясните следующие термины: стационарное состояние, поглощение, фотон, длина волны, спектральная линия, интенсивность спектральной линии, спектр поглощения.

2. Поясните следующие термины: возбужденное состояние, испускание, квант, частота, спектр, интенсивность линии, спектр испускания.

3. Объясните происхождение спектров испускания и поглощения с позиции квантовой теории.

4. Какими величинами характеризуются линии и полосы, наблюдаемые в спектрах испускания и поглощения?

5. Для каких систем характерно появление линейчатых спектров?

6. Какие из указанных частиц K, Na, CO, Ar, N<sub>2</sub>, CaOH, CH<sub>3</sub> имеют в электронных спектрах линии, а какие полосы?

7. Какой интервал длин волн отвечает оптическому интервалу?

8. Спектр газообразного цезия прост и напоминает спектр газообразного лития, а спектр газообразного железа чрезвычайно сложен. Дайте качественное объяснение этого различия.

9. В какую область спектра будут смещаться резонансные линии в спектрах атомов в ряду Na - Mg - P?

10. Какие факторы определяют интенсивность эмиссионной линии?

Ответив на предложенные вопросы, вы получаете допуск к выполнению практических работ. Желаю успеха!

## 5 Практическое применение метода «Атомно-абсорбционный анализ»

Приступая к выполнению практических работ по методу «Атомно-абсорбционный анализ» студент должен легко ориентироваться в теории абсорбционного спектрального анализа. Проверьте себя. Ответьте на предложенные вопросы.

1. Поясните следующие термины: стационарное состояние, поглощение, фотон, длина волны, спектральная линия, интенсивность спектральной линии, спектр поглощения.

2. Поясните следующие термины: возбужденное состояние, поглощение, квант, частота, спектр, интенсивность линии, спектр поглощения.

3. Объясните происхождение спектров испускания и поглощения с позиции квантовой теории.

4. Какими величинами характеризуются линии и полосы, наблюдаемые в спектрах испускания и поглощения?

5. Для каких систем характерно появление линейчатых спектров?

6. Какие из указанных частиц K, Na, CO, Ar, N<sub>2</sub>, CaOH, CH<sub>3</sub> имеют в электронных спектрах линии, а какие полосы?

7. Какой интервал длин волн отвечает оптическому интервалу?

8. В какую область спектра будет смещаться резонансные линии в спектрах атомов в ряду Na - Mg - P?

9. Какие факторы определяют интенсивность линии?

Ответив на предложенные вопросы, вы получаете допуск к выполнению практических работ. Желаю успеха!

## 6 Контроль знаний

Для проверки знаний студентов предлагается несколько вариантов

### Устный зачет

*Студентам предлагается дать понятия терминам:*

Резонансная линия. Щелочные металлы. Абсорбция. Эмиссия. Пламенная. Горелки. Адапторы. Распылительная камера. Газ – топливо. Окислитель. Ацетилен - воздух. Пропан - ацетилен. Спектральная линия. Монохроматор. Светофильтр. Поглощающий слой. Спектрофотометр. Фотоумножитель. Фотоэлемент.

*Студентам предлагается ответить на вопросы:*

1. На чем основан метод пламенной фотометрии?  
- на возбуждении в пламени спектра определяемого элемента.
2. Какие процессы происходят в пламени под действием высокой температуры в пламенной фотометрии?  
- испаряется растворитель, удаляется кристаллизационная вода, испаряются твердые остатки (молекулы распадаются на атомы, атомизируется проба, испускается спектр).
3. Что служит топливом в методах пламенной фотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии?  
- ацетилен, бутан, метан, пропан.
4. Что входит в регистрационную систему?  
- ФЭУ, ФЭ, усилители, регистрирующая система.
5. От чего зависит число элементов определяемых в методе пламенной фотометрии?  
- от температуры пламени, способов выделения аналитической линии, регистрации интенсивности линии.
6. Какие линии возбуждаются в пламени методом пламенной фотометрии у Co, Cr, Cd, Sn.  
- резонансные или самая яркая линия.
7. Какова разница энергий возбуждения линий метода пламенной фотометрии и атомно-абсорбционного анализа?  
- в методе пламенной фотометрии до 5эВ, - свыше 5 эВ.
8. Основной фактор, определяющий температуру пламени и его свойства.  
- состав горючей смеси.
9. Виды горелок  
- 1 щелевая, 3 щелевая.
10. В каком методе линий в спектре больше, меньше.  
- в методе пламенной фотометрии линий меньше.

