

Тема:

Атомно-абсорбционный
анализ



- Атомно-абсорбционный спектральный анализ как инструментальный метод определения химического состава веществ по атомным спектрам поглощения, на сегодняшний день, достиг весьма широкого распространения в аналитической практике. Этот метод позволяет определять около 70 элементов. В основном это металлы: Al, Ba, Be, V, Bi, W, Fe, Ca, Cd, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, Ni, Sn, Pb, Ti, Cr и Zn, но возможно применение метода и для определения некоторых неметаллов: As, B, I, P, Se, Si и Te.
- В настоящее время с использованием данного метода можно анализировать такие экологические объекты как природные и сточные воды, почвы, биологические ткани и жидкости, атмосферные выбросы, и другие.



Из истории открытия

- Впервые линии поглощения атомов были обнаружены при изучении спектра Солнца в самом начале XIX века Волластоном, а затем и Фраунгофером. Непосредственная связь вида спектров атомного поглощения и испускания с химическим составом нагретого газа была установлена в работах Бунзена и Кирхгофа (1859-1861 гг.). Спектры поглощения (абсорбции) атомов в аналитических целях начали применять с тридцатых годов XX века для идентификации некоторых элементов в атмосферах звезд и для земных дел: определения содержания ртути в различных пробах и атмосфере лабораторных помещений. Но распространенность метода как лабораторного была ограничена, так как отсутствовала удобная и высокочувствительная схема измерения.
- В 1955 г. австралийский ученый А. Уолш предложил простой и практически легко осуществимый способ количественного определения содержания элементов в растворах, распыляемых в пламя ацетилен-воздух, по поглощению излучения атомных линий от специальных селективных ламп. Это, кажущееся сейчас простым, решение, которое лежит в основе аналитического метода атомно-абсорбционной спектрометрии, предопределило дальнейшее стремительное развитие метода.

Основные принципы ААС

- Атомно-абсорбционный анализ — метод аналитической химии, основанный на селективном поглощении (абсорбции) электромагнитного излучения определенной длины волны свободными от всех молекулярных связей нейтральными атомами определяемого элемента.
- В процессе абсорбции электрон переходит с основного энергетического уровня на более высокий в результате фотонного возбуждения, т.е. облучения светом с определенной частотой. При этом интенсивность возбуждающего света данной частоты уменьшается.



Для получения спектра необходимо произвести атомизацию вещества пробы, т.е. превращение ее в атомные пары, для чего его раствор распыляют в пламени или испаряют сухой остаток раствора в электрической печи в интервале температур 2000-3000 оС. В этом температурном интервале более 90% атомов находятся в невозбужденном состоянии и окружающие атомы и молекулы не могут его изменить и, следовательно, не могут повлиять на величину атомного поглощения. Этот факт, наряду с малым количеством линий поглощения, обуславливает высокую избирательность атомно-абсорбционного метода.

Связь между величиной поглощения и концентрацией элемента в пробе выражается из закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg(I_0/I) = kbC, \text{ где}$$

- A-величина, характеризующая поглощение света (абсорбция);
- I_0 -начальная интенсивность возбуждающего излучения;
- I-интенсивность проходящего света;
- k-коэффициент поглощения;
- b-толщина поглощающего слоя;
- C-концентрация определяемого элемента.

Из формулы следует, что зависимость между светопоглощением 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 энергетический уровень. Если концентрацию определяемого элемента C выразить в грамм-атомах, то почти для всех элементов $k=10^7-10^9$. Сравнение с фотометрическим методом, где максимальное значение молярного коэффициента поглощения $\epsilon \approx 10^5$, показывает, что чувствительность атомно-абсорбционного метода значительно выше.

Для измерения величины атомного поглощения A необходимо соблюдение двух условий, сформулированных Уолшем:

