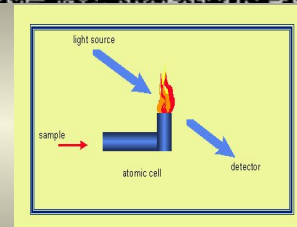


Атомно-абсорбционные методы

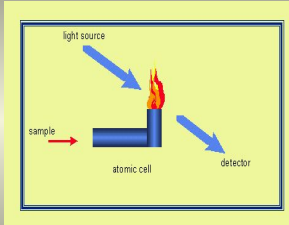


Атомно-абсорбционные методы

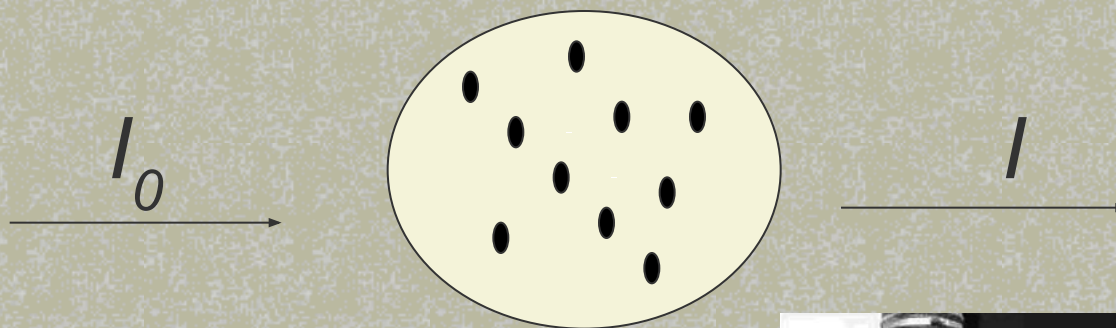


- **Атомно-абсорбционный спектральный анализ**, наряду с атомно-эмиссионной спектрометрией, относится к наиболее важным и эффективным методам исследования неорганических соединений, особенно при определении следовых количеств веществ.
- В своем классическом варианте **атомно-абсорбционная спектрометрия** представляет собой **моноэлементный** метод. Определение (до 10) элементов может проводиться с помощью удобных в обращении приборов, действующих по принципу автоматического переключения ламп.

Атомно-абсорбционные методы



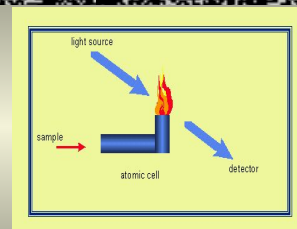
- Идею метода предложил в 1955 г. австралийский химик *Алан Уолш*:



$$I = I_0 \cdot e^{-kIC}$$



Атомно-абсорбционные методы



- А. Уолш предложил измерять $\lg I_0 / I$.
- Эту величину называют *оптической плотностью* атомного пара (A):

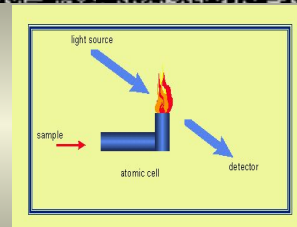
$$A = \lg I_0 / I = k_v \cdot l \cdot C$$

$$T = I / I_0 - \text{пропускание}$$

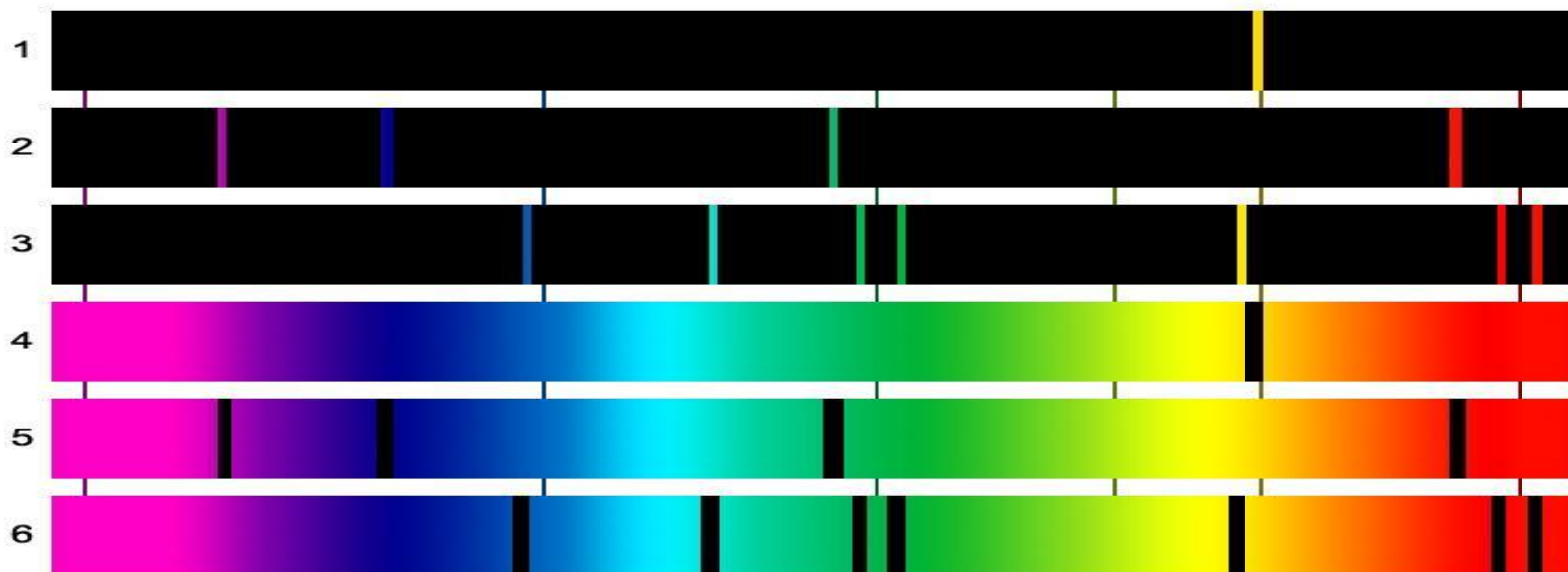
$$T = 10^{-A}$$

$$A = -\lg T$$

Атомно-абсорбционные методы

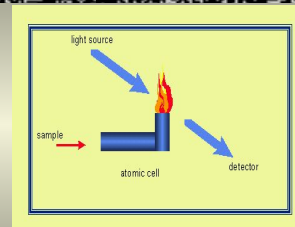


- Если бы атом имел только *одно возбужденное состояние*, то получилась бы лишь *одна - единственная линия* спектра поглощения. Фактически же наблюдается *множество спектральных линий*.



Спектры испускания: 1 - натрия; 2 - водорода; 3 - гелия.
Спектры поглощения: 4 - натрия; 5 - водорода; 6 - гелия.

Атомный спектр



- **Атомный спектр** определяется системой валентных электронов, представленной набором квантовых чисел (n , L , S , J). Внутреннее квантовое число (J) формируется из внутриатомной связи спинового и орбитального моментов (связь **Рассела - Саундерса**). При сложении векторов ($J = L + S$) происходит расщепление энергетических уровней.



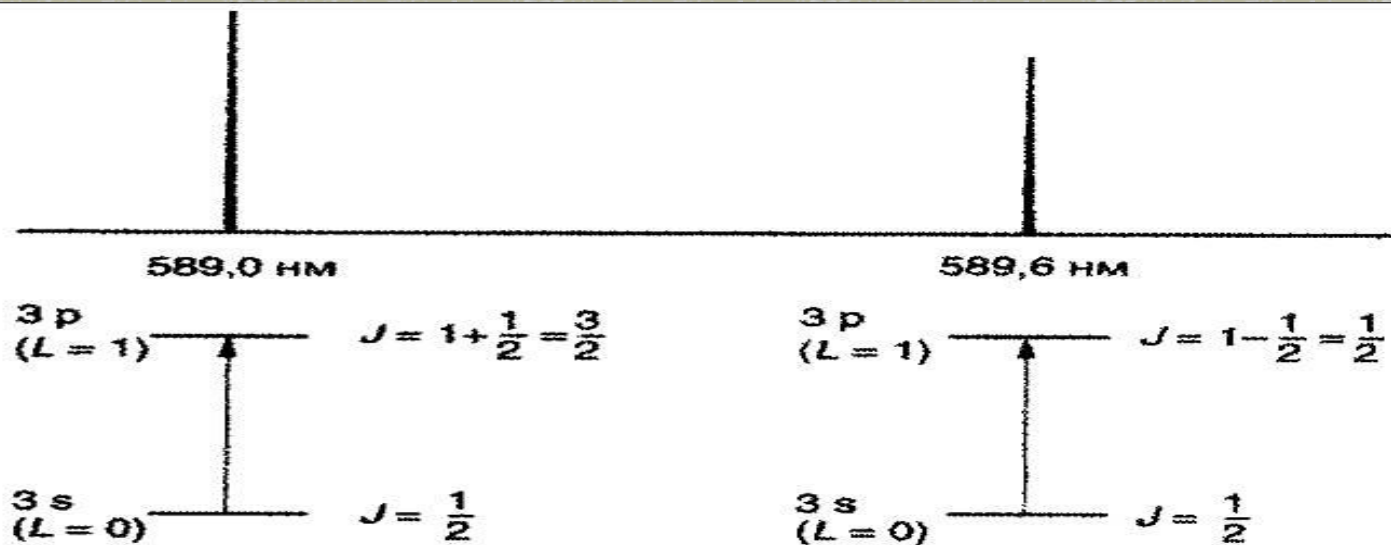
Russell Conwell Hoban



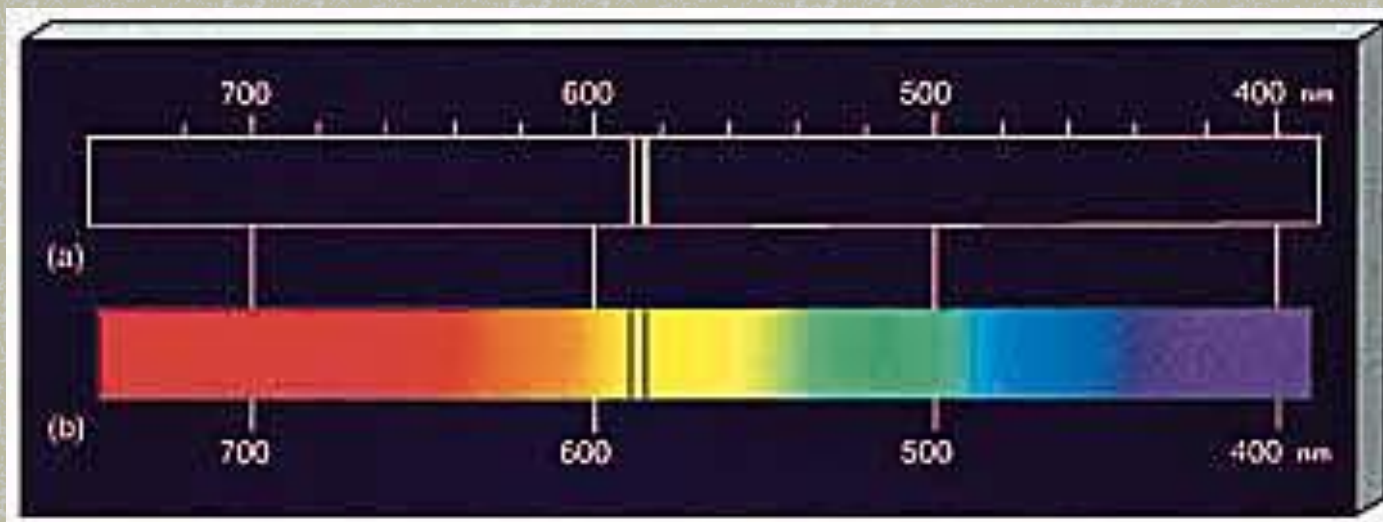
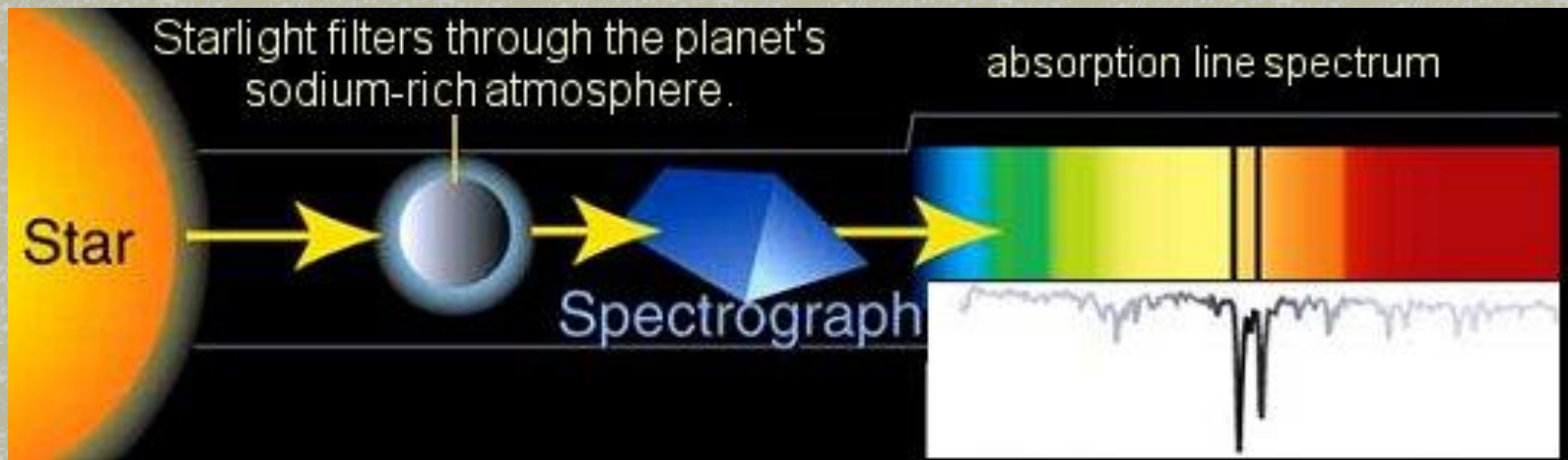
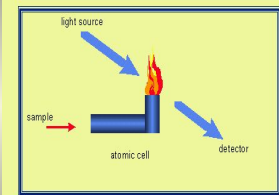
Saunders Mac Lane

Электронные переходы в атоме натрия

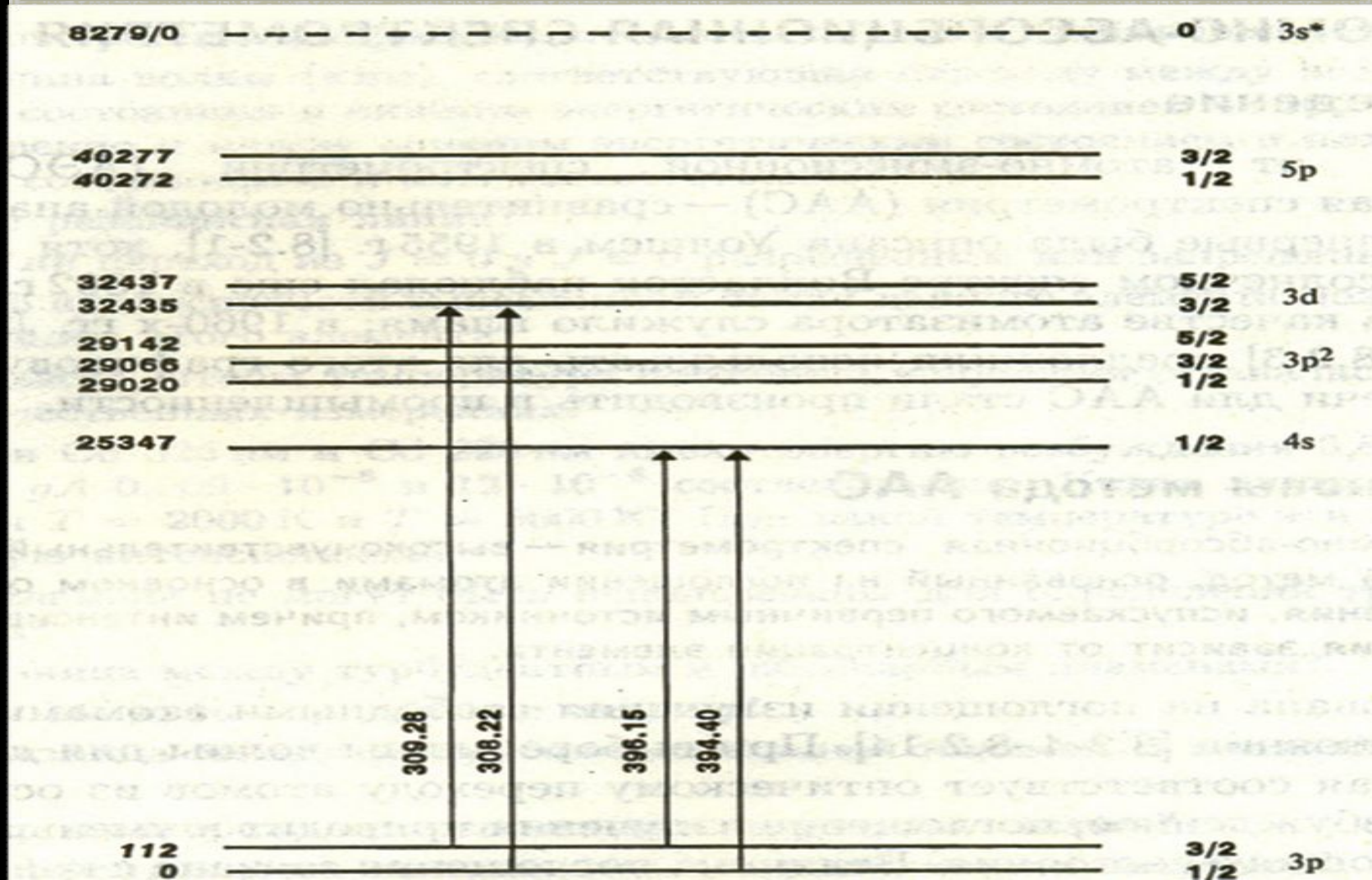
- Для *Na валентный электрон* находится на 3s - орбитали, орбитальный момент которой равен 0 и поэтому уровень *не расщеплен*. В первом возбужденном состоянии неспаренный электрон находится на p - орбитали при орбитальном квантовом числе, *равном 1*. В результате $J = 1/2$ или $3/2$. Поэтому переходы из основного состояния приводят к появлению двух линий спектра.



