

Атомно-абсорбционная спектроскопия

- Особое место среди загрязняющих веществ занимают тяжелые металлы. Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах.
- Термин **тяжелые металлы (это металлы с большим атомным весом)**, характеризующий широкую группу загрязняющих веществ, получил в последнее время значительное распространение. В качестве критериев принадлежности используются многочисленные характеристики: атомная масса, плотность, токсичность, распространенность в природной среде. К **тяжелым металлам** относят более 40 металлов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 50 атомных единиц: **V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi** и др. По классификации Н. Реймерса, тяжелыми следует считать металлы с плотностью более 8 г/см³.
- Тяжелые металлы уже сейчас занимают второе место по степени опасности, уступая пестицидам и значительно опережая такие широко известные загрязнители, как двуокись углерода и серы.
- Основными источниками их служат: металлургические предприятия, сжигание угля, нефти и различных отходов, производство стекла, удобрений, цемента и автотранспорт и пр.

- **Наибольшее распространение для измерения содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды приобрели спектроскопические методы. К таким методам можно отнести атомно-эмиссионный, атомно-флуоресцентный и атомно-абсорбционный методы. Методы основаны на атомизации проб.**

▪ **МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

▪ **1. АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ.**

- Среди методов атомной спектromетрии наиболее прост в аппаратном отношении атомно-эмиссионный метод. Атомы возбуждаются термическим способом (пламя, дуга, искра, плазменные источники). Элементный состав веществ определяется по оптическим линейчатым спектрам **излучения** (испускания) атомов и ионов анализируемой пробы. Для каждого элемента характерны свои специфические линейчатые спектры излучения атомов и ионов, позволяющие идентифицировать эти элементы в анализируемой пробе, при этом интенсивность спектральных линий данного элемента зависит от его количественного содержания.

▪ **2. АТОМНО-ФЛЮОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ**

- Атомно-флуоресцентный метод основан на фотонном возбуждении электронов. В качестве возбуждающего излучения используется рентгеновское излучение, которое переводит нейтральные атомы анализируемого вещества в возбужденное состояние. При переходе из возбужденного состояния в нормальное, анализируемые атомы излучают энергию, которую фиксирует сцинтиляционный детектор. Этот сигнал пропорционален концентрации.

▪ **3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ**

- Метод основан на измерении величины селективного **поглощения** характеристического излучения атомным паром пробы. При прохождении через атомный пар интенсивность луча света определенной длины волны гаснет. Величину аналитического сигнала (оптической плотности), прямо пропорционального концентрации металла в атомном паре, фиксируют при измерениях, а затем вычисляют концентрацию металла в пробе.

▪

- Связь между величиной поглощения и концентрацией элемента в пробе выражается из закона Бугера-Ламерта-Бера $I=I_0e^{-kCl}$, который можно записать следующим образом:

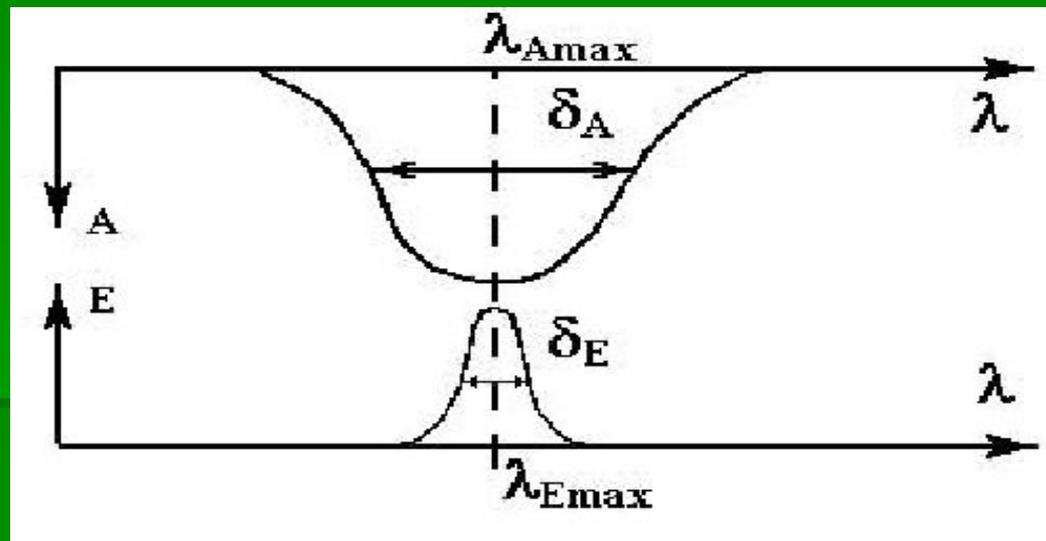
$$A = \lg(I_0/I) = klC$$

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

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

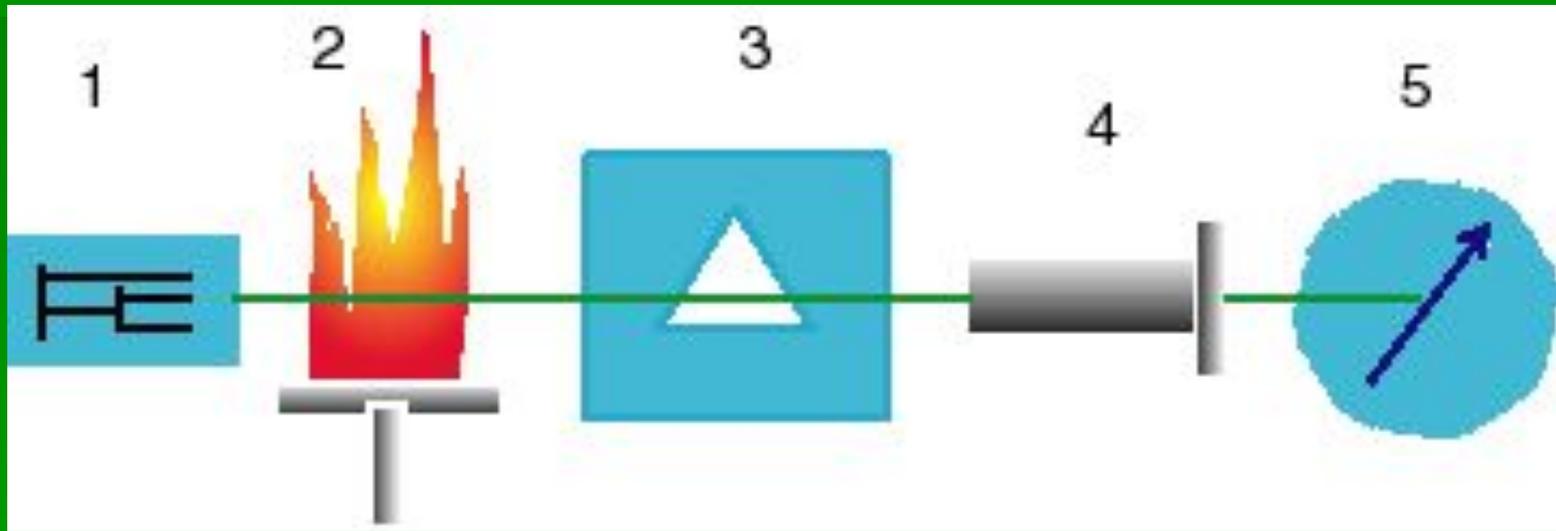
1) $\lambda_{E_{max}} = \lambda_{A_{max}}$, т.е. длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров $\lambda_{A_{max}}$, должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника $\lambda_{E_{max}}$.

2) $\delta A \geq 2\delta E$, т.е. полуширина линии поглощения атомных паров δA должна быть по крайней мере в два раза больше полуширины линии испускания источника δE .