11. Какой окислитель предпочтительнее взять при определении Ca методом ПФ, если в качестве горючего газа используют ацетилен, (воздух или ацетилен).

-  $O_2$ .

Для чего применяют светофильтр?

- выделение спектральных линий.

12. Что является характеристикой спектральных свойств элементов?

- спектр.

13. Что такое атомизация?

- переводение вещества в атомарное состояние.

14. Повышение температуры сказывается на концентрацию возбужденных атомов?

- да.

15.  $pC = 3$  (Zn);  $pC = 8$  (Bi, Li, Mn, Na, Rb). У каких элементов больше предел обнаружения.

$pC = 8$ .

16. Являются ли линии используемые в атомно-абсорбционной спектроскопии наиболее чувствительными в эмиссионном анализе?

- да.

17. Какая линия используются для определения Ca, Mn, Fe в атомно-абсорбционном анализе?

- резонансная.

18. В каком энергетическом состоянии находятся атомы в методе пламенной фотометрии и атомно-абсорбционного анализа?

- E более  $E_1$  - пламенная фотометрия, - E менее  $E_1$  - атомно-абсорбционный анализ.

19. Каковы показания регистрирующего прибора будет при отсутствии в пламени поглощающих атомов атомно-абсорбционном анализе?

- max - в атомно-абсорбционном анализе; min - в методе пламенной фотометрии.

20. Возможны ли переходы на  $E_1$  в атомно-абсорбционном анализе?

- да.

21. Какую линию излучает лампа полого катода.

- резонансную.

22. Основные детали лампы полого катода.

- анод, катод, кварцевое окно.

23. В каком энергетическом состоянии находятся атомы в методе пламенной фотометрии и атомно-абсорбционном анализе?

- возбужденном, способном поглощать.

24. Является ли помехой чувствительности переход на  $E_2$  в атомно-абсорбционном анализе?

- нет.

25. На что расходуется энергия в атомно-абсорбционном анализе

- только для атомизации, не для возбуждения.

26. С увеличением количества поглощающих атомов в методе атомно-абсорбционного анализа увеличивается или уменьшается сигнал?  
увеличивается.

Требования к источникам света в атомно-абсорбционном анализе.

- большая яркость, стабильность свечения резонансной линии.

27. Указать линии, которые используются в атомно-абсорбционном анализе для Ca, Fe, Mn.

28. Из чего изготовлен катод лампы полого катода.

- из определяемого металла.

29. Каким образом можно изменить длину поглощающего пути в атомно-абсорбционном анализе?

- горелки, адапторы.

30. Для чего применяют адапторы.

- увеличение сигнала при малой концентрации.

31. Каким образом нагревают трубки ЭТА.

- электрической дугой.

32. Стадии нагрева ЭТА.

- 1, 2, 3, 4.

33. Для чего прекращают подачу инертного газа в ЭТА.

- чтобы повысить концентрацию свободных атомов.

34. Следует ли проводить групповое разделение элементов в многокомпонентной системе в атомно-абсорбционном анализе?

- нет.

### Тест 1 для контроля знаний

1. Для чего предназначена распылительная камера?

А. для отделения крупных частиц аэрозоля \*

Б. для получения однородной смеси аэрозоля окислителя и горючего \*

В. для распыления веществ

Г. для разделения жидкости и твёрдых веществ.

2. Причина ограничения чувствительности атомно-абсорбционного анализа с атомизацией в пламени?

А. происходящие ОВР

Б. побочные реакции \*

В. краткое время пребывания частиц \*

Г. недостаточная температура.

3. Материал изготовления печи (для устранения побочных реакций и обладания высокой тепло- и электропроводностью):

А. платина

Б. графит \*

В. титан

Г. алюминий.

4. Назовите фамилию учёного, который после Львова упростил конструкцию графитовой кюветы и сделал ее более удобной:

А. Кинг

Б. Массман \*

В. Шеррер

Г. Лауэ.

5. В каком агрегатном состоянии анализируют пробы в графитовых печах:

А. Твердые

Б. Жидкие \*

В. Газообразные

Г. Смешанные.

6. Атомно-абсорбционные спектрометры бывают:

А. одноканальные \*

Б. двухканальные \*

В. многоканальные

Г. трехканальные.

7. Измеряют с помощью однолучевого спектрометра интенсивность:

А. выходящего из атомизатора света \*

Б. пучка сравнения

В. поглощенного света

Г. выходящего из атомизатора света и поглощенного света.

8. Какой закон лежит в основе атомно-абсорбционной спектроскопии:

А. Бугера - Ламберта – Бера \*

Б. Ломакина

В. Пуазейля

Г. Уолша.