Спектры поглощения натрия



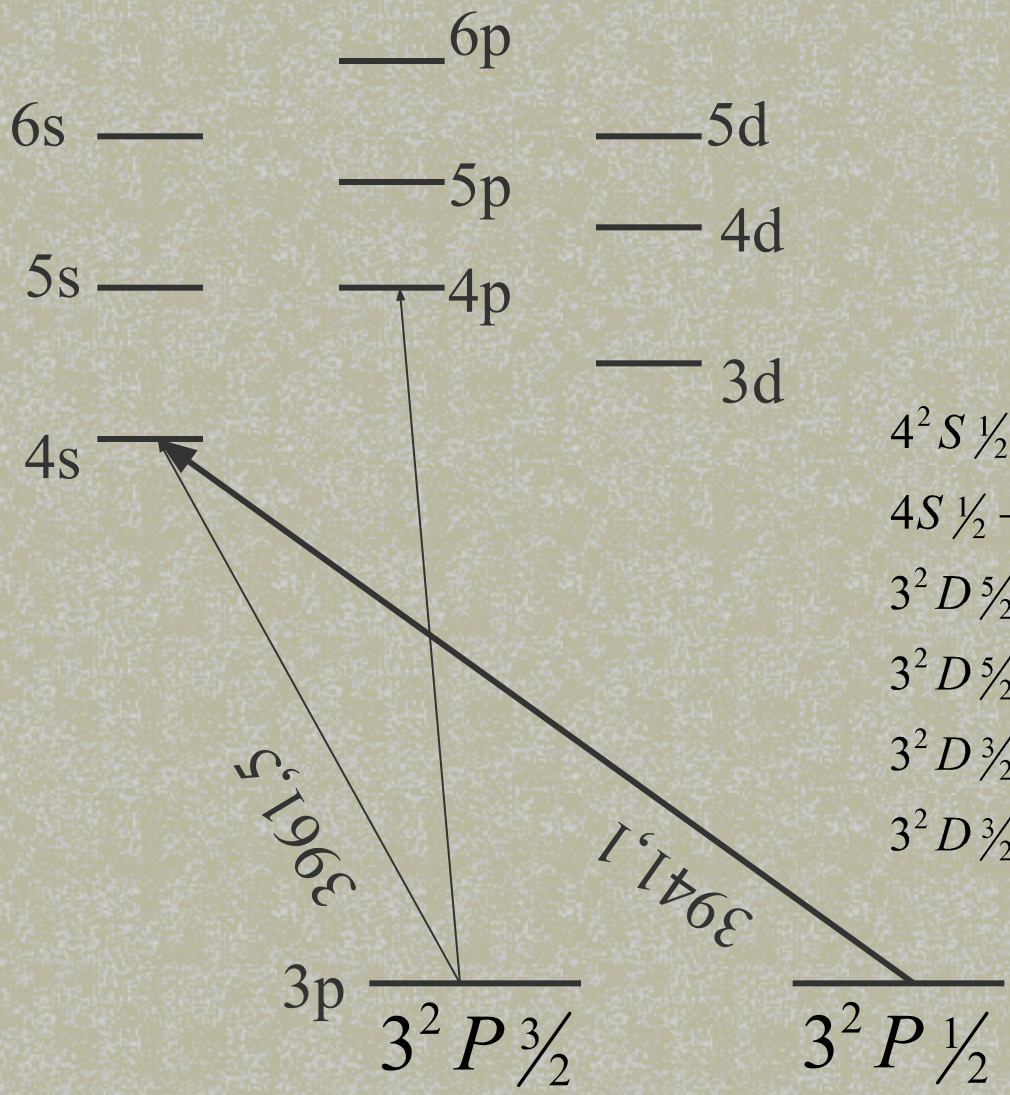
Электронные переходы в атоме алюминия





44
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

E, eV
5
4
3
2
1

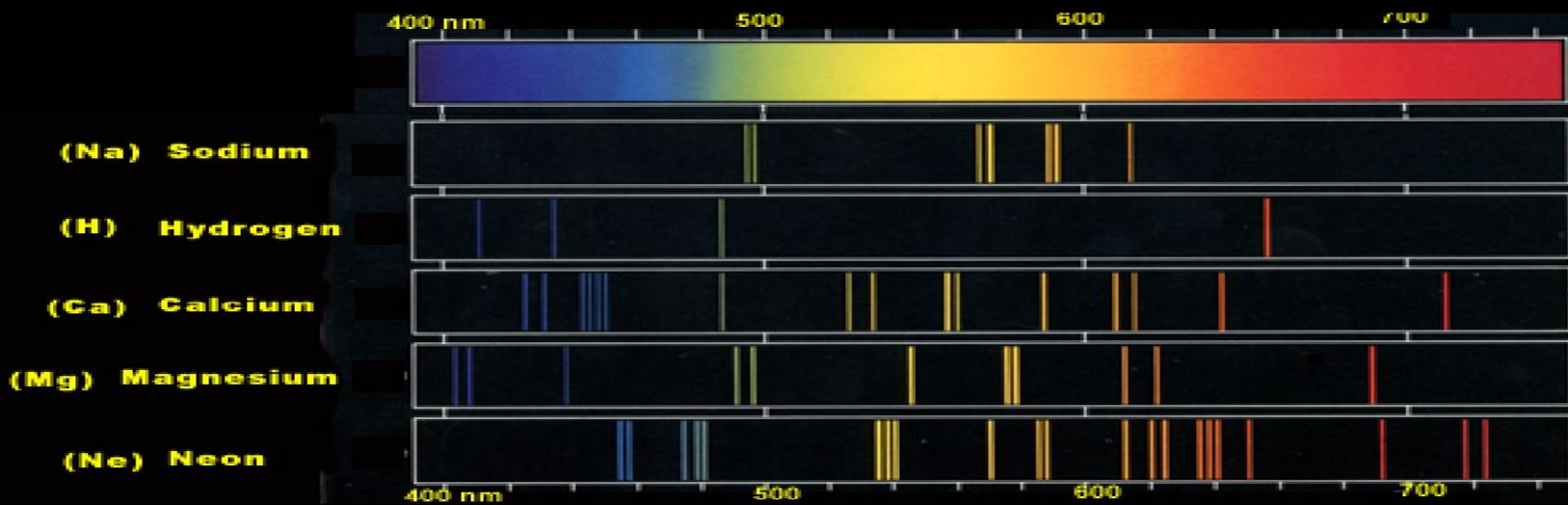


cm^{-1}
40000
20000

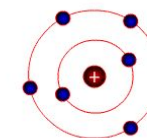
- $4^2 S_{1/2} \rightarrow 3^2 P_{3/2}$
- $4S_{1/2} \rightarrow 3^2 P_{1/2}$
- $3^2 D_{5/2} \rightarrow 3^2 P_{3/2}$
- $3^2 D_{5/2} \rightarrow 3^2 P_{1/2}$
- $3^2 D_{3/2} \rightarrow 3^2 P_{3/2}$
- $3^2 D_{3/2} \rightarrow 3^2 P_{1/2}$

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)

- Более *чувствительные в поглощении линии* в ААС лежат в коротковолновой области от наиболее интенсивных в испускании *резонансных линий* или совпадают с ними.
- Наиболее *сильные абсорбционные линии* большинства элементов располагаются в области 200,0 - 300,0 нм, что существенно упрощает ААС.

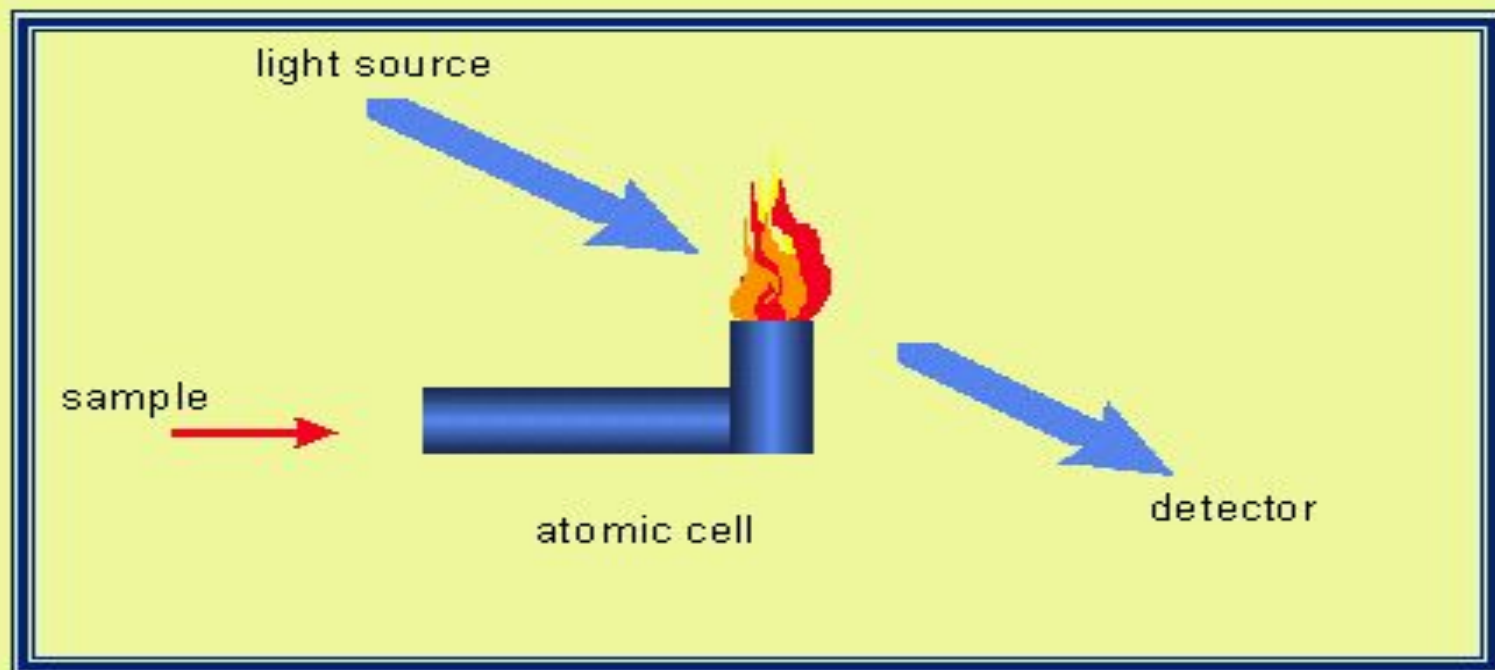


AAC

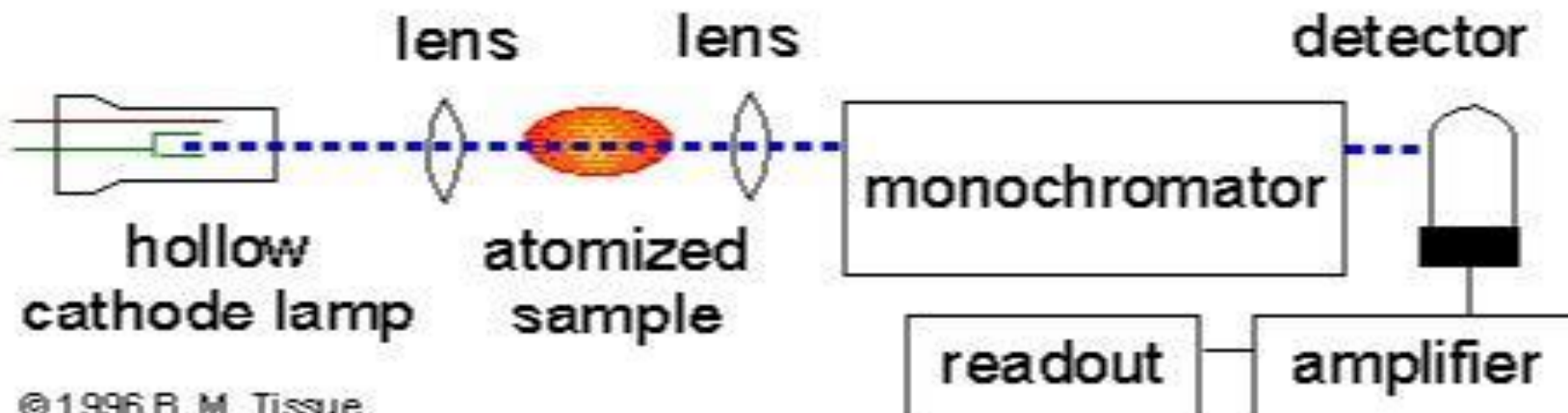
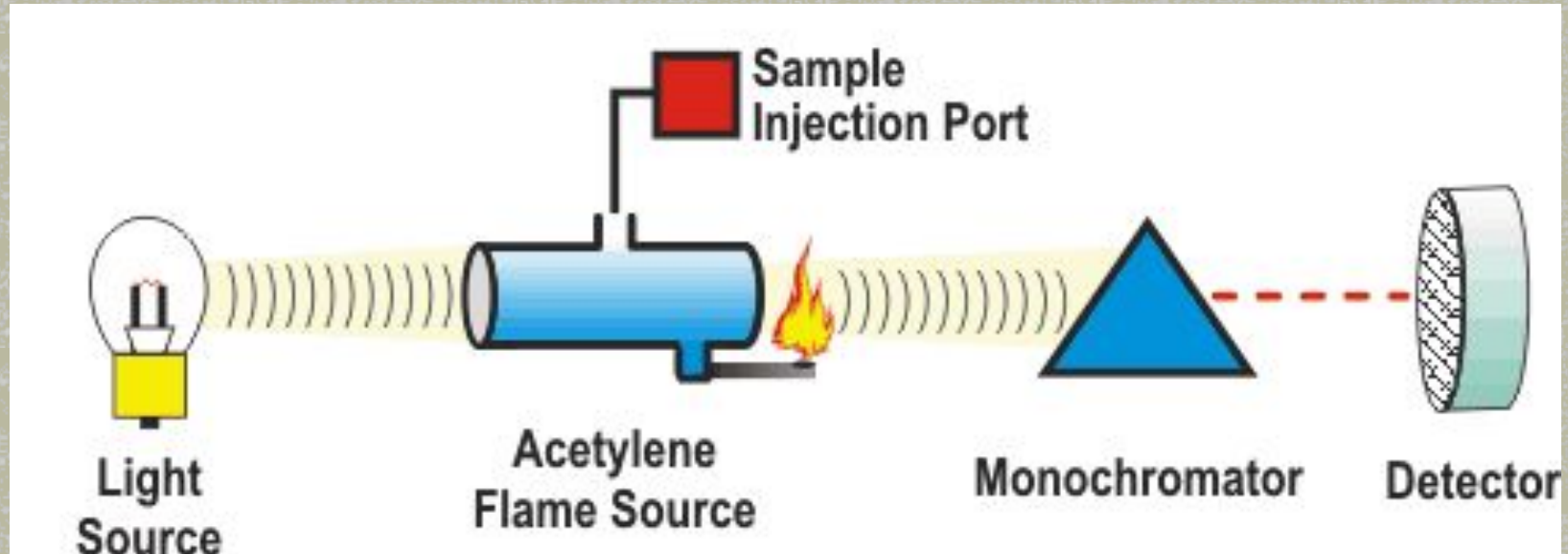
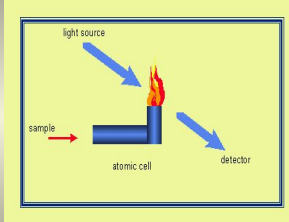