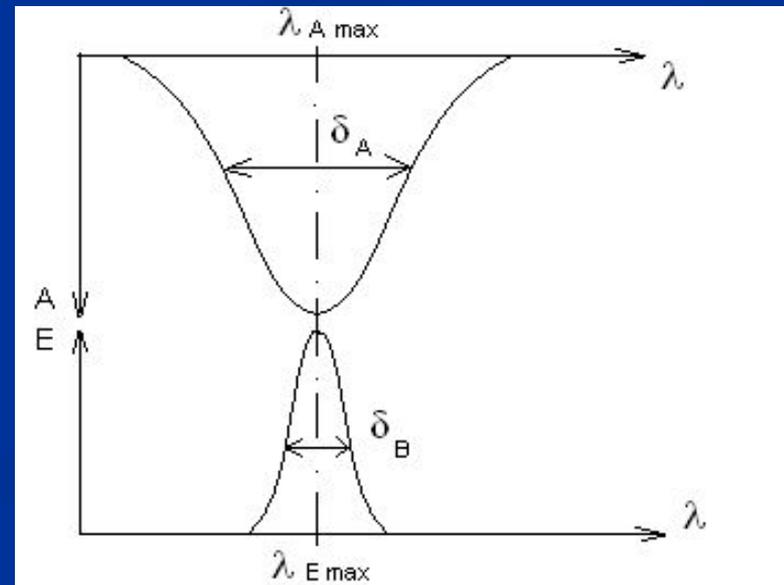
$$\lambda_{E \max} = \lambda_{A \max},$$

- т.е. длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров, должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника;

$$\delta_A \geq 2\delta_E,$$

- т.е. полуширина линии поглощения атомных паров должна быть, по крайней мере, в два раза больше полуширины линии испускания источника (рис.2.1).

Рис.2.1. Условия Уолша



- Если первое условие не выполняется, атомная абсорбция вообще не происходит. Если не выполняется второе условие, то атомами поглощается лишь малая часть излучения источника из-за того, что контур линии излучения шире контура линии поглощения. Это приводит к резкому ухудшению чувствительности атомно-абсорбционного определения. Полуширина атомной линии поглощения составляет менее 0,01 нм, следовательно, полуширина соответствующей линии испускания должна быть не больше 0,005 нм.
- Традиционные методы монохроматизации света (призма, дифракционная решетка, интерференционные фильтры) не обеспечивают такой узкополосности. Поэтому в атомно-абсорбционном анализе приходится использовать специальные источники, излучающие узкие полосы спектра. К таким источникам относятся газоразрядные лампы, лампы с полым катодом и высокочастотные безэлектродные лампы. С одной стороны, необходимость иметь на каждый определяемый элемент свою отдельную лампу усложняет процедуру анализа, но с другой стороны, исключительно тонкие линии атомного поглощения обеспечивают высокую селективность метода .

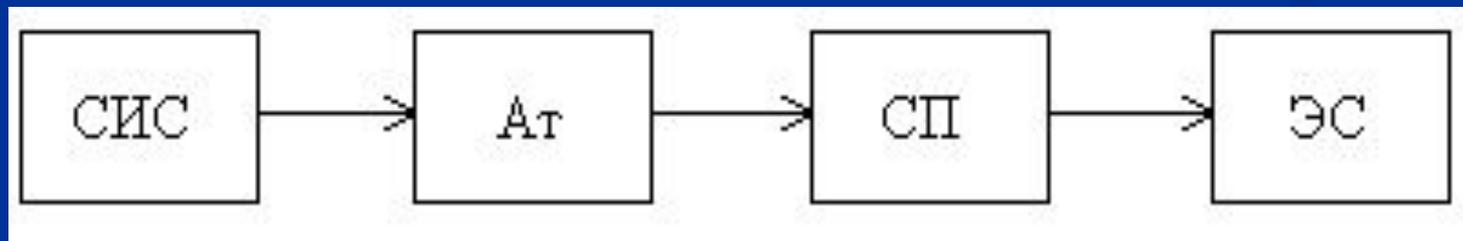


Общая схема атомно-абсорбционного анализа

Для реализации метода атомно-абсорбционного анализа необходимо иметь (рис.2.2):

- селективный источник света излучаемого элемента (СИС);
- атомизатор (Ат) для перевода данного элемента из реальной пробы в атомарную форму;
- спектральный прибор (СП) для выделения аналитической линии этого элемента;
- электронную систему (ЭС) для детектирования, усиления и обработки аналитического сигнала.

Рис. 2.2. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра



Способы получения поглощающих слоев

Получение поглощающих слоев в атомно-абсорбционной спектрометрии является наиболее существенным звеном в процедуре анализа. Это связано с необходимостью атомизации анализируемых проб, т.е. переводением вещества в такое состояние, при котором определяемые элементы находятся в виде свободных атомов, способных к абсорбции света.

Наиболее часто используемыми способами атомизации вещества пробы являются пламенная и электротермическая атомизация.