9. Что влияет на чувствительность атомно-абсорбционного определения:

А. расход раствора при распылении \*

Б. дисперсность полученного аэрозоля \*

В. концентрация пробы

Г. состав аэрозоля.

10. От какого показателя не зависит скорость поступления раствора согласно закону

Пуазейля:

А. вязкости капилляра

Б. радиуса капилляра

В. длины капилляра

Г. поверхностного натяжения. \*

11. Для того чтобы прошёл полный процесс атомизации каким образом устраняют влияние мешающих компонентов:

А. Химически связывают \*

Б. Удаляют

В. Уменьшают влияние

- Г. Физически блокируют испарение определяемого элемента. \*
12. Предложите состав пламени для определения труднолетучих элементов в металлическом состоянии или в форме карбидов:
- А. Восстановительное пламя \*
  - Б. Окислительно - восстановительное пламя
  - В. Окислительное пламя
  - Г. Ацетиленовое пламя.
13. Какой фактор влияет на скорость восстановления определяемого элемента до металла:
- А. Степень окисления \*
  - Б. Степень восстановления
  - В. Окислительно - восстановительный процесс
  - Г. Концентрация.
14. В окислительном пламени не влияет на уменьшение влияния или полного его устранения:
- А. Понижение температуры \*
  - Б. Отсутствие преждевременного восстановления
  - В. Повышение температуры
  - Г. Образование карбидов в твердой фазе.
15. Какие влияния отличаются специфичностью и проявляются прежде всего в эффекте подавления атомизации:
- А. Химические \*
  - Б. Физические
  - В. Физико - химические
  - Г. Механические.
16. Степень ионизации зависит от:
- А. Температуры пламени
  - Б. Потенциала ионизации
  - В. Концентрации определяемого элемента
  - Г. От состава пламени. \*
17. Чем можно подавить ионизацию:
- А. Добавлением буфера \*
  - Б. Понижением температуры
  - В. Изменением концентрации
  - Г. Повышением температуры.
18. Какая основная спектральная помеха в атомно-абсорбционном анализе:
- А. неселективное поглощение света \*
  - Б. неселективное излучение света
  - В. близкое расположение линий
  - Г. наложение линий.
19. Укажите причины возникновения неселективного поглощения света:
- А. рассеяние света \*
  - Б. молекулярная абсорбция \*

- В. поглощение света
- Г. изменение концентрации.

## Тест 2 для контроля знаний

1. Основой метода является возбуждение в пламени спектра определяемого элемента и непосредственное измерение интенсивности свечения аналитической линии.

- А) не пламенный метод атомизации
- Б) атомно-абсорбционный спектральный анализ
- В) атомно-эмиссионный спектральный анализ
- Г) пламенная фотометрия \*

2. Укажите основные узлы пламенного фотометра:

- А) системы возбуждения \*
- Б) выделения аналитической спектральной линии \*
- В) систему регистрации интенсивности излучения линии \*
- Г) стабилизация пламени.

3. Спектральный прибор, у которого на выходе установлена щель, которая позволяет выделить необходимые линии:

- А) атомизатор
- Б) модулятор
- В) монохроматор \*
- Г) детектор.

4. Физический метод определения концентрации по поглощению слоем паров элемента монохроматического света, длина волны которого соответствует центру линии поглощения:

- А) количественный молекулярный анализ
- Б) атомно-абсорбционный спектральный анализ \*
- В) качественный молекулярный анализ
- Г) атомно-эмиссионный спектральный анализ.

5. Оптимальная температура необходимая для атомизации пробы:

- А) 1000-2000°С
- Б) 2000-3000°С \*
- В) 2500-3500°С
- Г) 3000-4000°С

6. Излучает линейчатый спектр, содержащий линию нужной длины волны:

- А) горелка
- Б) пламенный фотометр
- В) лампа полого катода
- Г) источник света \*

7. Представляет собой стеклянный цилиндрический баллон, диаметром 3-5 см, наполненный инертным газом:

- А) безэлектродная газоразрядная лампа
- Б) горелка
- В) пламенный фотометр



Г) лампа полого катода \*

8. Представляет собой полый стеклянный или кварцевый шарик диаметром 1- 2см, заполненный небольшим количеством галоидных солей элементов или легкоплавкими элементами и инертным газом под давлением 0,1 - 0,2 МПа:

А) пламенный фотометр

Б) безэлектродная газоразрядная лампа \*

В) фотоэлемент

Г) спектрофотометр.