МОДЕЛЬ АТОМА УГЛЕРОДА

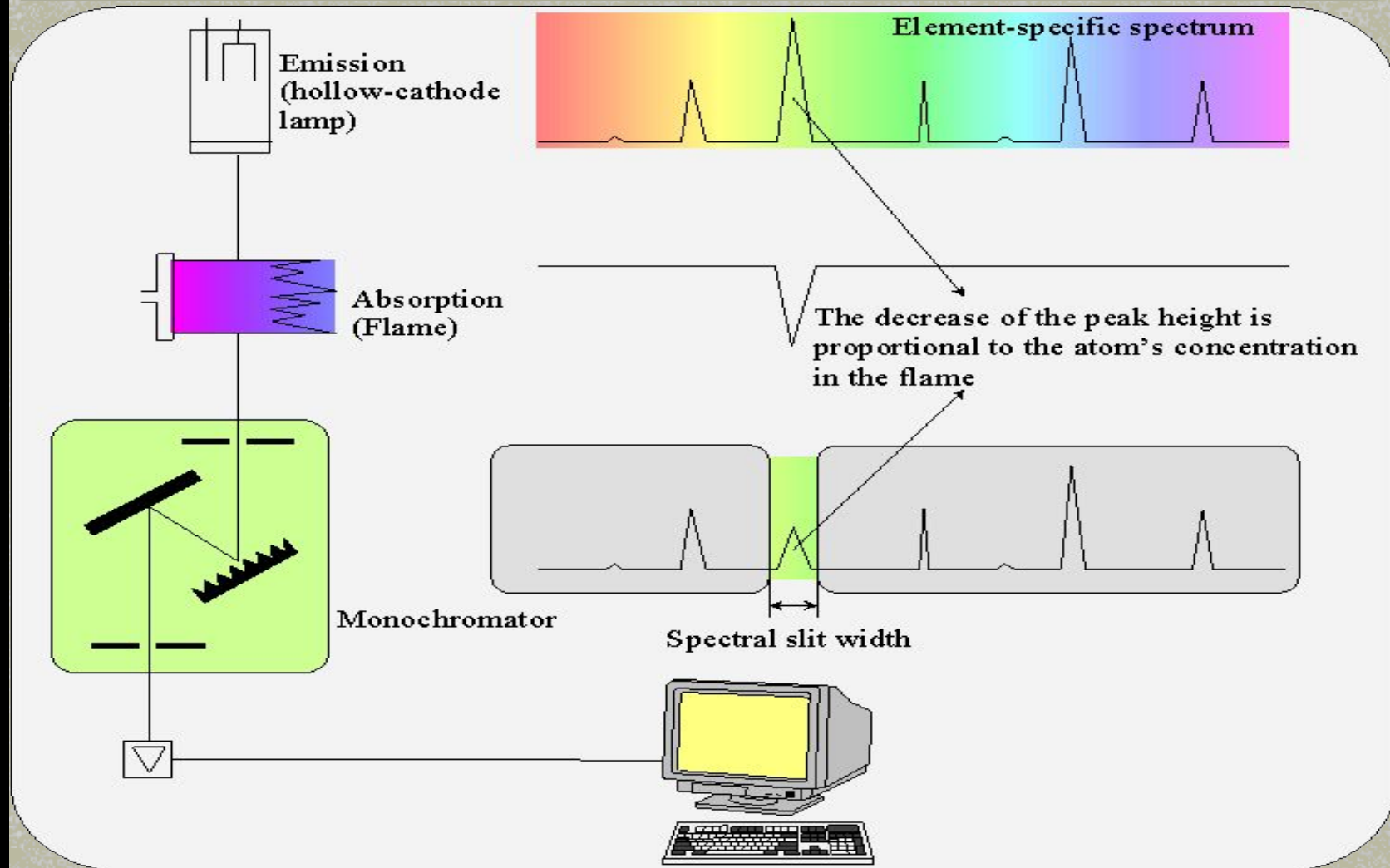
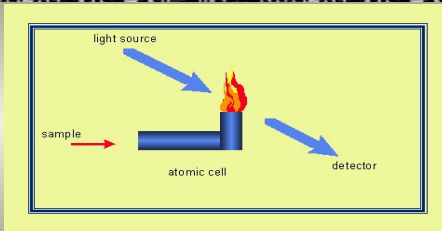
- *Итак, AAC* основана на *поглощении излучения* оптического диапазона невозбужденными свободными атомами



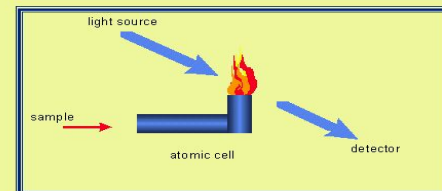
AAC



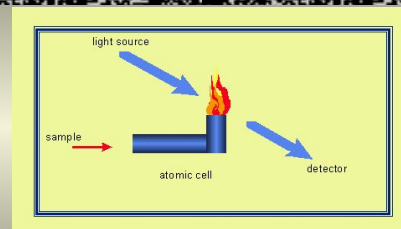
AAC



AAC



Атомизаторы в ААС



- **В ААС** в отличие **от АЭС**, роль атомизатора состоит только в переводе пробы в атомарное состояние. Поэтому рабочий диапазон температур (около 800 - 3000 °С) в **ААС** в целом существенно ниже, чем в **АЭС**.
- Простейшим способом перевода растворенной пробы в атомарное состояние является использование **пламени**. Раствор пробы распыляют в пламя в виде мелких капель. Продольная длина пламени составляет 5 - 10 см.
- **Горючая смесь** для поддержания пламени состоит из горючего газа и газа окислителя. Наиболее распространенные комбинации газов в **ААС** приведены в таблице.

Составы газовых смесей для пламенной ААС (ПААС)

- Для определения большинства элементов достаточно температур, даваемых смесью *ацетилен - воздух*. Недостаток *ацетилен - воздушного* пламени — значительное собственное поглощение при $\lambda < 230$ нм.
- Для трудно *атомизируемых* или *малолетучих* элементов (Be, Ca, Sr, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, PЗЭ) необходимо применять более высокотемпературные пламена, например, *закись азота - ацетилен* (3100 К).

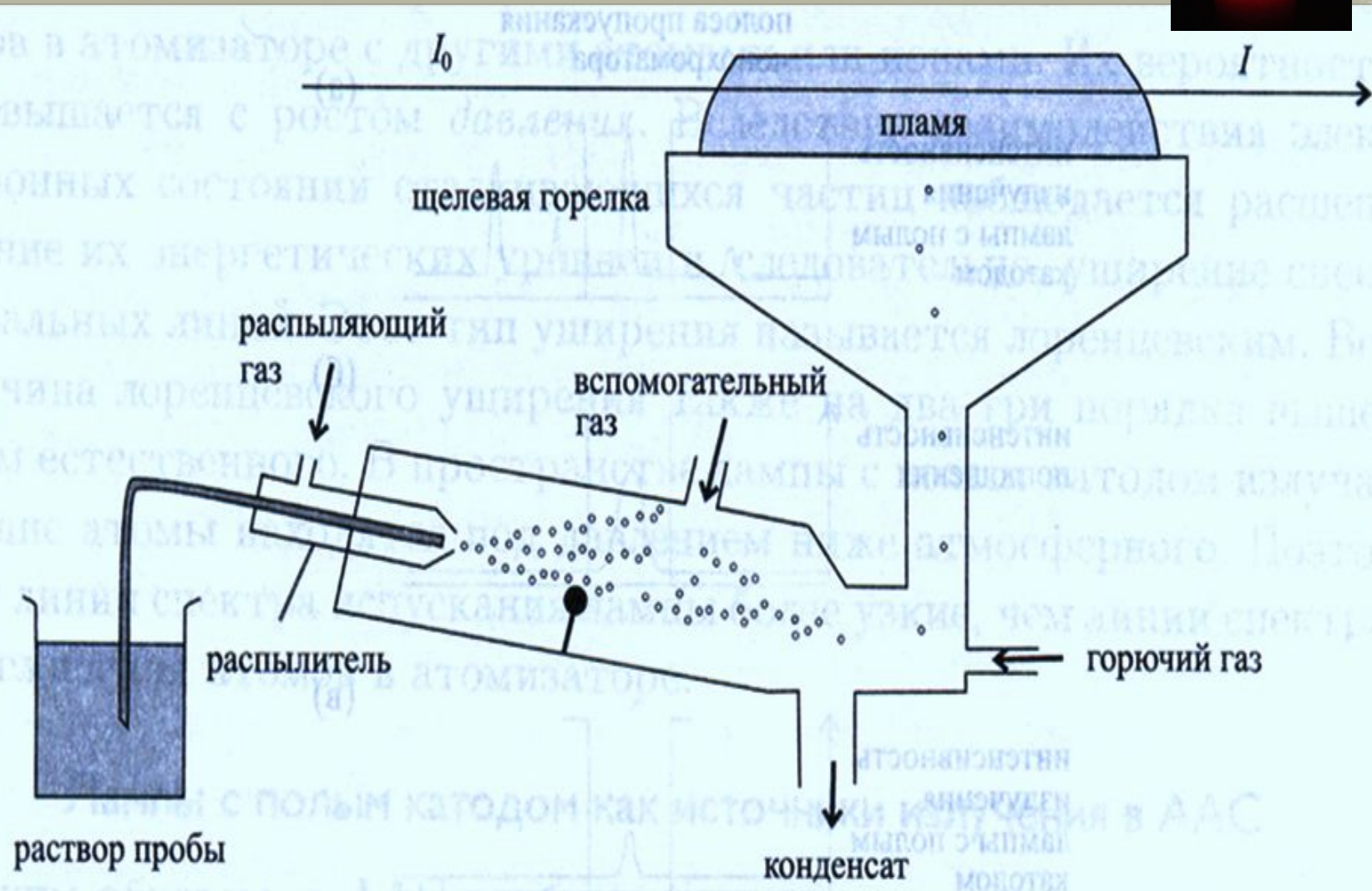
Газовая смесь (горючий газ — окислитель)	Температура, К	Определяемые элементы
ацетилен-воздух	до 2500	большинство
ацетилен-закись азота	до 3100	B, Al, Si, Be, элементы 3–5 побочных подгрупп
водород-воздух	до 2300	As, Se
метан-воздух	до 2000	щелочные металлы

Составы газовых смесей для ПААС

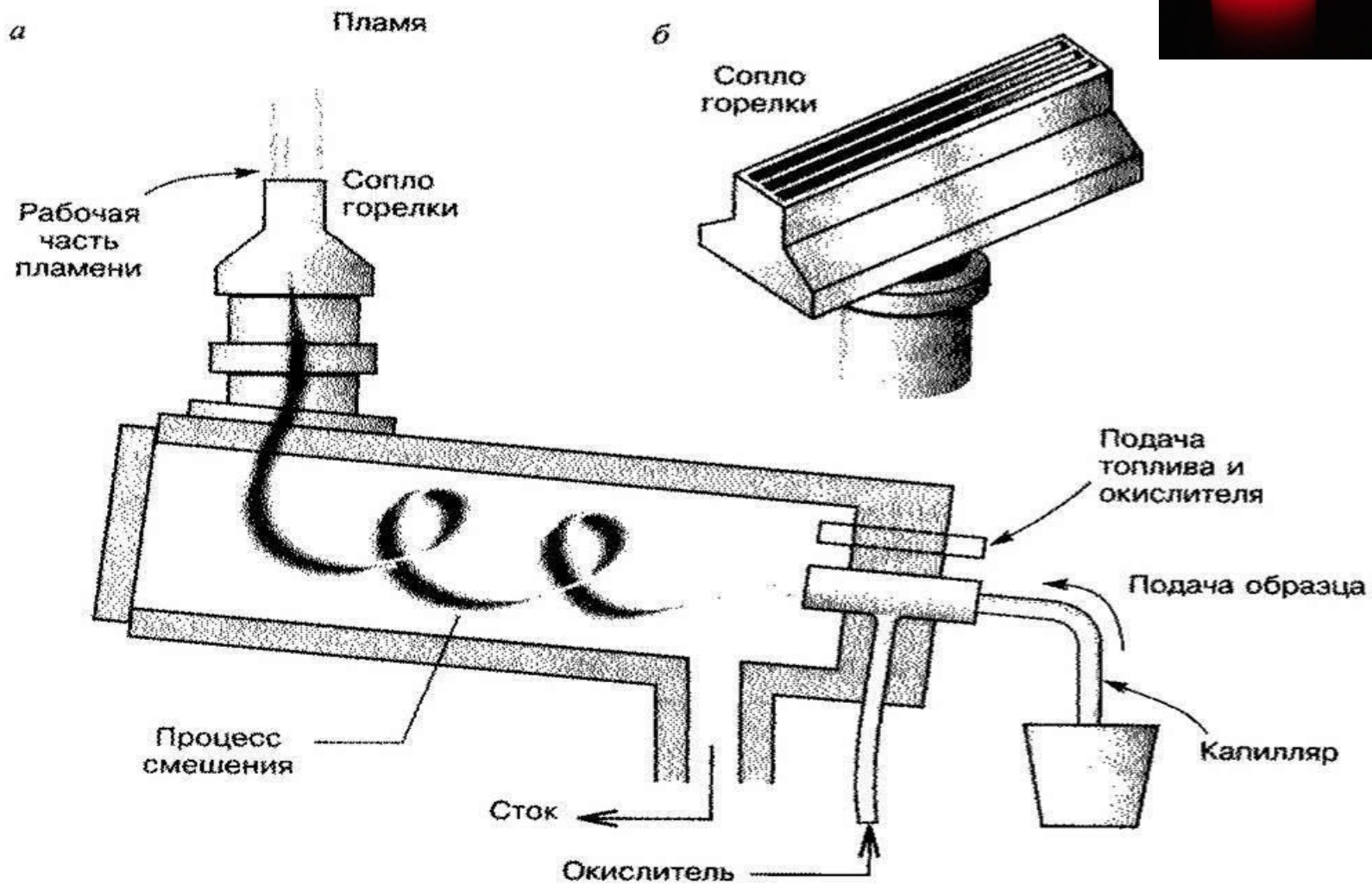
Горючий газ	Окислитель	Температура пламени, °С	Скорость горения, см · с ⁻¹	Характер пламени	Применение в аналитике
Метан	Воздух	1 800	55	Ламинарный	Определение щелочных металлов
Ацетилен	Воздух	2 300	260	Ламинарный	Поглощающая ячейка для атомно-абсорбционной спектроскопии
Водород	Кислород	2 600	3 700	Турбулентный	Ранее – для определения тяжелых металлов
Ацетилен	Закись азота (веселящий газ)	2 800	120	Ламинарный	Поглощающая ячейка для атомно-абсорбционной спектроскопии



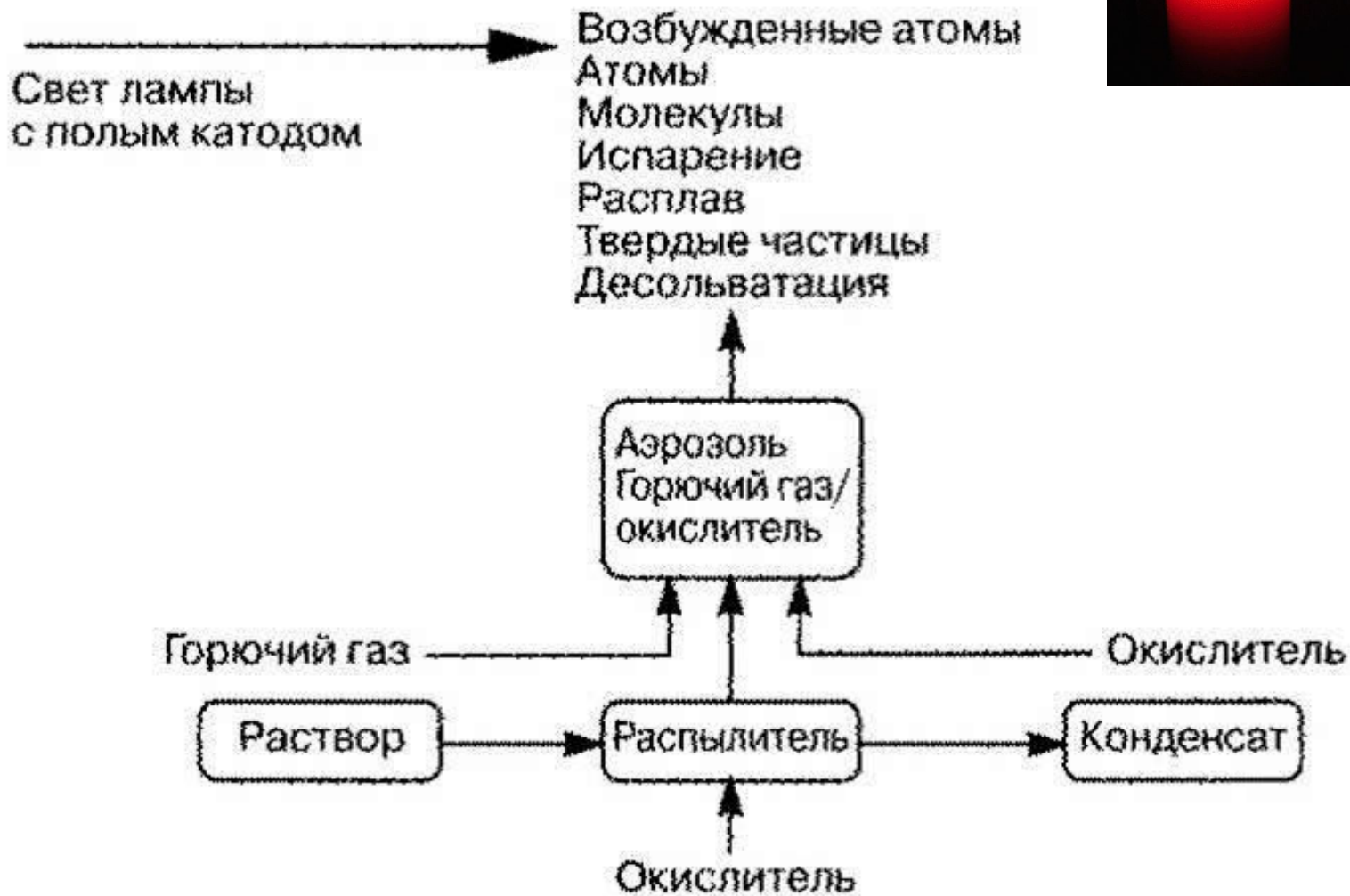
Атомизаторы в ААС



Атомизаторы в ААС



Атомизация в пламени



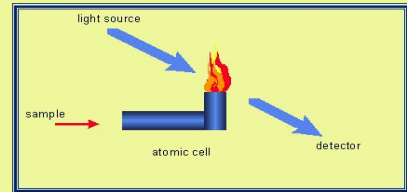
Пределы обнаружения элементов пламенной ААС и АЭС

Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, млн ⁻¹	
		ААС ^а	ПЭС ^б
Ag	328,1	0,001 (в)	0,01
Al	309,3	0,1 (N)	0,08
	396,2		
Au	242,8	0,03 (N)	3
	267,7		
Ca	422,7	0,003 (в)	0,0003
Cu	324,8	0,006 (в)	0,01
Eu	459,4	0,06 (N)	0,0008
Hg	253,6	0,8 (в)	15
K	766,5	0,004 (в)	0,00008
Mg	285,2	0,004 (в)	0,1
Na	589,0	0,001 (в)	0,0008
Tl	276,8	0,03 (в)	0,03
	535,0		
Zn	213,9	0,001 (в)	15

^а В качестве топлива взят ацетилен. Буква в скобках обозначает окислитель: в — воздух, N — N₂O.

^б N₂O-ацетиленовое пламя.