Пламенная атомизация

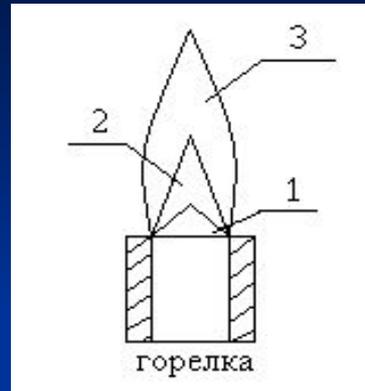
Пламя – это низкотемпературная плазма, в которой протекающие химические реакции поддерживают температурный баланс. В атомной спектроскопии обычно используют пламена горючих газов в смеси с окислителями. При этом необходимо выполнение следующих требований:

- пламя должно быть прозрачным в области 190-850 нм;
- слабое собственное излучение;
- максимальная эффективность атомизации элементов;
- минимальная степень ионизации элементов;
- высокая стабильность горения.

Наибольшее распространение в атомно-абсорбционном анализе получило пламя ацетилен-воздух. Оно имеет высокую пропускаемость в области от 200 нм, очень слабую собственную эмиссию 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). Максимальная температура пламени 2300°C . Это пламя наиболее стабильно, его температура слабо зависит от рабочей высоты и стехиометрии и составляет $2250 \pm 50^{\circ}\text{C}$.

Используемые в атомно-абсорбционном анализе пламена газовых смесей ламинарны, т.е. все частицы в пламени перемещаются параллельно. Ламинарное пламя состоит из трех зон (рис. 2.3).

Рис.2.3. Зоны ламинарного пламени



- Внутренняя зона 1 называется первичной реакционной зоной. Для нее характерны радикальные реакции пиролиза горючего. Эта зона обычно не шире 1 мм и имеет температуру 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 атомно-абсорбционном анализе эта зона не используется.
- 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^* .
- Внешняя зона 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 . Кислород из окружающего воздуха диффундирует в эту зону и обеспечивает полное окисление продуктов пламени; вторичная зона – самая стабильная.

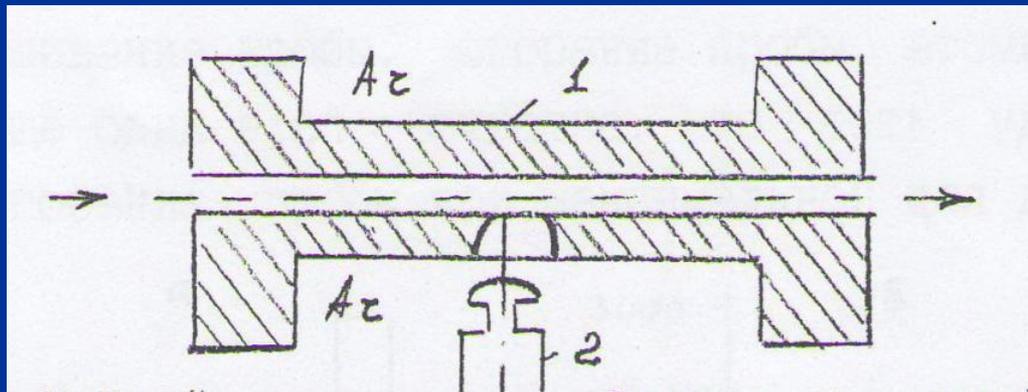
Электротермическая атомизация

Технику электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии предложил Б. В. Львов.

Вместо пламенного атомизатора, он применил непламенный атомизатор — графитовую кювету, нагреваемую электрическим ТОКОМ.