Если первое условие не выполняется, атомная абсорбция вообще не происходит. Если не выполняется второе условие, то атомами поглощается лишь малая часть излучения источника. Это приводит к резкому ухудшению чувствительности атомно-абсорбционного определения.

Основные элементы ААС

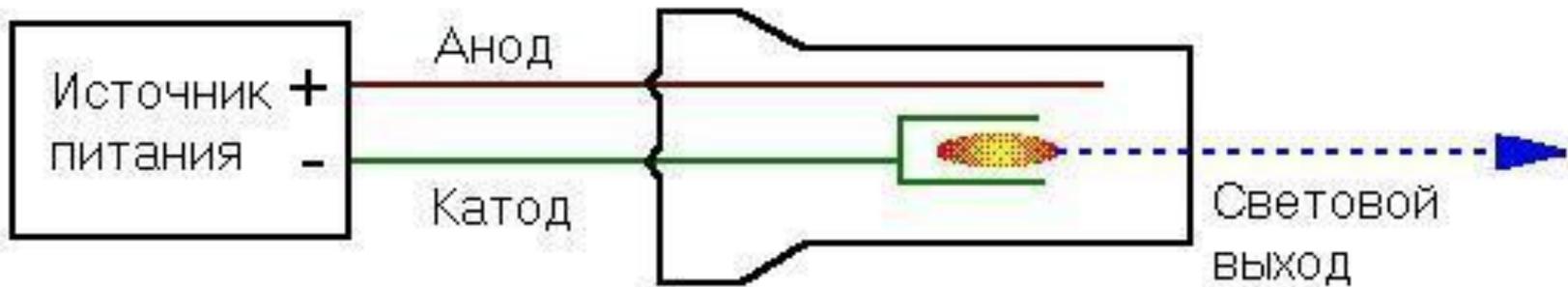


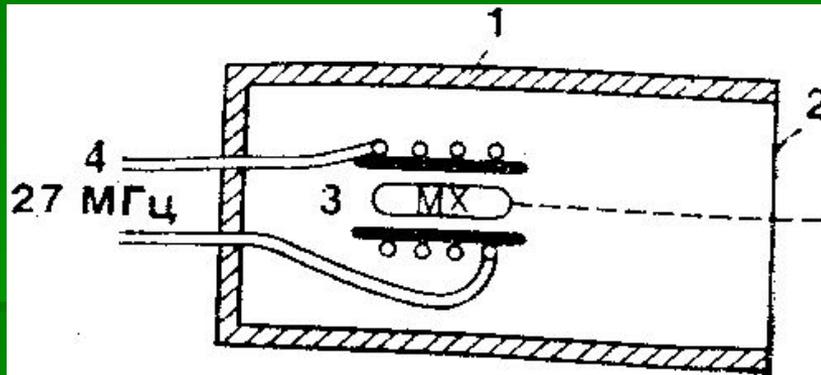
- 1-лампа; 2-атомизатор; 3-монохроматор; 4-преобразователь; 5-приемник.

Источники излучения

- 1. Лампа с полым катодом
- 2. Безэлектродная лампа
- 3. Настраиваемый лазер

- **1. Лампа с полым катодом** является газоразрядной. Она состоит из полого катода цилиндрической формы, вблизи которого находится вольфрамовая проволочка — анод. 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.





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

- 2. Внутри безэлектродной лампы** 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.
- 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.
- 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).