Атомизаторы в ААС



- The *following atomization techniques* are nowadays used in AAS:
- Flame technique
- Graphite furnace technique
- Hydride and Cold Vapor techniques
- HydrEA technique (combination of Hydride and Graphite furnace technique)

Flame



tec



Graphite furnace



Hydride



Электротермический способ атомизации (ЭТА)

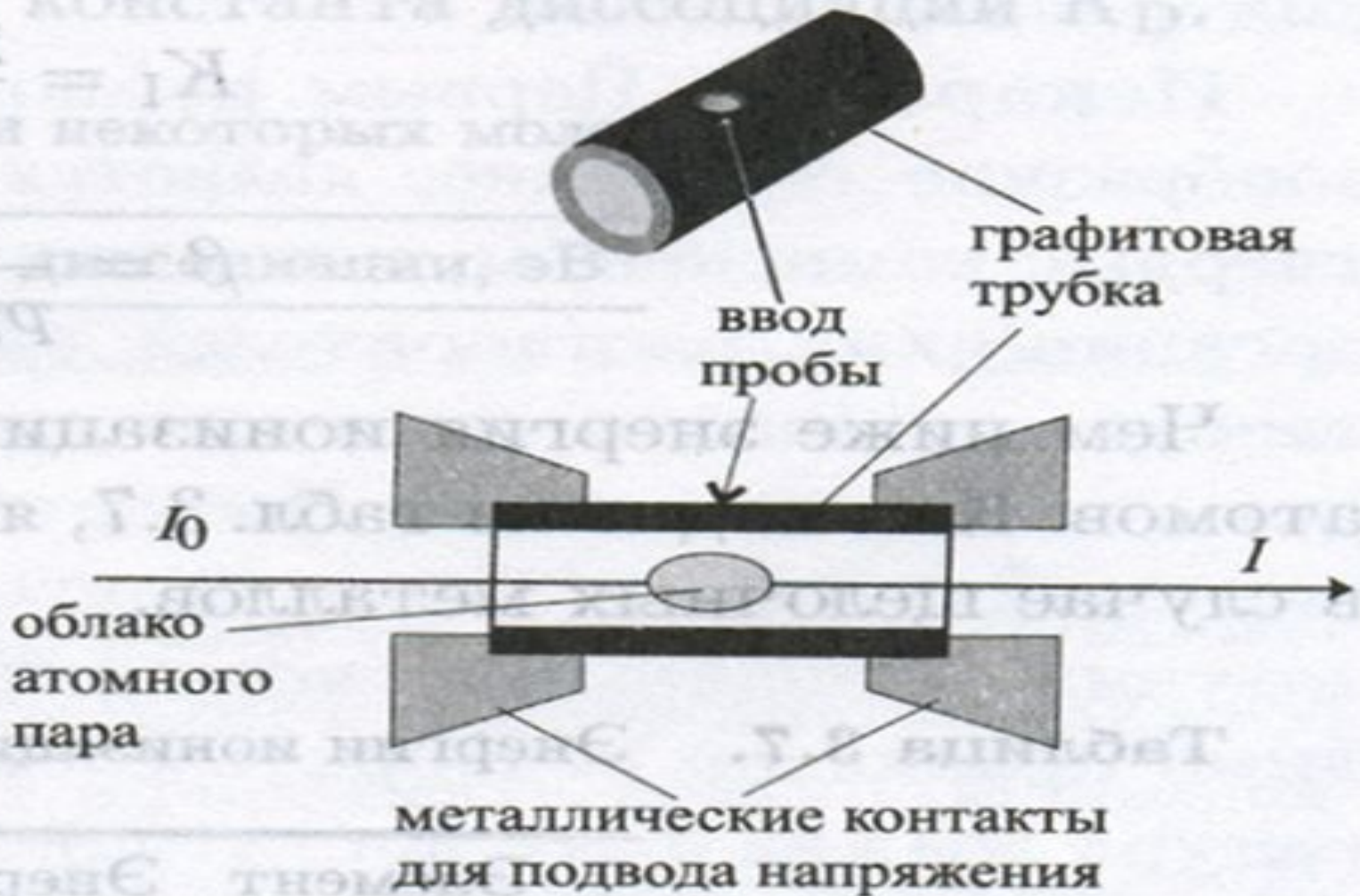
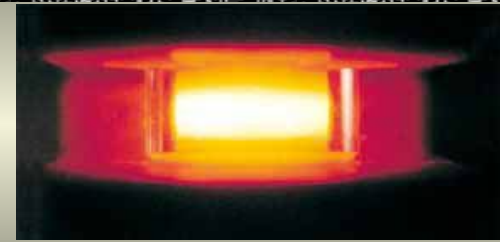
- *ЭТА* состоит в использовании *графитовых трубок*, нагреваемых электрическим током. Способ изобретен *Б. Львовым* и в дальнейшем неоднократно совершенствовался.
- *Львов Борис Владимирович*, заведующий кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета; родился 9 июля 1931 г., доктор физико-математических наук, профессор; академик РАЕН (1991); почетный доктор Университета Стратклайд; награжден золотой медалью международного журнала "Talanta".

Электротермический способ атомизации (ЭТА)

- *Раствор пробы* (порядка 10 мкл) вводят в кювету и нагревают ее по специальной температурной программе, подводя напряжение через металлические контакты.
- Путем *программируемого повышения температуры* до 105 - 110 °С раствор пробы сначала высушивают в защитной атмосфере инертного газа (например, аргона). Затем *пробу озоляют*, поднимая температуру до 500 -700 °С.



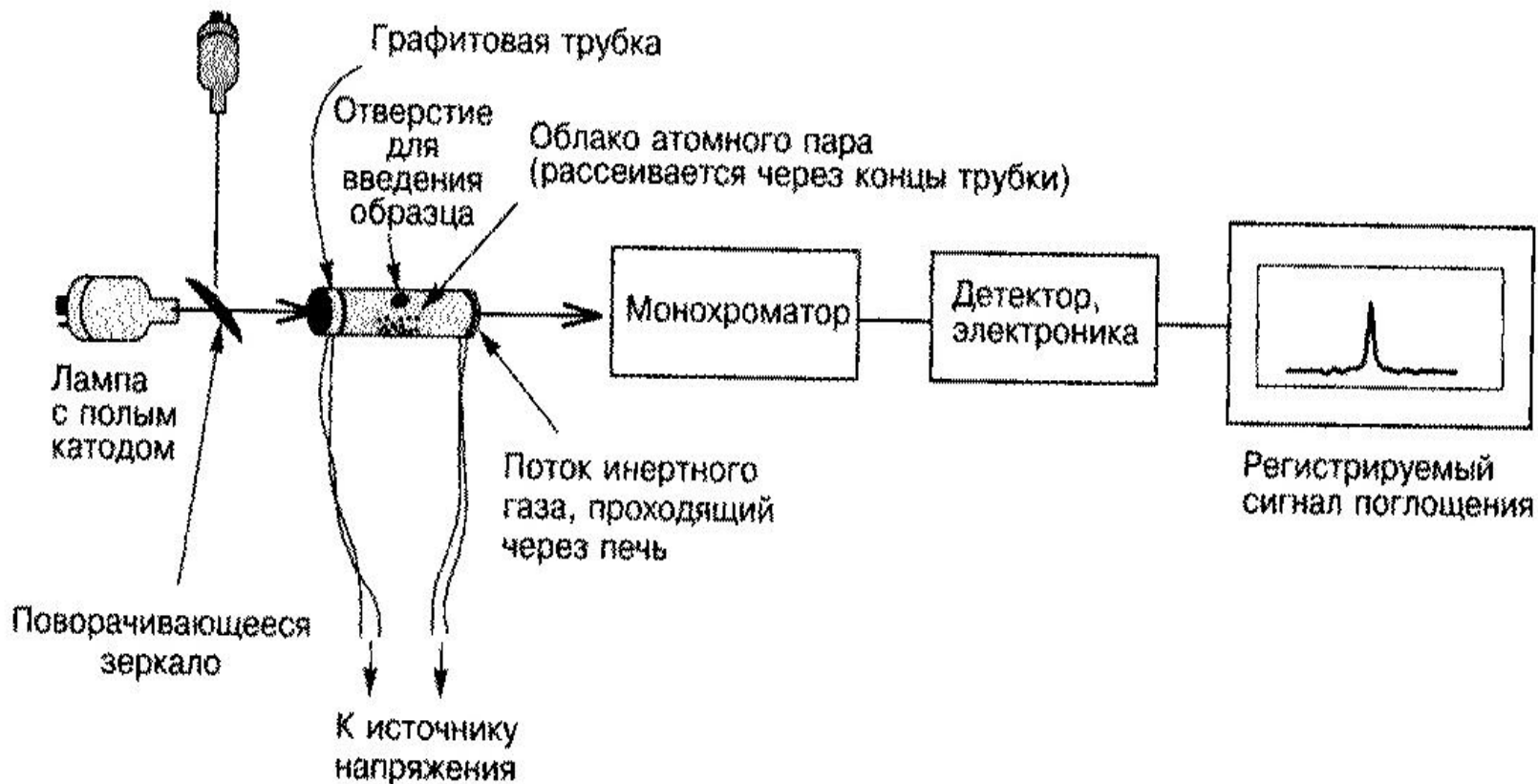
ЭТА



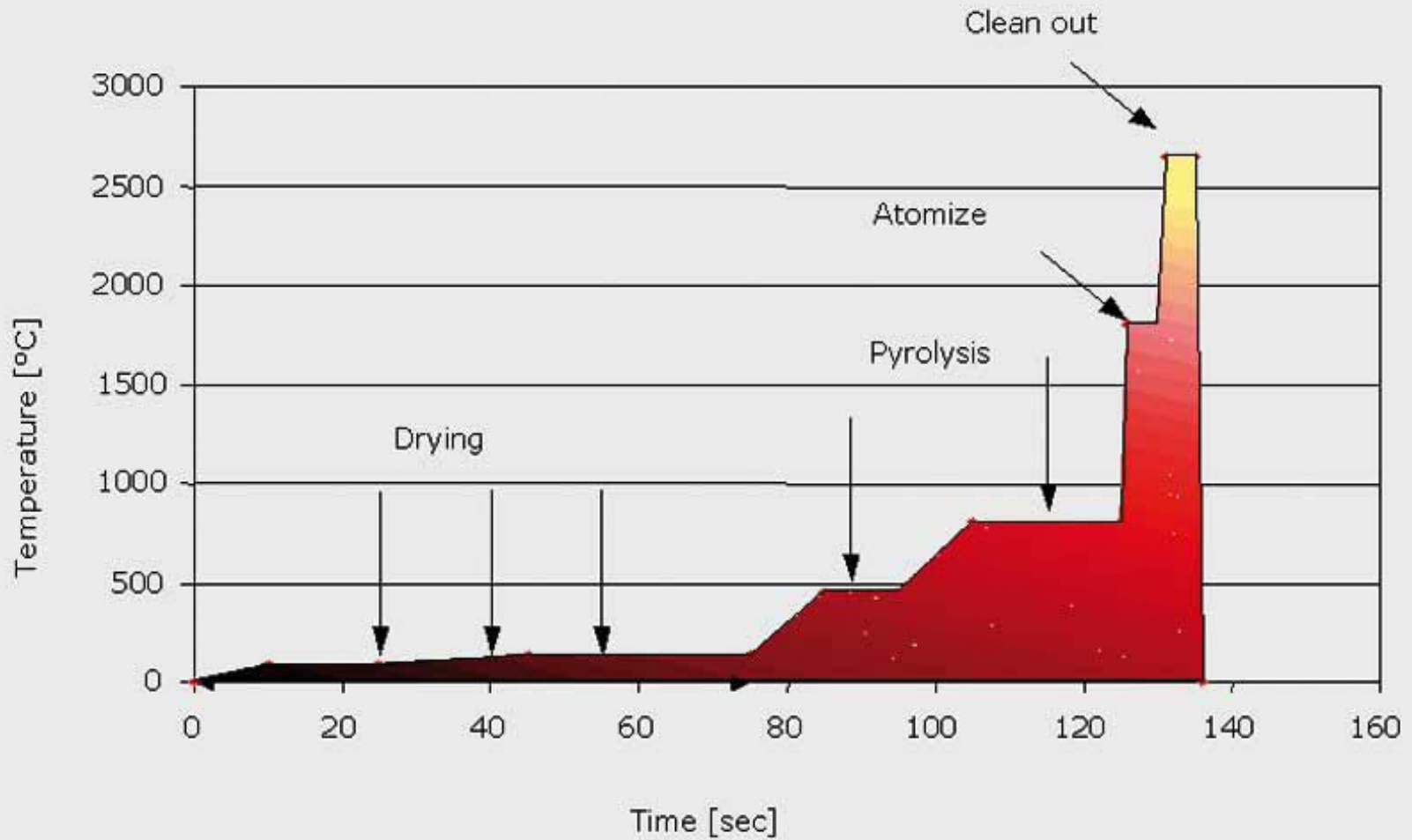
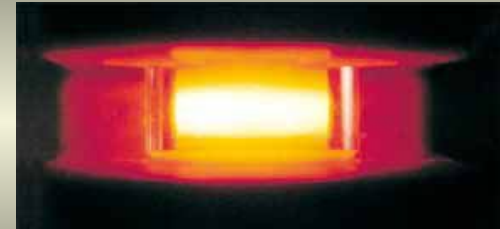
ЭТА



Дейтериевая лампа
для коррекции
фонового поглощения



ЭТА



ЭТА



- В *процессе озоления* удаляются летучие компоненты матрицы - соединения ртути, органические вещества, некоторые галогениды.
- При этом также протекает ряд *реакций разложения* – дегидратация кристаллогидратов, гидроксидов, нитратов. Кроме того, многие компоненты пробы под действием графита *восстанавливаются*: сульфаты до сульфидов, некоторые ионы металлов до свободных металлов. При этом также могут образовываться и нежелательные *побочные продукты*: термически устойчивые карбиды или малолетучие оксиды, например, бора или фосфора.
- На следующем этапе *температуру повышают* до 2000 -3000 К. При этом происходят процессы *диссоциации*, *восстановления* и *ионизации*, аналогично процессам в пламени.

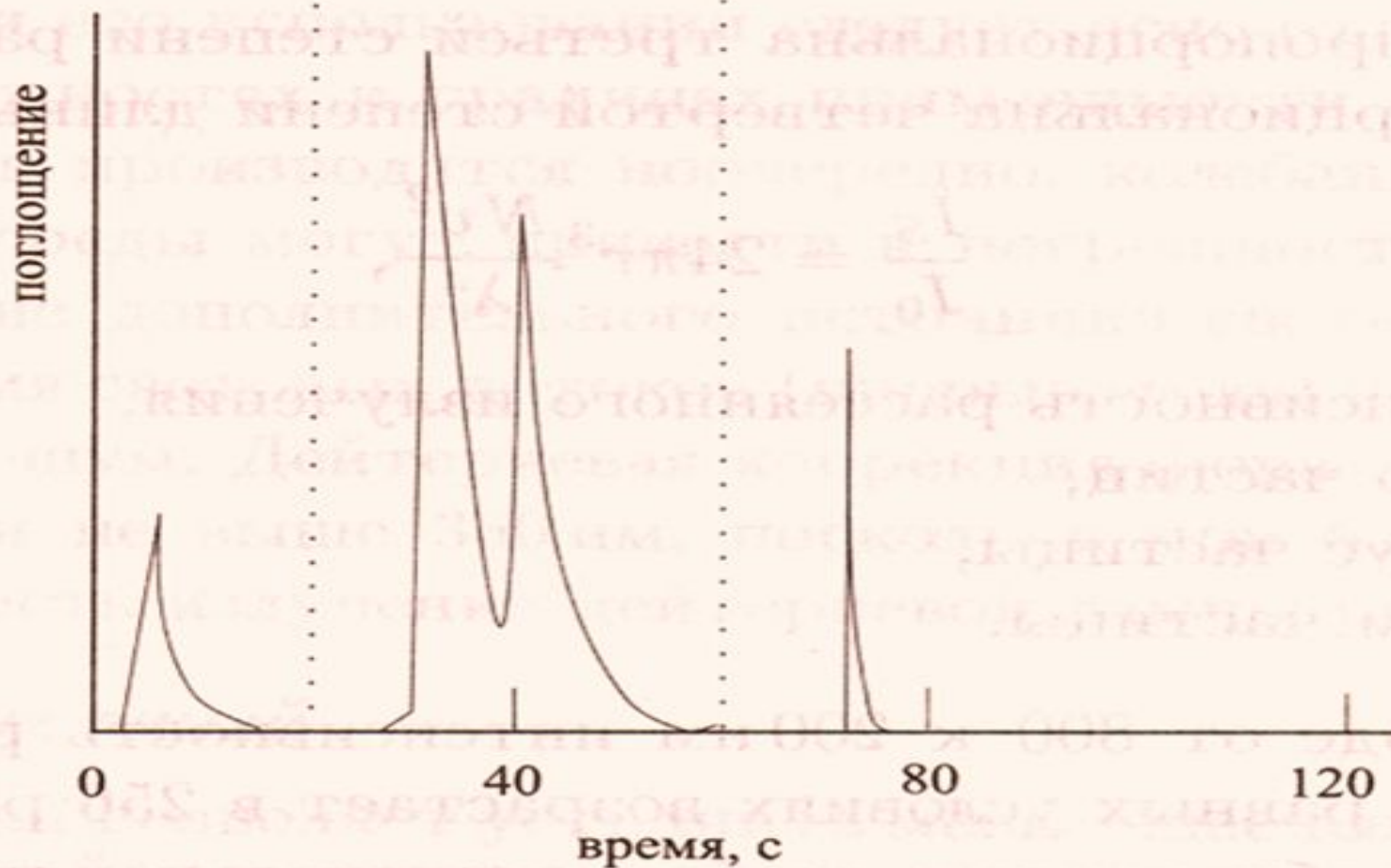
Изменение а.с. в ЭТА



высушивание

озоление

атомизация



ЭТА




- **Значительное повышение чувствительности:** 100 % пробы находится в атомизаторе (в **пламенном варианте** не более 10 %); **время пребывания** пробы значительно выше.
- Резко сокращается объем пробы (**5 - 10 мкл ЭТА** и **мл ПЛА**).
- **Восстановительные свойства графита** облегчают диссоциацию устойчивых оксидов многих элементов.
- Селективность: **ЭТА** позволяет непосредственно в ходе анализа удалить из пробы часть компонентов матрицы.
- Возможность **анализа твердых образцов:** минералов, биологических тканей и т.д.