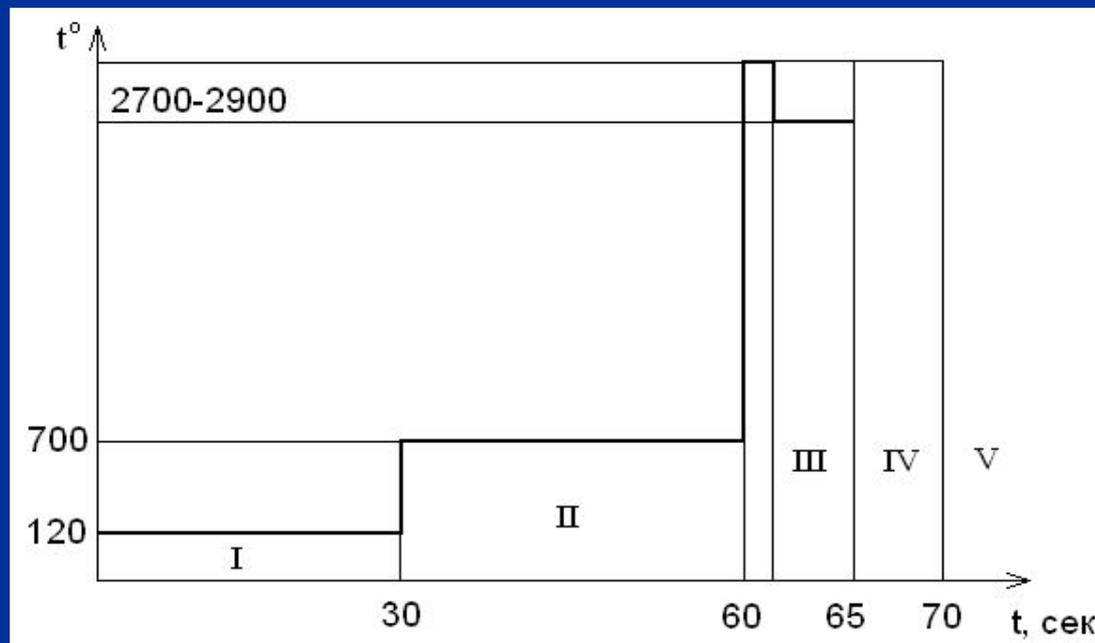


- В графитовой печи электрический ток подается через массивные токопроводы на тонкостенную графитовую трубку, которая вставляется между контакт-холодильниками и нагревает ее. Анализируемое вещество, нанесенное на торец угольного электрода, вводится в разогретую кювету через поперечное отверстие в центре трубки. Испарение осуществляется в течение короткого промежутка времени в результате подогрева электрода извне мощной дугой постоянного тока, зажигаемой между вводимым электродом и дополнительным электродом, установленным под кюветой. Вокруг графитовой трубки с постоянной скоростью пропускается инертный газ, который предохраняет нагретые части графитовой печи от воздействия атмосферного кислорода и способствует удалению испаренной и атомизированной пробы. Для охлаждения графитовых контактов служат контакт-холодильники, по которым циркулирует вода.



Обычно температурную программу графитовой печи можно разделить во времени на следующие этапы: I - высушивание пробы (испарение растворителя), II - сгорание пробы (пиролиз, удаление компонентов матрицы), III – промежуточный; IV - атомизация (при температуре разложения данного соединения определяемого элемента); V – отжиг для устранения эффектов «памяти» (рис.2.4).

Рис.2.4. Температурная программа графитовой печи



- На стадии высушивания пробы происходит удаление растворителя за счет физических процессов испарения и кипения. Высушивание пробы 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. Температура и длительность стадии высушивания для отдельных проб зависят от природы растворителя и объема образца. Температура данной стадии должна быть несколько ниже (на 10-20 градусов), чем температура кипения растворителя, длительность стадии высушивания пробы обычно составляет от 1 до 3 с на 1 мкл объема образца.



- На стадии пиролиза анализ (исследуемая проба) находится в составе сложной термодинамической системы, включающей в себя пробу, вводимые химические модификаторы, материал поверхности атомизатора и его атмосферу. При реализации этой стадии температурно-временной программы нагрева необходимо удалить из пробы максимальное количество матричных компонентов, не потеряв определяемый элемент. Стадия пиролиза является очень важной составной частью температурно-временной программы нагрева пробы, поскольку она во многом определяет правильность результатов анализа и степень устранения термохимических и неселективных спектральных помех на последующей стадии атомизации.



Атомизация элементов в графитовой печи в зависимости от их физико-химических свойств может происходить двумя основными путями:

- термическое испарение и разложение индивидуальных веществ;
- термохимическое восстановление газообразных соединений определяемого элемента.

Температуры, обычно используемые на стадии атомизации в электротермических атомизаторах (2000-2800 °С), близки к температурам пламен ацетилен-воздух и ацетилен-закись азота, наиболее часто применяемых в атомно-абсорбционном анализе. Для многих элементов в этих пламенах наблюдается значительная ионизация, что необходимо учитывать и устранять в практическом анализе. Явление ионизации наблюдается и в электротермических атомизаторах, но для существенно меньшего круга определяемых элементов. Это связано с высокой собственной фоновой концентрацией электронов в данном атомизаторе.