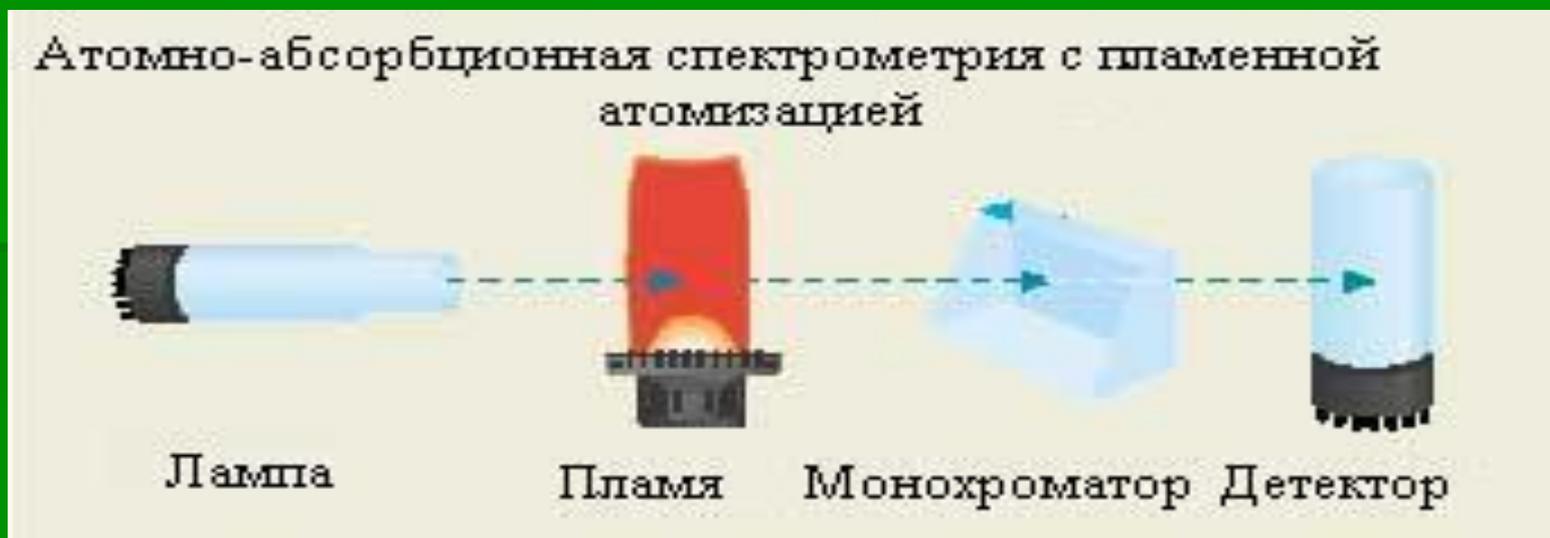
- **3. Настраиваемые лазеры**, имеющие определенные преимущества перед другими источниками. Их применение позволяет обойтись без большого набора ламп, так как один настраиваемый лазер можно использовать для всех элементов.
- Широкому использованию настраиваемых лазеров в атомно-абсорбционном анализе 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 и 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 окислителями.



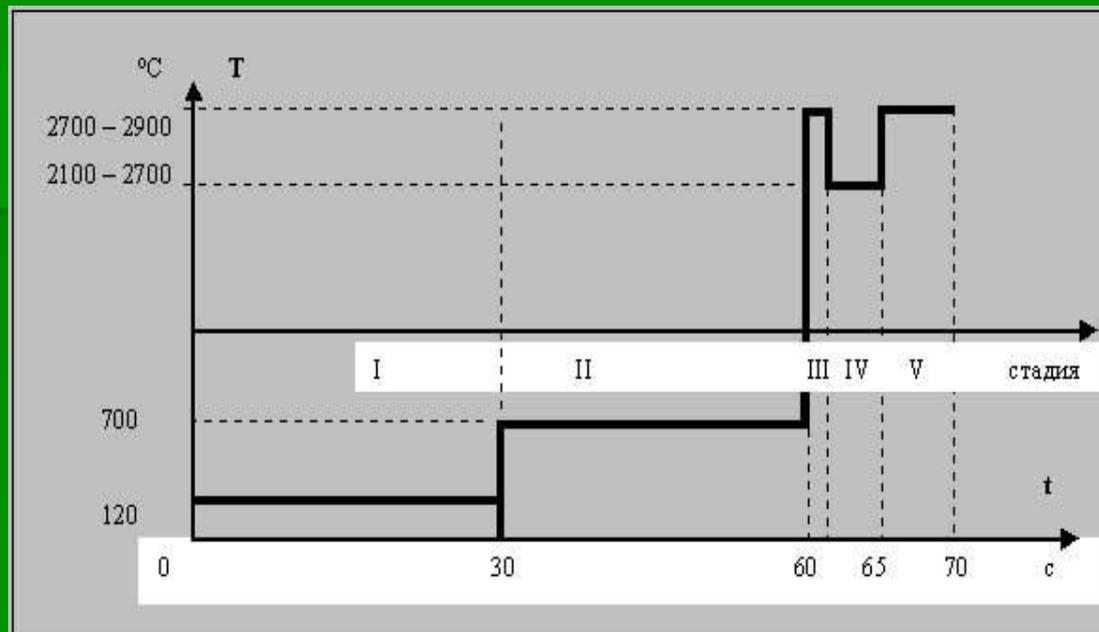
Непламенные методы атомизации.