Преимущества ЭТА



- Возможность *проведения измерений* в вакуумной УФ - области (< 186 нм), в которой находятся интенсивные линии поглощения ряда неметаллов (P, As).
- При *ПЛА интенсивно поглощает* атмосферный кислород.
- К *недостаткам* следует отнести дополнительные материальные затраты: графитовые кюветы из сверхчистого материала, специальные программируемые нагревательные устройства, использование инертного газа.
- Кроме того, следует учитывать *возможность образования* в ходе анализа труднолетучих карбидов металлов. Чтобы избежать этого, используют графитовые печи с платформами.



ААС - методы на основе гидридных соединений и холодных паров ртути

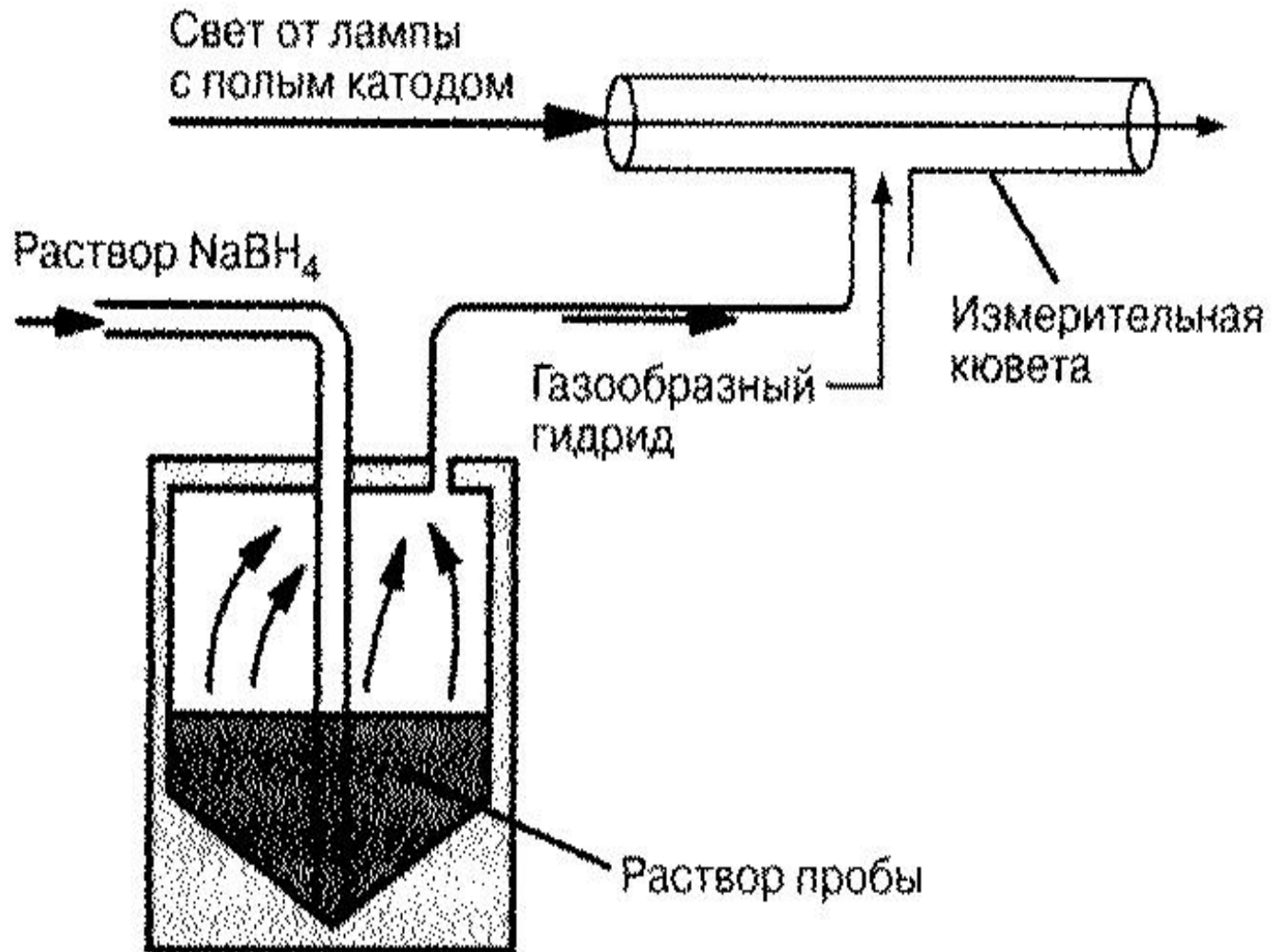
- В основу так называемого *гидридного метода* положен факт, что некоторые элементы IV - VI главной группы (As, Se, Sb, Tl, Bi, Sn) образуют летучие гидриды при их восстановлении боргидридом натрия NaBH_4 .
- *Определяемый элемент* перед переводом его в атомизатор отделяется в форме газообразного гидрида от примесей.
- Ртуть определяют *методом холодного пара*. Ртуть при комнатной температуре пребывает в атомарной форме, ее остается лишь перенести потоком газа в поглощающую кювету.

ААС - методы на основе гидридных соединений и холодных паров ртути

- *Ртуть* - единственный металл, показывающий значительное давление пара уже при комнатной температуре. Благодаря этому, достигаются *пределы обнаружения* порядка 0,1 мкг/л. Учитывая высокую токсичность ртути, определять ее приходится практически во всех сферах жизни.



Схема системы на основе гидридных соединений и холодных паров ртути



Характеристика разных способов атомизации в ААС

С пламенем



- высокая точность
- высокая скорость
- предел обнаружения в области миллионных долей

С графитовой трубчатой печью



- предел обнаружения от миллиардных до триллионных долей
- работа с микропробами
- возможность дозирования твердых образцов

С гидридами и холодными парами



- наилучшие пределы обнаружения для Hg, As, Bi, Sb, Se, Sn, Te
- относительное отсутствие интерференций

ААС – спектрометр с гидридной приставкой



ААС – спектрометр для определения ртути РА - 915

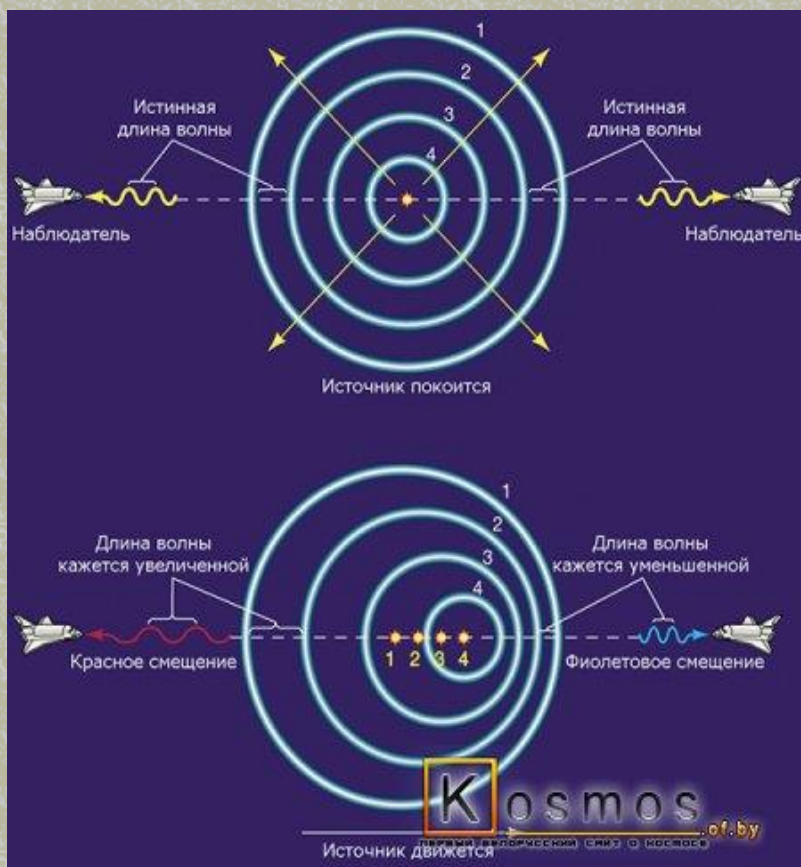


Источники излучения в ААС

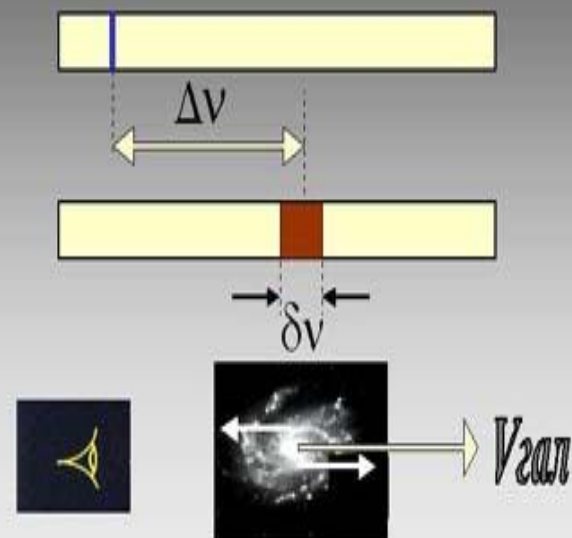


- В **ААС** принципиально новым моментом по сравнению с **АЭС** является наличие в приборе **источников внешнего излучения**. Главное требование к ним – **высокая степень монохроматичности излучения**, обусловленная узкополостной структурой атомных спектров поглощения (ширина порядка $10^{-3} - 10^{-2}$ нм).
- В величину $\Delta\nu$ ($\Delta\lambda$) спектральных линий вносят вклад, главным образом, три составляющие – **естественная ширина** ($\Delta\lambda \approx 10^{-5}$ нм) и уширения, обусловленные эффектами **Лоренца и Доплера**.

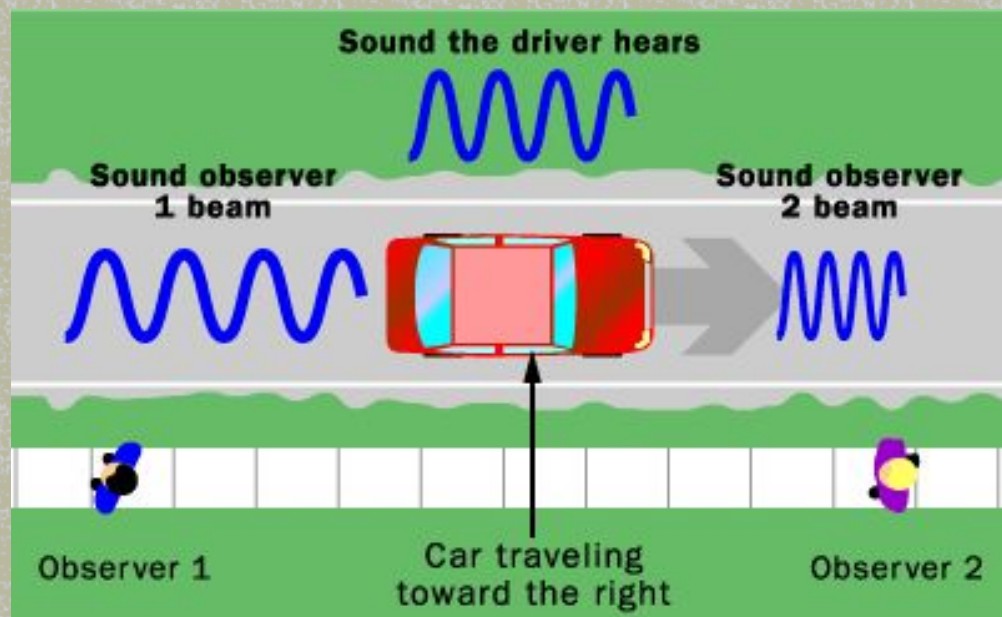
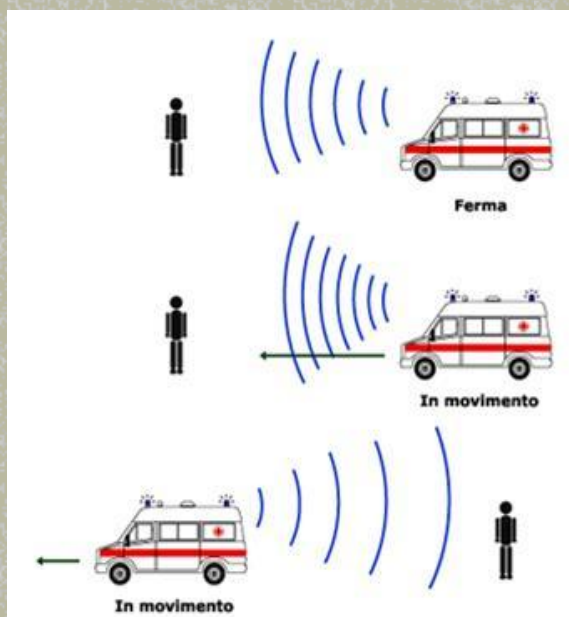
Уширение, обусловленное эффектом Допплера



Смещение и уширение линий в спектрах галактик



Уширение, обусловленное эффектом Допплера



Уширение, обусловленное эффектом Допплера

- *Эффект Доплера* легко наблюдать на практике, когда мимо наблюдателя проезжает машина *с включённой сиреной*.
- Когда машина не движется относительно наблюдателя, тогда он слышит именно *тот тон, который издаёт сирена*.
- Но если машина будет приближаться к наблюдателю, то *частота звуковых волн увеличится* (а длина уменьшится), и наблюдатель услышит *более высокий тон*, чем на самом деле издаёт сирена.

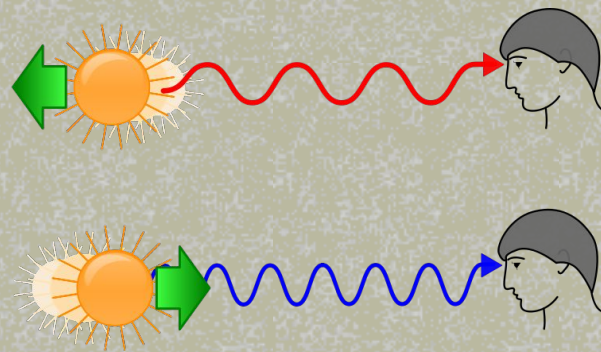


Уширение, обусловленное эффектом Допплера

- А когда машина проедет дальше и будет уже отдаляться, а не приближаться, то *наблюдатель услышит более низкий тон*, вследствие меньшей частоты (и, соответственно, большей длины) звуковых волн.

- Эффект был впервые описан Кристианом Доплером в 1842 году.

Кристиан Доплер (нем. Christian Doppler; 29 ноября 1803, Зальцбург — 17 марта 1853, Венеция) — австрийский физик.





Уширение, обусловленное эффектом Допплера

- *Тепловое движение атомов* носит хаотический характер, поэтому у части атомов возникает составляющая скорости, направленная к наблюдателю, а у другой части составляющая имеет противоположное направление.
- В результате *спектральная линия*, являющаяся суперпозицией линий, испускаемых многими атомами, *расширяется вследствие эффекта Допплера*.
- Чтобы оценить *доплеровское уширение*, нужно знать среднюю скорость атомов газа v , выделить среднюю скорость в направлении наблюдения и подставить ее в выражение для доплеровского сдвига.

Уширение, обусловленное эффектом Допплера

$$\Delta\lambda_D = 7,2 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{T/A}$$

- Уширение спектральных линий, обусловленное эффектом Допплера ($\Delta\lambda_D$), значительно превышает естественную ширину и зависит от *температуры атомного пара (T)*, а также *массы атома определяемого элемента (A)*.
- Например, для линии натрия ($A_{\text{Na}} = 23$) с длиной волны 589,0 нм при температуре $T = 2000$ °К *доплеровская ширина равна $3.95 \cdot 10^{-3}$ нм*, т. е. больше естественной ширины на два порядка.



Уширение, обусловленное эффектом Лорентца

- *Реальные источники излучения* представляют собой совокупность большого числа атомов (молекул), взаимодействующих с окружающей средой и друг другом. Это приводит к дополнительному уширению спектральных линий.
- Итак, уширение спектральных линий, причиной которых является столкновения атомов, *называется ударным (Лорентцевским уширением)*.
- *Ударное уширение спектральных линий* зависит от давления, температуры атомного пара, а также диаметра и массы атома определяемого элемента.

Уширение, обусловленное эффектом Лорентца

■
$$\Delta\nu_L = 2,602 \cdot 10^{23} \cdot \sigma^2 \cdot P \sqrt{\frac{2}{\pi RT} \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{M} \right)},$$
 где

σ – сечение уширяющего столкновения; P, M – давление и молекулярная масса плазмообразующего газа; A – атомная масса излучающего атома; T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

■ Для линии натрия ($AЭ = 23$) с длиной волны $589,0$ нм при температуре $T = 2000$ °К *лорентцевская ширина имеет величину порядка $4 \cdot 10^{-3}$ нм*, т. е. больше естественной ширины на два порядка и близка к доплеровскому уширению.

Источники излучения в ААС



- В настоящее время в **ААС** в качестве источников излучения наибольшее распространение получили разрядные лампы – **лампы с полым катодом (ЛПК)** и **безэлектродные разрядные лампы**. Они являются источниками линейчатых спектров.