Спектральные помехи

- Неселективное поглощение – основная спектральная помеха в атомно-абсорбционном анализе. В данном случае под неселективным поглощением понимается неатомное, фоновое поглощение, которое в некоторых случаях сильно зависит от длины волны, что затрудняет его коррекцию традиционными способами.
- Это поглощение имеет место в том случае, когда в атомизаторе в процессе испарения пробы, наряду с атомами определяемого элемента, в газовой фазе появляются молекулы, спектральная полоса поглощения которых накладывается на линию поглощения определяемого элемента. Кроме того, при испарении и атомизации проб, содержащих, например, органические соединения, может происходить задымление рабочего пространства атомизатора. В последнем случае уменьшение интенсивности опорного излучения будет происходить еще и за счет рассеяния света на микрочастицах дыма.



- Значительное внимание уделяется разработке аппаратных способов коррекции неселективного поглощения. Эти способы позволяют эффективно подавлять помехи с широким спектральным интервалом, однако для правильной коррекции узкополосных помех требуется определенная осторожность. Сущность способов коррекции неселективного поглощения сводится к тому, что одновременно с поглощением аналитической линии регистрируется поглощение корректирующей линии или полосы, которая предполагается обусловленным неселективным поглощением и численно равным неселективному поглощению на длине волны аналитической линии.
- В настоящее время применяют следующие аппаратные способы коррекции неселективного поглощения: использование дополнительной спектральной линии; использование эффекта самообращения спектральных линий; использование ламп со сплошным спектром; использование эффекта Зеемана.

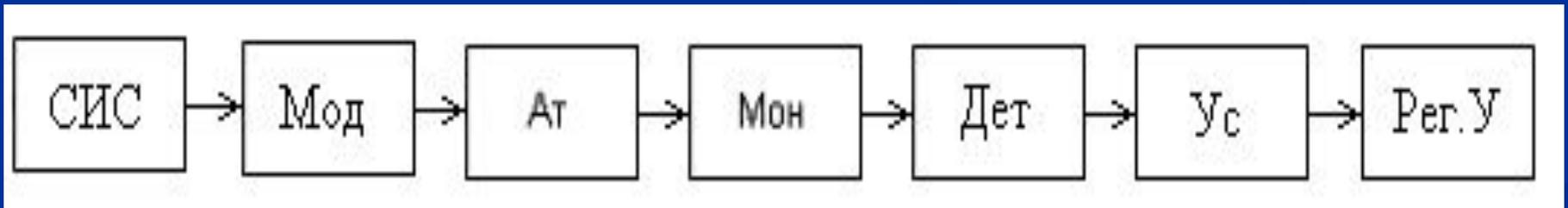
Атомно-абсорбционный спектрометр AA-6300 фирмы «Shimadzu».



Принцип действия прибора

Основными элементами атомно-абсорбционного спектрометра являются (рис.3.1): селективный источник света, модулятор, атомизатор, монохроматор, детектор, усилитель и регистрирующее устройство.