9. Устройство, необходимое для перевода пробы в атомные пары с возможно большей эффективностью:

А) детектор

Б) модулятор

В) атомизатор \*

Г) фотометр.

10. Низкотемпературная плазма, в которой протекающие химические реакции поддерживают температурный баланс:

А) пламя \*

Б) искра

В) дуга

Г) суспензия.

11. Укажите состав газов дающий низкотемпературное пламя с максимальной температурой 1920°C:

А) ацетилен - воздух

Б) пропан - воздух \*

В) ацетилен - закись азота

Г) пламя пропан - закись азота.

12. Это пламя наиболее стабильно, его стехиометрию можно регулировать в широких границах - от сильно окислительного пламени до сильно восстановительного; максимальная температура 2300°C.

А) пламя ацетилен - воздух \*

Б) пламя пропан - воздух

В) пламя ацетилен - закись азота

Г) пламя пропан - закись азота

13. Высокотемпературное пламя с максимальной температурой 2950°C.

А) пламя ацетилен – воздух

Б) пламя пропан - воздух

В) пламя ацетилен - закись азота \*

Г) пламя пропан - закись азота.

14. Назовите, как называется поток газовых смесей, в которых все частицы перемешаются параллельно.

А) ламинарные \*

Б) турбулентные

В) газовые

Г) инертные.

15. Чувствительность атомно-абсорбционного определения часто рекомендуют регулировать поворотом горелки, изменяющим:

А) длину поглощающего слоя \*

Б) увеличение сигнала

В) объем пламя

Г) поток воздуха.

16. Материал изготовления горелок:

А) платина

Б) сталь

В) титан \*

Г) алюминий.

17. Что происходит если скорость распространения пламени в горелке больше скорости истечения смеси.

А) воспламенение

Б) отрыв пламени \*

В) потухание

Г) пламя горит ярче.

18. При использовании одно щелевой горелки максимальная концентрация солей в распыляемом растворе не должна превышать:

А) 15%

Б) 10% \*

В) 8 %

Г) 5 %

19. В каком агрегатном состоянии анализируется раствор атомно-абсорбционным методом:

А) аэрозоль \*

Б) раствор

В) эмульсия

Г) суспензия.

20. Для отделения крупных частиц аэрозоли, для получения однородной смеси аэрозоля окислителя и горючего предназначены:

А) электротермический атомизатор

Б) распылительная камера \*

В) модулятор

Г) детектор.

## Заключение

Атомно-абсорбционный анализ - один из чувствительных, быстрых, точных и селективных методов современной аналитической химии. В качестве аналитического сигнала используются спектры поглощения атомизированного при высокой температуре вещества. За годы своего бурного развития он стал широко применяться в геологии, биологии, агрохимии, металлургии, экологии, пищевой промышленности и медицине для определения практически всех металлов и некоторых неметаллов.

Интенсивно развиваются не пламенные методы атомизации проб, делают возможным прямое определение элементов не только в растворах, но и в твердых и газообразных пробах, открывают пути для полной автоматизации аналитического процесса.

Данная методическая разработка знакомит студентов с аналитическими аспектами атомно-абсорбционной спектроскопии на современном уровне. В работе рассмотрены теоретические основы атомно-абсорбционного анализа, подробно рассмотрены все виды атомизаторов проб, источники селективного излучения, Подробно рассмотрена работа на атомно-абсорбционном спектрофотометре, дана его характеристика, схема и правила работы. Студентам предлагается видеофильм или экскурсия для знакомства с работой приборов.

Большое значение уделено методам определения различных элементов в различных материалах. Рассмотрены мешающие влияния и методы их устранения.

Данная методическая разработка позволят студентам изучить метод на практике. Студент должен свободно ориентироваться в методе атомно-абсорбционного анализа. Приступая к решению задач, студент должен самостоятельно выбрать метод решения задач.

Для закрепления знаний предложено ряд практических упражнений, контрольных задач и вопросов, а также задания не только на проверку знаний изученной темы, но и на логическое мышление студента.

Для контроля знаний студентам предложено несколько вариантов зачетных работ по выбору.

## Список использованной литературы

1. Кустанович И.М., Спектральный анализ, М., Высшая школа, 72;
2. Пелипенко А.Т, Пятницкий И.В., Аналитическая химия, 2 том, М., Химия, 72;
3. Хавезов, Цалев, Атомно-абсорбционный анализ, Ленинград, Химия, 1983;
4. Пелипенко А.Т, Пятницкий И.В., Аналитическая химия, 2 том, М., Химия, 2000.
5. **Теоретические основы пламенной фотометрии**