- Наивысшую чувствительность в ААС имеют приборы с электротермической атомизацией, в которых, в отличие от приборов с пламенной атомизацией, атомизированная проба остается в замкнутом объеме кюветы, а не уносится газовым потоком, тем самым большее количество атомов пробы поглощают излучение лампы и чувствительность определения возрастает на 2-3 порядка.
- **Кювета** должна быть выполнена из материала, обладающего высокой тепло- и электропроводностью, хорошими механическими качествами, коррозионной устойчивостью во всем температурном интервале (50-3000°C), температурой плавления значительно большей 3000°C и ничтожным содержанием примесей (менее 10⁻⁶%). Единственным материалом, удовлетворяющим этим требованиям, является графит.



Температурная программа графитовой печи

- Электротермический атомизатор с графитовой кюветой нагревается по определенной температурной программе, показанной на рисунке. Вокруг графитовой трубки с постоянной скоростью пропускается инертный газ, также инертный газ пропускается во внутреннее пространство трубки и через отверстие для пробы выходит наружу. Инертный газ предохраняет нагретые части графитовой печи от воздействия атмосферного кислорода и способствует удалению испаренной и атомизованной пробы. Для нагрева графитовой печи требуются большие токи, поэтому нужна система охлаждения графитовых контактов, так называемые контакт-холодильники.
- Температурная программа проходит по следующим этапам: I этап - испарение растворителя (выпаривание); II этап - озоление, сгорание пробы, удаление компонентов матрицы; III этап - атомизация (при температуре разложения данного соединения определяемого элемента); IV этап - промежуточный; V этап - отжиг для устранения эффектов "памяти". После отжига анализируемую пробу дозируют только после охлаждения печи до 45-50⁰ С.



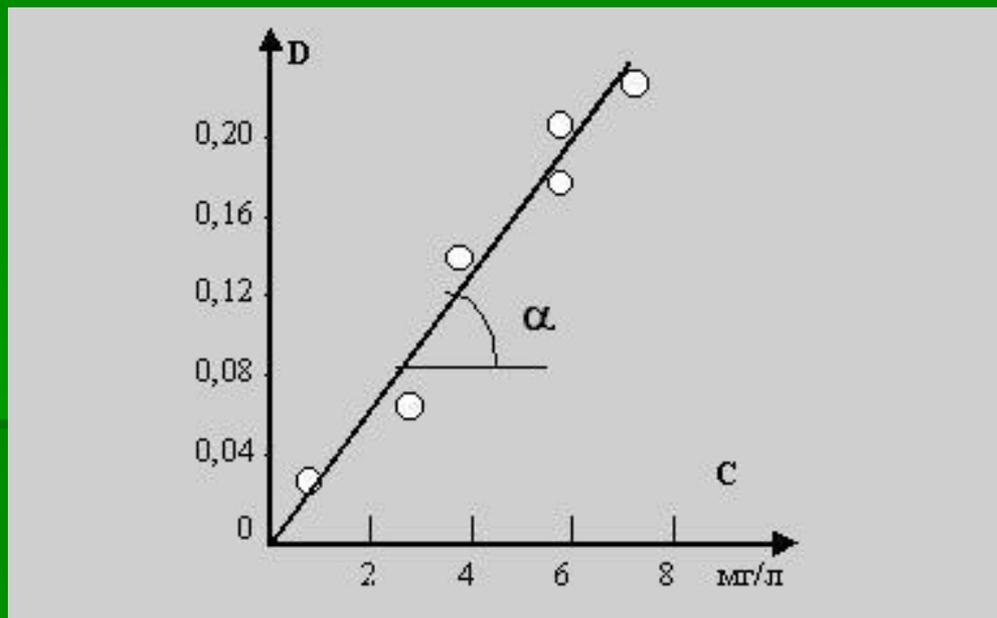
- **Построение градуировочной характеристики.**