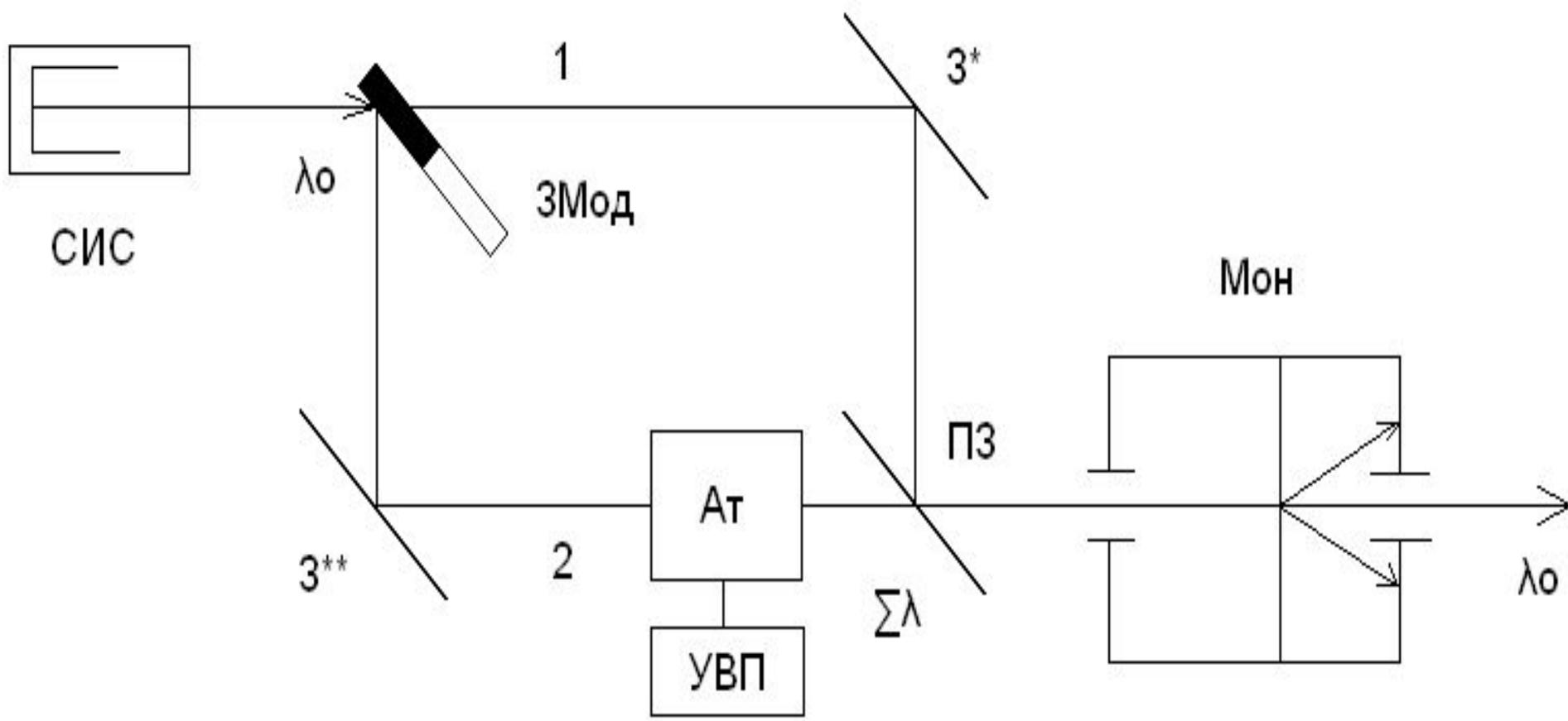
Рис.3.1. Схема атомно-абсорбционного спектрометра



Селективный источник света излучает линейчатый спектр, содержащий узкую резонансную линию определяемого элемента. Модулятор механическим или электрическим способом прерывает поток света от источника. В атомизаторе проба превращается в атомные пары определяемого элемента пробы, поглощающие свет соответствующей длины волны. Монохроматор выделяет узкую спектральную полосу (обычно 0,2-2 нм), в которой находится измеряемая спектральная линия определяемого элемента. Детектор преобразует световой поток в электрический сигнал, который обрабатывается в регистрирующем устройстве так, чтобы на выходе атомно-абсорбционного спектрометра регистрировалась величина поглощения. Регистрирующее устройство синхронизировано с модулятором и реагирует только на прерывистый сигнал источника. Таким образом исключается воздействие излучения атомизатора — оно постоянно во времени и, следовательно, вызывает в детекторе постоянный ток, на который отсчетное устройство не реагирует.



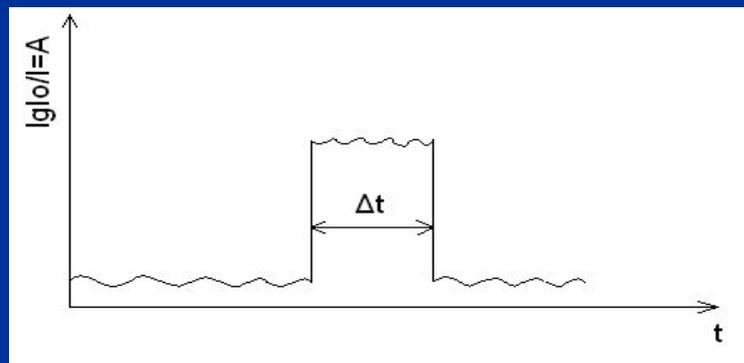
- Рис.3.2. Двухлучевая схема переменного тока: 1-луч сравнения; 2-измерительный луч; СИС-селективный источник света; ЗМод-модулятор с зеркальными лопастями; З* и З**-поворотные зеркала; Ат-атомизатор; ПЗ-полупрозрачное зеркало; Мон-монохроматор; УВП-устройство ввода пробы.