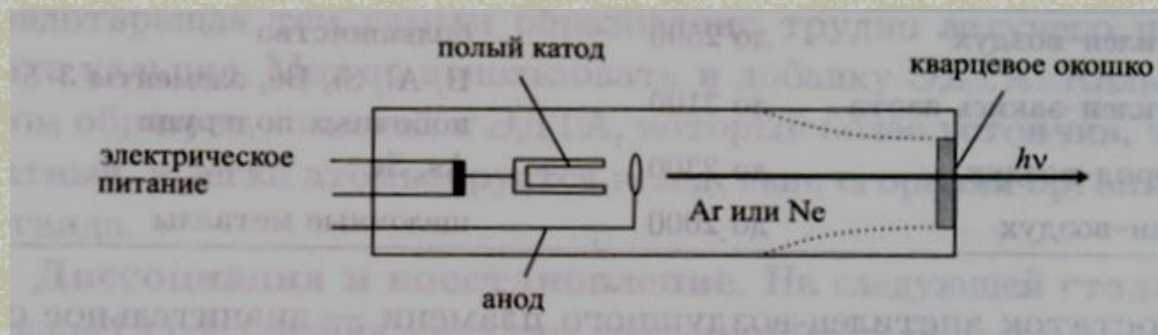
Лампы с полым катодом (ЛПК) в ААС



- **ЛПК** представляют собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом под низким давлением, внутри которого находятся два электрода – катод и анод.
- При подаче напряжения на электроды от 100 до 400 В возникает **тлеющий разряд** с образованием положительных ионов газа - наполнителя. Последние бомбардируют катод, выбивая атомы металла в газовую фазу. Там эти атомы возбуждаются и испускают **излучение**, характерное для свободных атомов соответствующего элемента.



ЛПК в ААС



ЛПК в ААС

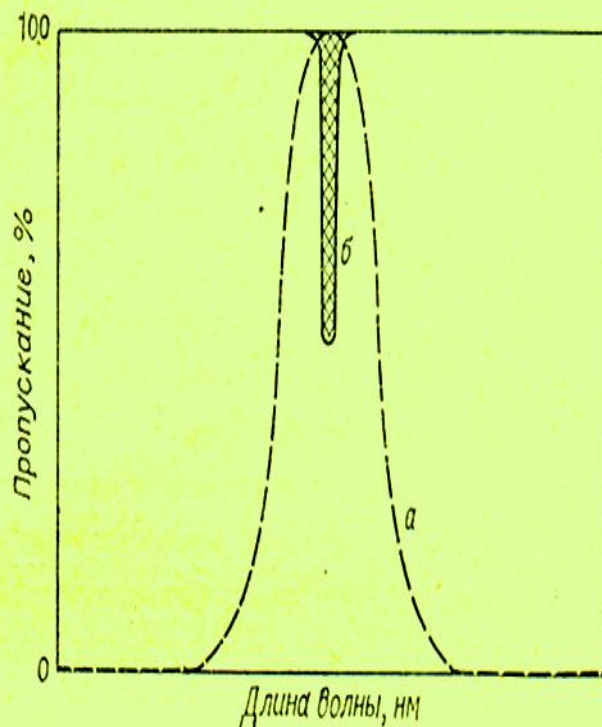


Рис. 5-4. Сравнение излучения источника непрерывного спектра и поглощения атомного пара. Кривая *a* представляет собой полосу длин волн, прошедших через монохроматор; кривая *б*, которая во много раз уже кривой *a*, — поглощение атомами в пламени (Unicam Instruments, Ltd.).

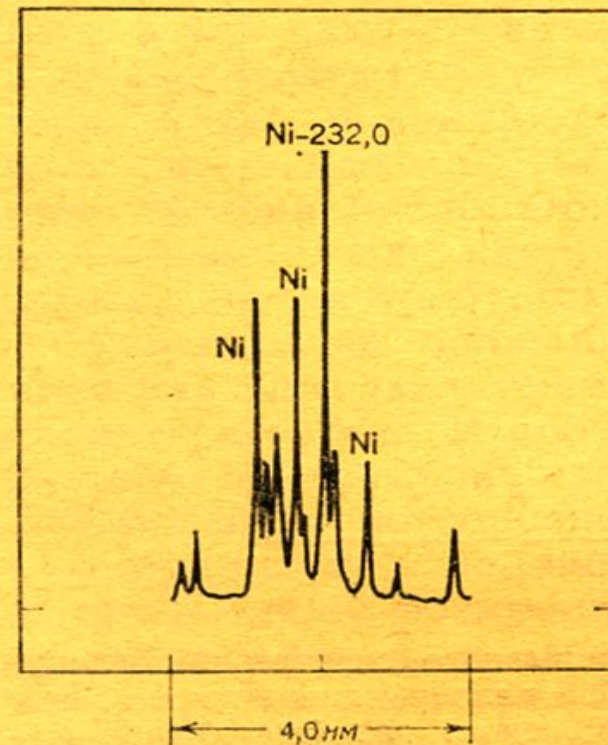


Рис. 5-6. Испускание лампы с полым катодом, изготовленным из никеля. Атомы никеля в пламени в заметной степени поглощают лишь излучение при 232,0 нм (Westinghouse Electric Corporation).

ЛПК в ААС

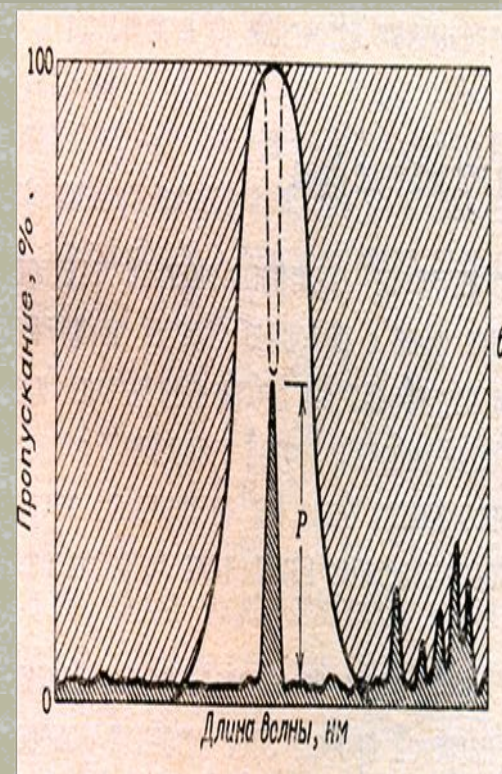
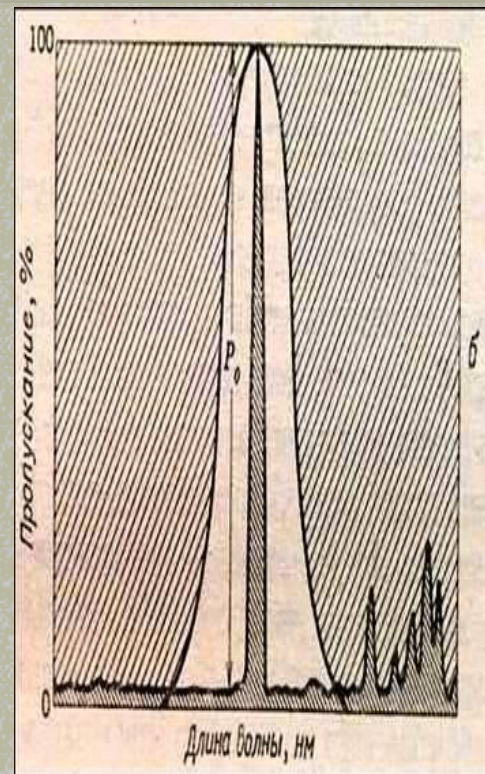
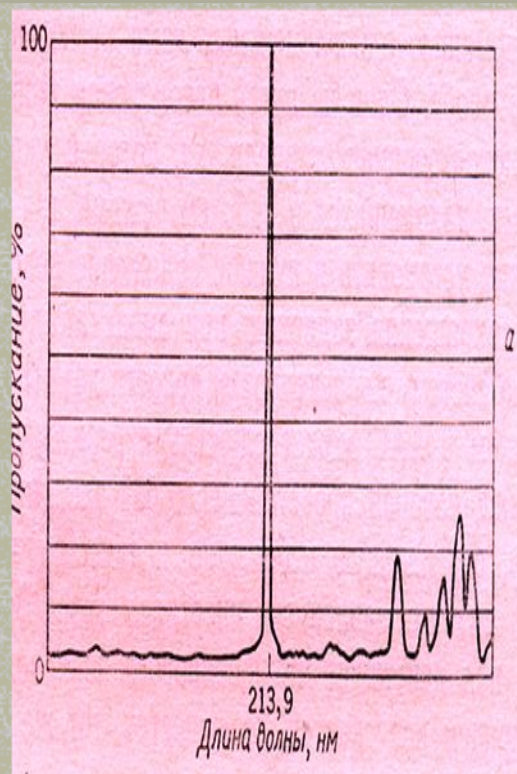


Рис. 5-7. Атомная абсорбция: *а* — спектр излучения лампы с цинковым катодом (ширина линии 213,9 нм увеличена для наглядности); *б* — лишние линии цинка отсекаются монохроматором, настроенным на 213,9 нм; *в* — интенсивность линии при 213,9 нм резко уменьшается в результате поглощения атомами цинка (Unicam Instruments, Ltd.).

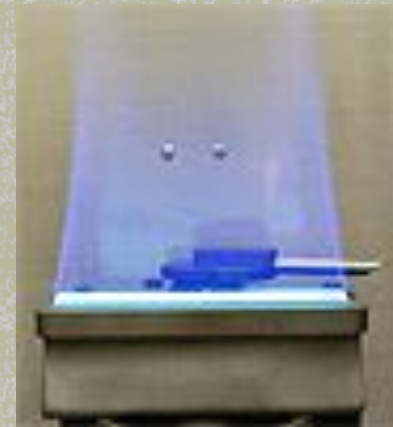


Безэлектродные разрядные лампы (БРЛ) в ААС

- **БРЛ** также представляют *газоразрядные источники излучения*. В такой лампе содержится небольшое количество чистого вещества (или его летучего легкодиссоциирующего соединения), которое переводится в атомный пар и возбуждается под действием микроволнового поля.
- **БРЛ** изготовляют главным образом для определения неметаллов (As, Se, Te, P) и летучих металлов (Hg, Rb, Cs). *Серьезный недостаток ламп обоих типов* – их «узкая специализация» - каждая лампа пригодна для определения только одного элемента.

Факторы, влияющие на результаты определений в ААС

- *Спектральные помехи.*
- *Химические помехи.*
- *Физические помехи.*
- *Ионизационные помехи.*
- *Фоновая абсорбция.*





Факторы, влияющие на результаты определений в ААС

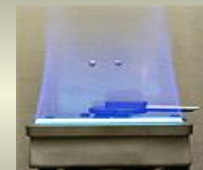
- Спектральные помехи. Часть атомов пробы термически возбуждаются и могут испускать излучение.
- Таким образом, *детектор принимает* не только излучение из источника света, ослабление которого атомами пробы измеряется по принципу **ААС**, но и излучение *возбужденных атомов* в пробе.
- Если это *примесные атомы* сопутствующих элементов, возникают значительные искажения результатов измерений. Во избежание помех такого рода применяют принцип переменного света или *принцип модуляции*.

Принцип модуляции в ААС

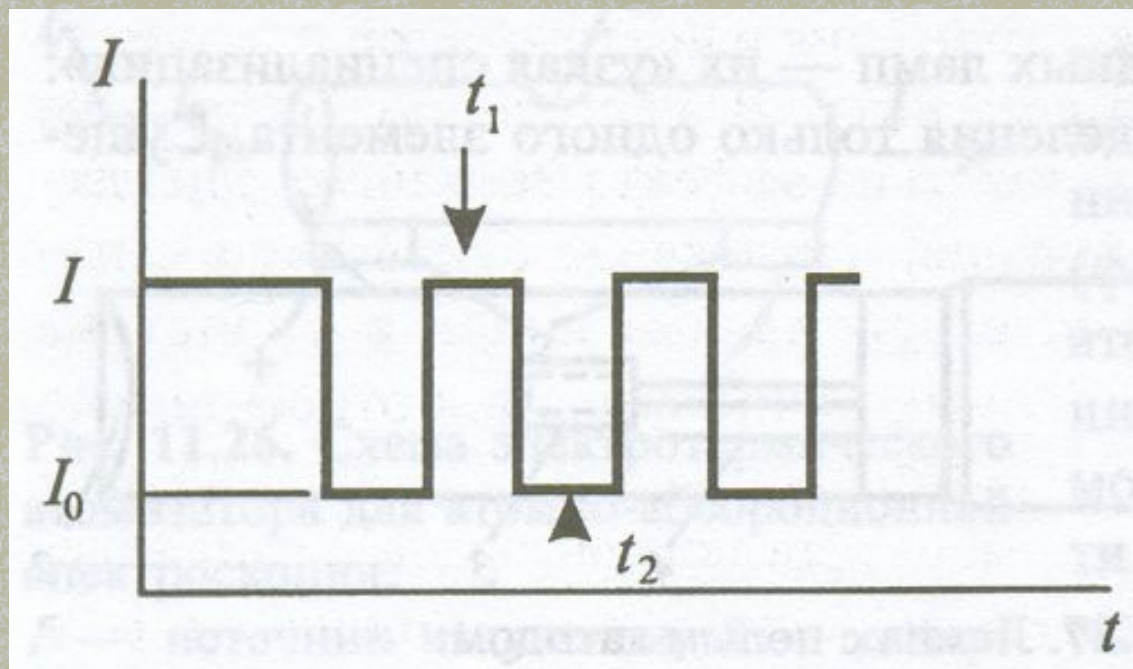


- Исходящее от источника света *излучение модулируется* с определенной частотой, например, 50 Гц, причем:
 - или вместо постоянного тока *подается переменный ток, либо прямоугольные импульсы*;
 - или между источником света и атомизатором монтируется *прерыватель* (вращающееся секторное зеркало).
- С помощью специального механического или электрического устройства – *модулятора* – поток излучения направляют на пробу периодическими импульсами.

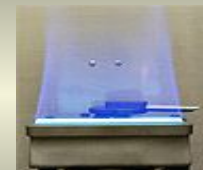
Принцип модуляции в ААС



- В момент *времени* t_1 , когда источник освещает пробу, регистрируется *суммарная интенсивность* ($I + I_0$). В момент *времени* t_2 регистрируется только *фоновое излучение* I_0 . Исправленное значение I находят по разности.

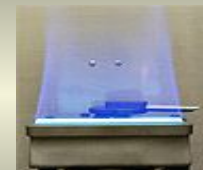


Химические помехи в ААС



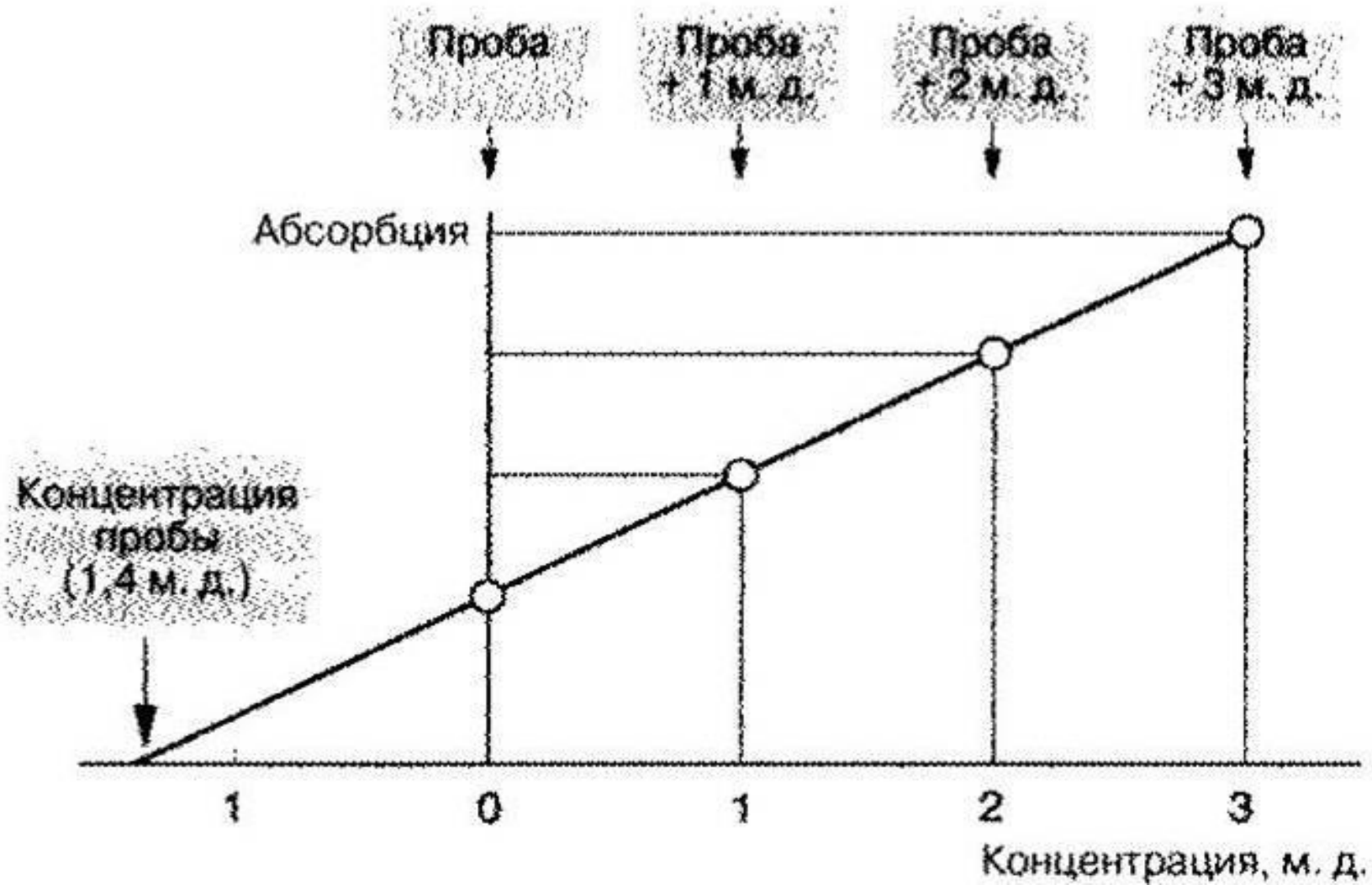
- Строго говоря, *химической помехой* является любое образование соединения, препятствующее количественной атомизации элемента. Так, например, при определении Ca^{2+} из раствора, содержащего ионы Na , Cl и SO_4^{2-} в пламени образуется сначала CaSO_4 , который при дальнейшем воздействии температуры преобразуется в CaO , который не атомизируется в пламени воздух/ацетилен. Это означает, что образуется *гораздо меньше атомов Ca* в присутствии SO_4^{2-} .
- *Универсальным способом* избегания такого рода помех *считается добавка* (в избытке) другого катиона, который образует с мешающим ионом соединение с еще меньшим произведением растворимости, чем у определяемого элемента. В *данном случае* можно использовать, например, Ba^{2+} .