В данной схеме пучок света от селективного источника СИС попадает на зеркальные лопасти вращающегося модулятора ЗМод и делится на два луча. Луч 1 с помощью зеркальной оптической системы пропускается мимо атомизатора Ат прямо на вход монохроматора Мон. Это сравнительный луч света, с помощью которого можно провести измерение сравнительного (опорного) сигнала I_0 . В другой момент времени, после поворота модулятора ЗМод при вращении на некоторый угол, свет от селективного источника СИС с помощью зеркальной системы проходит уже через атомизатор и попадает на вход монохроматора. Это рабочий луч света 2, испытавший поглощение в атомизаторе на резонансной длине волны λ_0 . Он позволяет провести измерение полезного сигнала I . Оба луча света далее с помощью полупрозрачного зеркала ПЗ совмещаются на одном оптическом пути через монохроматор Мон. Соответствующие каждому лучу и характеризующиеся сдвигом по фазе выходные сигналы, полученные на фотоприемнике, разделяют, усиливают и сравнивают с помощью электронной системы обработки сигнала. Следовательно, используя данную схему, можно измерять соотношение I_0/I с высокой частотой, соответствующей частоте модуляции 200-400 Гц.

При равенстве интенсивностей лучей 1 и 2 сигнал абсорбции равен нулю. Если в ячейке атомизатора присутствуют атомы определяемого элемента, то происходит ослабление рабочего луча света 2, возникает сигнал разбаланса и регистрируется прибором, фиксирующим сигнал поглощения. За малые промежутки времени между отдельными измерениями I и I_0 дрейф интенсивности лампы и изменение чувствительности фотодетектора значительно измениться не могут (рис.3.3). Это сохраняет значительно большую стабильность нулевой линии. В такой конструкции спектрометра нет необходимости затрачивать большие усилия на обеспечение стабильности источника селективного излучения.

Рис.3.3. Измерение аналитического сигнала (абсорбции) A в двухлучевой схеме переменного тока (Δt – промежуток времени введения пробы в пламенный атомизатор)



Достоинства метода

- высокая избирательность определения индивидуальных элементов;
- высокая чувствительность (низкое содержание вещества в исследуемой пробе: 10^{-1} - 10^{-4} мг/л);
- хорошая воспроизводимость (относительное стандартное отклонение $\sim 0,01$ %);
- большая производительность (до 500 определений в час).[5]
- Этот метод позволяет определять около 70 элементов. В основном это металлы, но возможно применение метода и для определения некоторых неметаллов: As, B, I, P, Se, Si и Te. Причем для большинства определяемых элементов (около 40) возможно достижение относительно низких пределов обнаружения:
- в пламенном варианте – от десятых долей до десятков и сотен мкг/л;
- в электротермическом варианте – от тысячных до десятых долей мкг/л.

Для таких элементов как As, Cd, Hg, Se, Zn и некоторые другие, пределы обнаружения, реализуемые в методе атомно-абсорбционной спектрометрии, являются одними из самых низких в аналитической химии.

Современная техника атомно-абсорбционного анализа, реализуя гибкость метода, позволяет устанавливать содержание элементов в широком интервале концентраций:

- в пламени – от десятитысячных долей процента до десятков массовых процентов;
- в электротермических атомизаторах нижняя граница определяемых массовых долей для многих элементов составляет 10^{-6} - 10^{-4} % мас., верхняя – до диапазона пламенных определений.

Недостатки ААС

Атомно-абсорбционный метод не многоэлементный, требующий дополнительных комплектующих и расходных материалов (графитовые кюветы, источники возбуждения).

Применение ААС

В настоящее время с использованием данного метода можно анализировать как высокочистые водные и органические растворы, так и воды с морской соленостью и рассолы.

Метод успешно применяется для анализа как легкорастворимых металлов и сплавов, так и для объектов, которые достаточно трудно перевести в раствор: шлаки, разнообразные современные керамики, горные породы, минералы и другие.

Наиболее широко метод употребляется для анализа экологических объектов: природные и сточные воды, почвы, растения, биологические ткани и жидкости, корма, продукты питания, атмосферные выбросы, бытовая и техническая пыль и другие.