Помехи в ААС

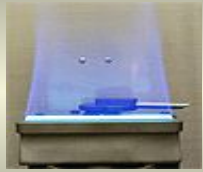


- *Еще один вариант устранения химических помех* состоит в использовании более горячего пламени, способного вызвать термическую диссоциацию даже относительно стойких соединений и обладающего восстановительными свойствами, например, N_2O/C_2H_2 .
- *Физические помехи*. Понятие «физические помехи» включает в себя все помехи, обуславливающие общую численность образовавшихся атомов на основе различных свойств пробы (плотность, вязкость, поверхностное натяжение).
- Если не удастся уравнивать относительно друг друга физические свойства проб и стандартного раствора, то используют *метод добавок*.

Метод добавок в ААС

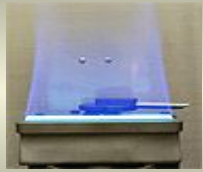


Помехи в ААС



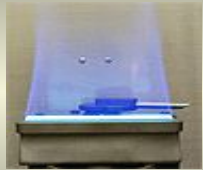
- Ионизационные помехи. Многие металлы, особенно в горячем пламени, более или менее сильно *ионизируются*. Это касается, в частности, *щелочных и щелочноземельных металлов*, у которых электронные переходы наблюдаются уже в видимой области спектра (окрашивание пламени).
- Ионизированные атомы не поддаются определению **ААС**. Таким образом, *ионизация* проявляется, как и все прочие помехи в воздействии на общую численность атомов в основном состоянии, предлагаемых для поглощения в единицу объема.

Помехи в ААС



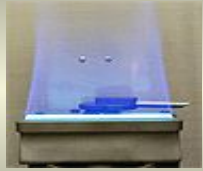
- Для *устранения ионизационных помех* можно использовать пламя более низкой температуры. Так, в пламени воздух/ацетилен около 20 % ионов Na и 85 % - Cs. В пламени воздух/водород они практически не ионизированы.
- Второй способ *устранения ионизационных помех* состоит в создании большого избытка электронов в пламени. На практике это достигается добавлением легко ионизированного элемента (K, Cs). При этом *подавляется ионизация* определяемого элемента.

Помехи в ААС



- Фоновая абсорбция в отличие от описанных выше помех, связана не с изменением числа атомов в основном состоянии, а с дополнительным ослаблением излучения I_0 в результате так называемых **неселективных светопотерь**. В итоге индуцируется слишком высокая концентрация определяемого элемента.
- При **измерениях реальных проб** элемент нередко находится рядом с избыточным объемом матрицы. Например, частица Рb в морской воде окружена 10 000 000 частиц соли. Молекулы демонстрируют широкополосное поглощение света – значит узкие линии спектра **ЛПК** ослабевают и лампа теряет свою селективность.

Помехи в ААС

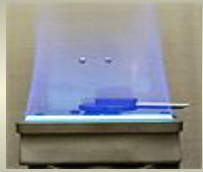


- На достаточно крупных частицах или агломератах *свет рассеивается*.
- Фоновая абсорбция
 1. Рассеяние света и неспецифическое поглощение излучения молекулами (*фоновое поглощение*)

закон Релея:
$$\frac{I_s}{I_0} = 24\pi \cdot r^3 \cdot \frac{N \cdot v^2}{\lambda^4},$$

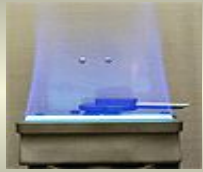
где I_s - интенсивность рассеянного света; N - число частиц; r - радиус частицы; v - объем частицы.

Помехи в ААС



- При *переходе от 800 к 200 нм* интенсивность рассеянного света при прочих равных условиях возрастает в 256 раз.
- *Фоновое поглощение молекул* (молекулярные спектры характеризуются широкими полосами $1 - n \cdot 10^2$ нм, которые перекрывают атомные спектры (узкополостное поглощение примерно 0,003 нм)).
- Для устранения подобного неселективного поглощения разработаны специальные *методы компенсации фона*.

Методы компенсации фона в ААС



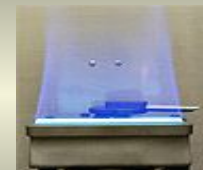
■ Методы компенсации фона:

- компенсация с излучателем непрерывного спектра;
- метод «двух линий»;
- коррекция фона по Зееману;
- система Смита - Хифти.

■ В общем случае выполняемое измерение проходит *в два этапа*:

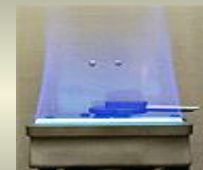
- в ходе одного измерения регистрируется *полное поглощение*, т.е. атомная абсорбция и фон;
- другое измерение служит для определения *неселективного фона*;
- измеренный фон электронным способом *вычитается* из полного поглощения, что дает в итоге *скорректированную атомную абсорбцию*.

Методы компенсации фона в ААС



- Компенсация фона с излучателем непрерывного спектра.
- Поглощение, измеренное при λ резонансной линии **ЛПК**, складывается из специфического поглощения атомов определяемого элемента и неспецифического поглощения фона.
- Излучение **дейтериевой лампы**, не будучи монохроматическим, практически не поглощается свободными атомами, однако поглощается фоном.
- Пробу поочередно облучают световыми потоками **ЛПК** и **дейтериевой лампы** (выделяя из нее монохроматическую полосу шириной 0,1 - 0,3 нм) и находят величину специфического (атомного) поглощения $A_{\text{спец.}}$ по разности.

Методы компенсации фона в ААС



- Компенсация фона с излучателем непрерывного спектра.
- *Дейтериевая коррекция фона* возможна лишь при $\lambda < 350$ нм, поскольку при больших длинах волн интенсивность дейтериевой лампы резко падает.

$$A_{\text{спец.}} = A_{\text{лпк}} - A_{\text{D2}} = \lg \frac{I_0}{I_{\text{лпк}}} - \lg \frac{I_0}{I_{\text{D2}}} = \lg \frac{I_{\text{D2}}}{I_{\text{лпк}}}, \text{ где}$$

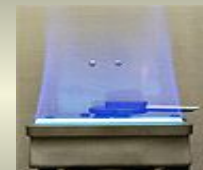
$I_{\text{лпк}}$, I_{D2} — интенсивность световых потоков **ЛПК** и дейтериевой лампы на выходе из атомизатора.

Методы компенсации фона в ААС

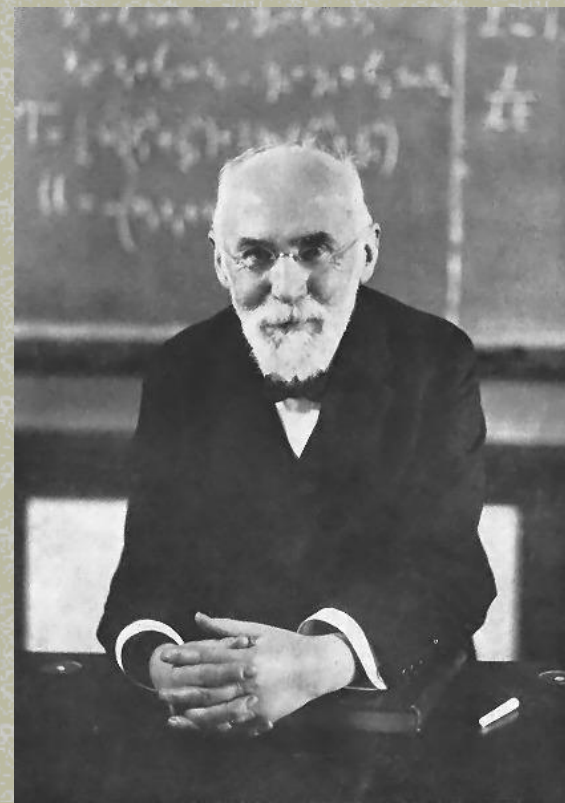


- Метод «двух линий». В этом методе рядом с *резонансной линией поглощения атома* выбирают еще одну линию испускания *ЛПК*, при длине волны которой поглощает только фон. Величину поглощения, измеренного при этой длине волны, используют для коррекции.
- Однако *выбор такой линии* иногда может представлять проблему. Кроме того, в данном случае необходим спектрометр специальной конструкции.
- Коррекция фона по Зееману. В 70 - е годы предложен метод фоновой коррекции, основанный на *эффекте Зеемана* с расщеплением спектральных линий во внешнем магнитном поле.

Коррекция фона по Зееману



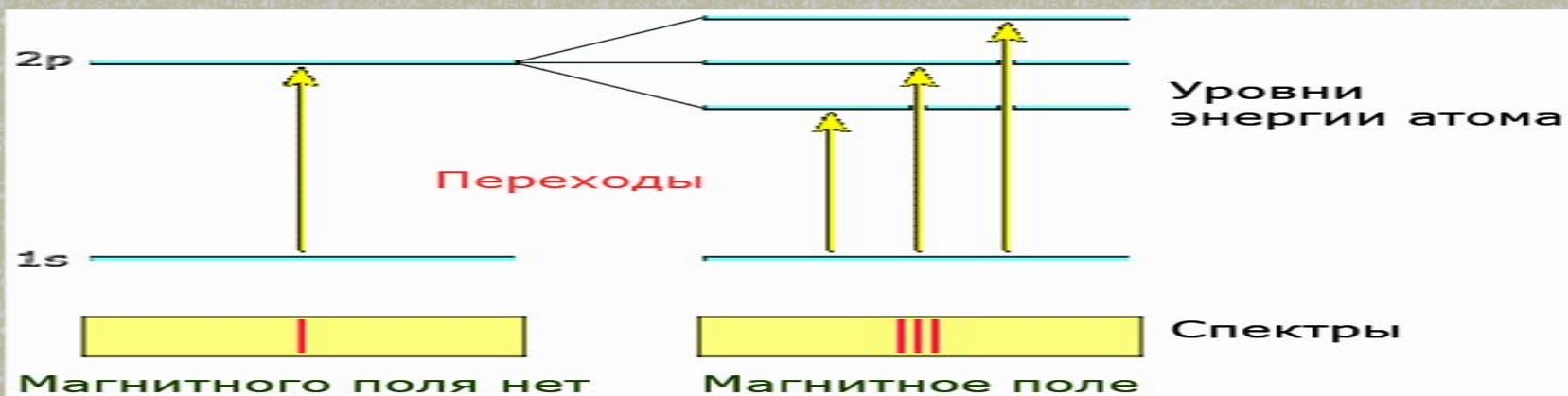
- Явление открыто в 1896 г. голландским физиком *П. Зееманом*, за что он вместе с *Г. Лоренцем*, получил в 1902 г. *Нобелевскую премию*.



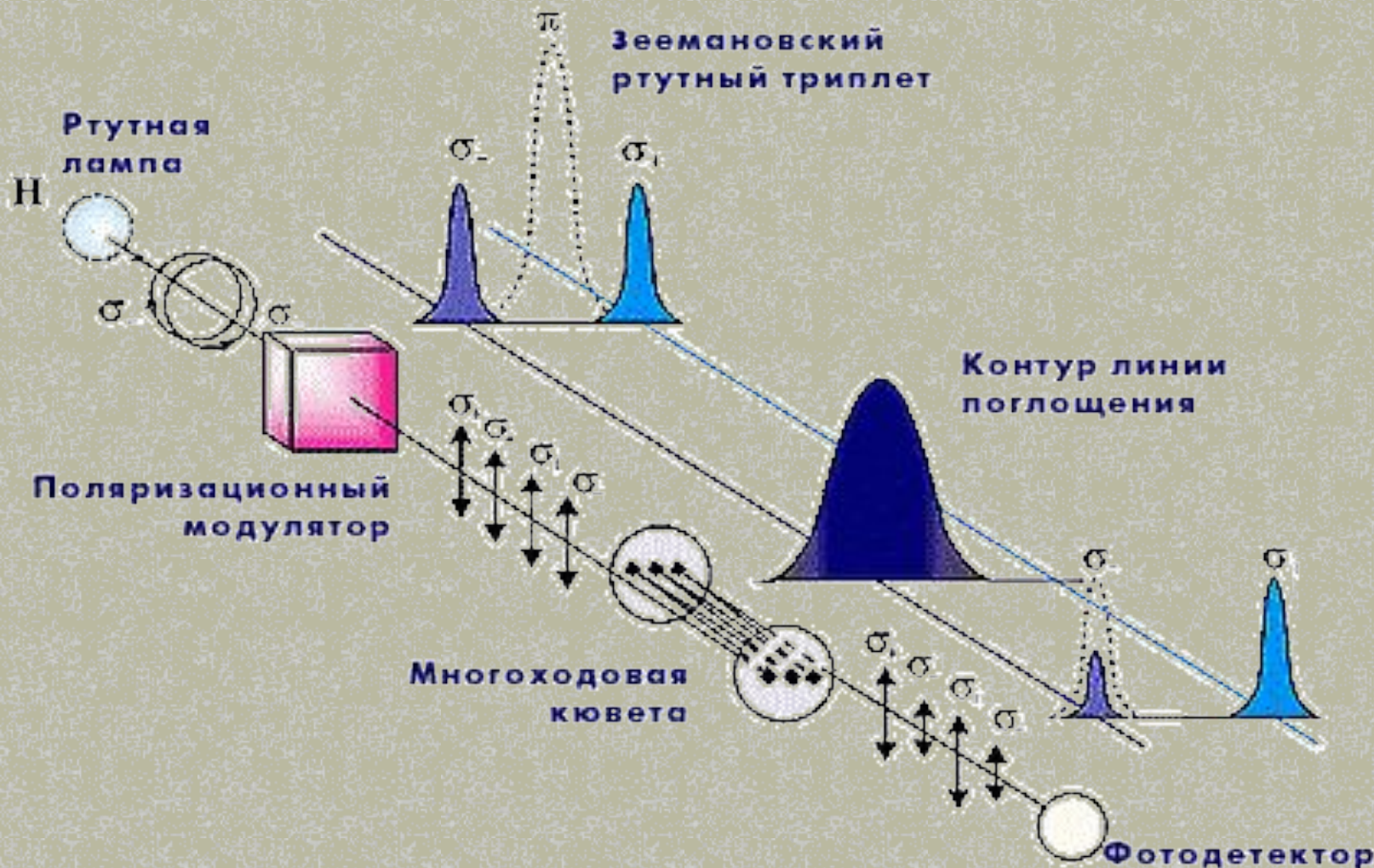
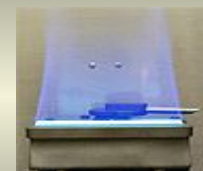
Коррекция фона по Зееману



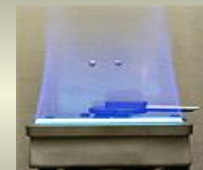
- **Эффект Зеемана** состоит в расщеплении электронных уровней атома под действием магнитного поля.
- В простейшем случае при **действии магнитного поля** атомная спектральная линия расщепляется на три (иногда больше) близко расположенные линии. Они оказываются **π** - и **σ** - компонентами. **Положение π - компоненты** совпадает с длиной волны исходной линии λ_0 , а обе **σ - компоненты** расположены симметрично относительно нее в области больших и меньших длин волн.



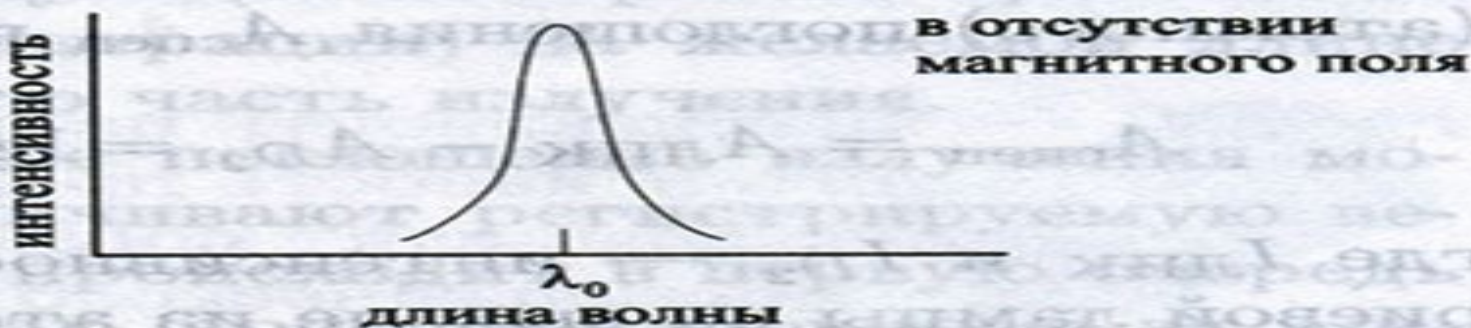
Эффект Зеемана



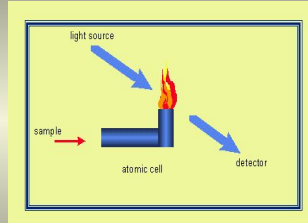
Коррекция фона по Зеemannу



- При этом излучение π - и σ - *компонент* по - разному поляризовано: π - *компонента* – *параллельно*, а σ - *компоненты перпендикулярно* вектору магнитного поля. Полосы же неселективного (фонового поглощения) не расщепляются и не поляризуются.

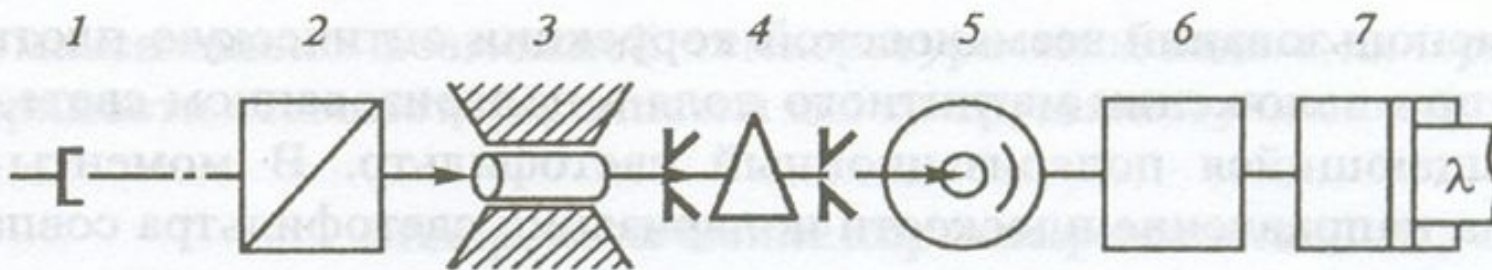
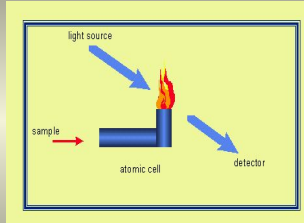


Коррекция фона по Зееману

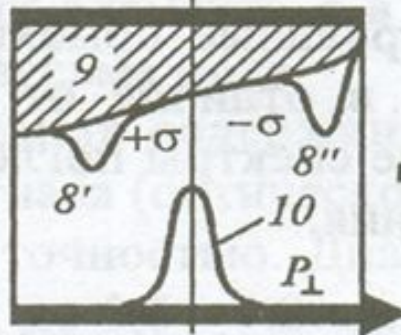
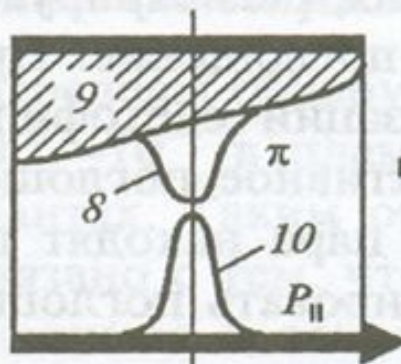
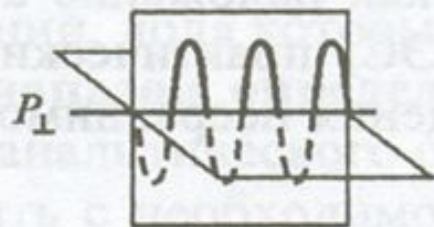


- При использовании *зеemanовской коррекции* оптическую плотность измеряют при наложении магнитного поля в поляризованном свете, применяя вращающийся поляризационный светофильтр.
- В момент времени, когда направление плоскости поляризации светофильтра *совпадает* с направлением магнитного поля, регистрируется *суммарное атомное* (π -компонента) и *неселективное* поглощение.
- При *перпендикулярном* расположении плоскости поляризации светофильтра направлению поля - только неселективное поглощение. *Чистое значение* оптической плотности атомного пара находят по разности.

Коррекция фона по Зееману

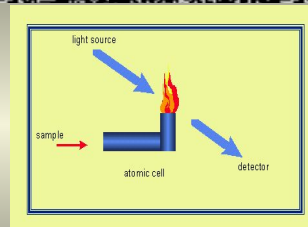


Поляризованное излучение

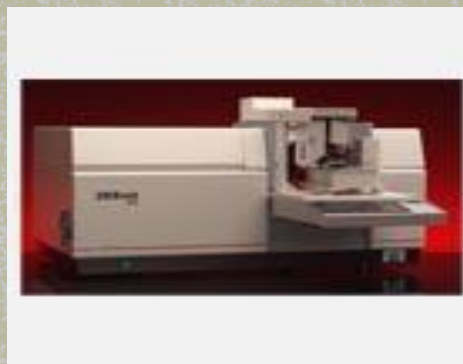
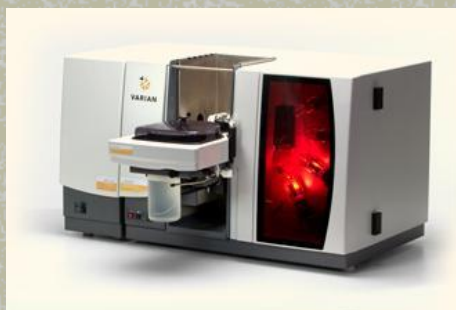


Автономная абсорбция

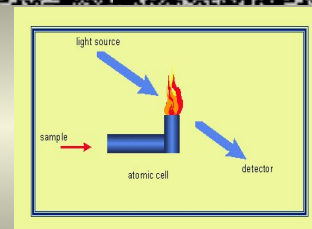
Коррекция фона по Зееману



- В настоящее время на рынке представлены *три коммерческие версии*:
 - прямо - поперечный зеемановский ААС – спектрометр с постоянным полем;
 - обратно - поперечный зеемановский ААС – спектрометр с постоянным полем;
 - прямо - поперечный зеемановский ААС – спектрометр с переменным полем.

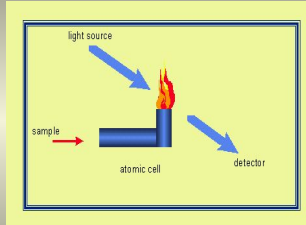


Система Смита - Хифти в ААС

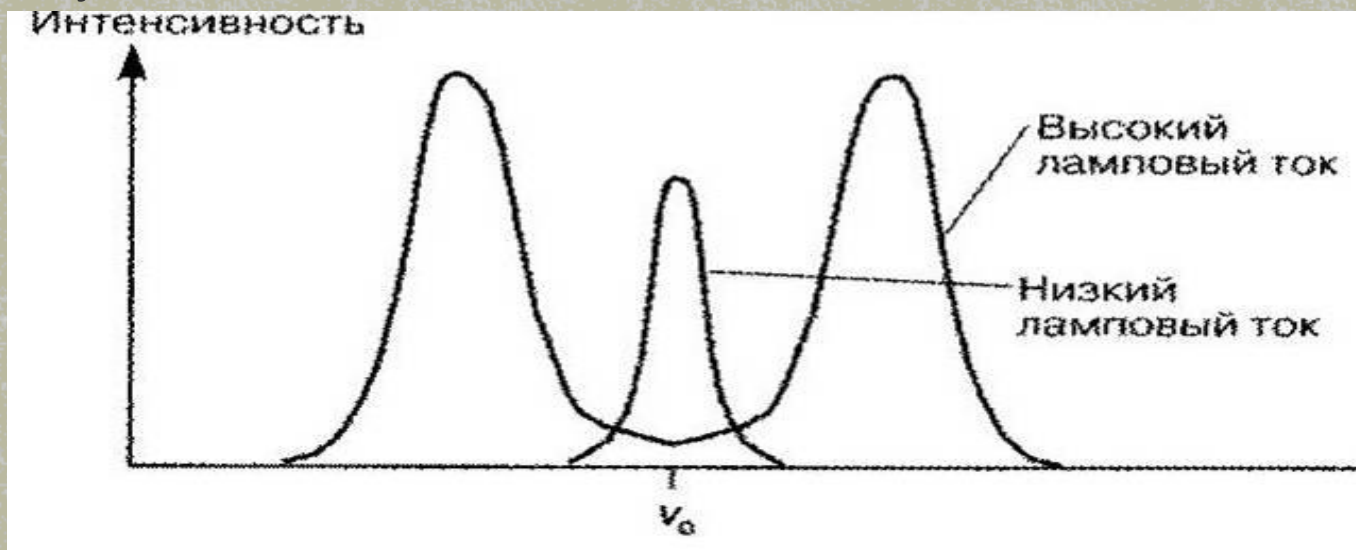


- Это совершенно новая концепция *коррекции фона* была впервые описана в 1982 г.
- Известно, что когда высокий ламповый ток течет через *ЛПК*, линия спектра излучения *уширяется*, а сигнал поглощения, формируемый элементами в пробе, сильно *понижается*. Такое явление обозначают как *самообращение*, поскольку невозбужденные атомы в лампе начинают поглощать на атомных линиях.
- *Смит и Хифти* реализовали идею использования эффекта уширения линий в целях коррекции фона.

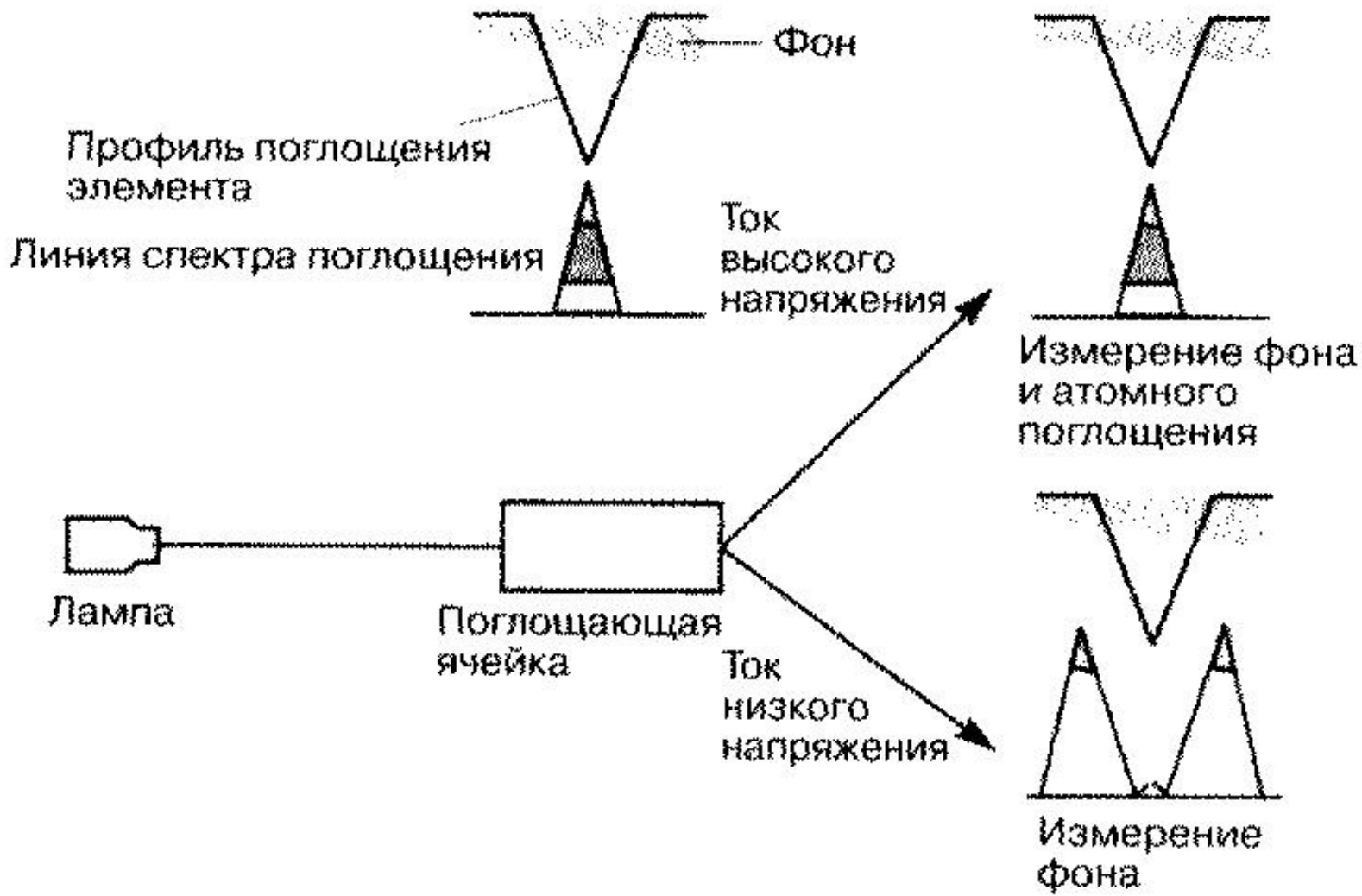
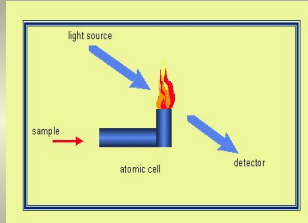
Система Смита - Хифти в ААС



- При **низком** ламповом токе свет поглощается элементом и фоном.
- При **высоком** ламповом токе из-за **самообращения** атомное поглощение значительно уменьшено, а фон поглощает ту же долю света.
- **Фоновая коррекция** осуществляется через разность двух полученных сигналов.



Система Смита - Хифти в ААС



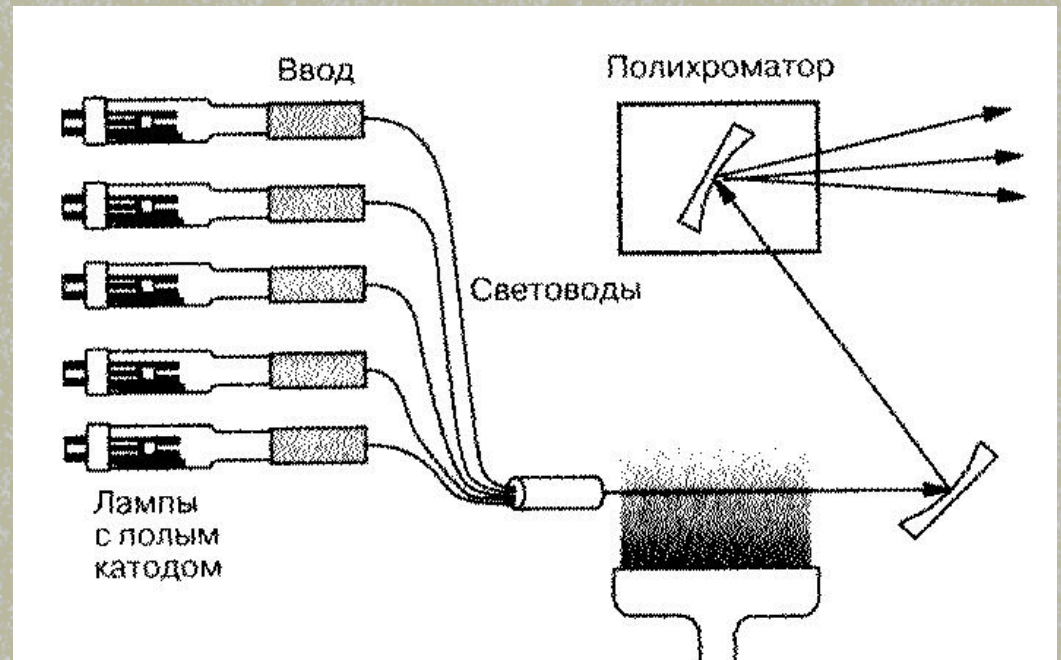


Метрологические характеристики и аналитические возможности ААС

- **Чувствительность:** пределы обнаружения для большинства элементов составляют 10^{-6} - 10^{-4} в пламенном и 10^{-9} - 10^{-7} % масс. в **ЭТА** вариантах; таким образом, **ААС** в целом чувствительнее, чем АЭС.
- **Диапазон определяемых содержаний:** лимитируется значением A ($n \cdot 10^{-2}$ - 1,2) и составляет 1 - 2 порядка величин концентраций, что является одним из недостатков ААС.
- **Воспроизводимость:** $s_r = 0,005 - 0,05$ (пламя); $0,02 - 0,10$ (ЭТА).

Метрологические характеристики и аналитические возможности ААС

- **Селективность**: высокая и лимитируется главным образом не спектральными, а физико-химическими помехами.
- Недостаток **ААС** состоит в том, что это **одноэлементный** метод анализа.



Атомно-абсорбционный спектрометр AAnalyst 600





Атомно-абсорбционный спектрометр AAnalyst 600

- Производитель: *PerkinElmer* (USA).
- Технические характеристики:
- оптический диапазон 180 - 900 нм;
- пламенная и электротермическая атомизация;
- автосамплеры, учет неселективного поглощения Zeeman и Quad Line;
- схема Литтрова с автоматическим выбором длины волны и ее сканированием;
- спектральная ширина щели 0.2, 0.7 и 2.0 нм с автоматическим выбором ее высоты и ширины;
- держатель на 8 ламп со встроенным блоком питания и компьютерным контролем выбора и юстировки ламп.

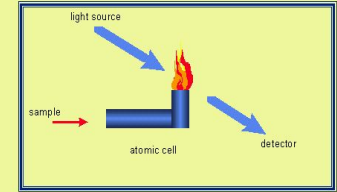
Атомно-абсорбционный спектрометр AAnalyst 800



Атомно-абсорбционный спектрометр Solaar M6



Auto samplers



- ***Automatic sample changers*** (autosamplers) have been found useful for routine work in all AAS techniques as they facilitate daily routine and contribute to improve precision. Particularly in graphite furnace analysis where micro-amounts have to be handled, they have become indispensable as they also reduce considerably the risk of contamination.



Сочетание ионной хроматографии с ААС