- Построение градуировочной зависимости осуществляют перед измерением концентраций определяемого металла в пробах, а также после замены графитовой кюветы.

Для метода атомной абсорбции градуировочная характеристика описывается линейным уравнением:

- $D = a \cdot C + b$

- где D - оптическая плотность, соответствующая массовой концентрации металла в градуировочном растворе (аналитический сигнал); C - массовая концентрация металла в растворе мг/л ; a и b - коэффициенты.



Построив градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации, проводят измерения оптической плотности в неизвестной пробе. Зная оптическую плотность, можно определить концентрацию металла в пробе.

Преимущества пламенного метода. Дешевизна прибора.

Недостатки метода. Необходимо выполнение следующих условий.

1. Пламя должно быть высоко прозрачным (высокая пропускная способность во всем спектральном интервале от 193 до 852 нм).
2. 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.
3. Эффективность атомизации в пламени должна быть как можно большей. Этому обычно способствуют углеводородные радикалы продуктов сгорания, повышающие температуру пламени и увеличивающие степень атомизации.
4. Степень ионизации должна быть низкой. Согласно уравнению Саха ионизация быстро возрастает с повышением температуры.

Преимущества электротермического метода. Для атомизации пробы необходима температура 2000-3000 °С. При этом более 90% атомов находятся в невозбужденном состоянии, а остальные атомы и молекулы не могут его изменить, т.е. не влияют на величину атомного поглощения. Этот факт обеспечивает высокую селективность метода. Метод дает высокую чувствительность и низкие пределы обнаружения. Атомно-абсорбционные спектрофотометры обеспечивают высокую производительность.

Недостатки метода. Сложен переход от определения одного металла к другому, поскольку при этом обычно требуется смена источников излучения. Поэтому при серийных анализах удобнее использовать несколько приборов, каждый из которых настроен на измерение концентрации одного металла. Атомно-абсорбционные спектрофотометры имеют высокую стоимость, поэтому их лучше использовать в специализированных централизованных лабораториях с большим объемом работы или в городах, где велика концентрация загрязнений и нужен оперативный анализ каждой пробы.

Пределы обнаружения элементов методом ААС, мкг/л

Элемент	Пламя	Терм. атом.	ПДК	
			В водных объектах хозяйственно-питьевого назначения	В рыбохозяйственных водоемах
Алюминий	20	0,04	500	40
Барий	1	0,01	1	0,3
Бор	7000	20	500	-
Ванадий	40	0,2	100	1
Железо	5	0,02	300	50
Кадмий	1	0,003	1	5
Кобальт	10	0,01	-	5
Кальций	0,5	0,05	3500	6100
Магний	0,1	0,004	20	50000
Марганец	2	0,01	100	10
Медь	2	0,02	1000	1
Молибден	20	0,04	250	1,2
Мышьяк	200	0,2	50	10
Никель	5	0,1	100	10
Олово	70	0,2	-	20
Палладий	20	0,25	-	-
Свинец	100	0,05	30	10
Серебро	2	0,005	50	-
Стронций	2	0,02	7	10000
Тантал	1000	-	-	-
Титан	40	1	100	-
Хром	3	0,01	500	10
Цинк	1	0,01	0,01	10

Сравнение методов определения тяжелых металлов.

На таблице синим цветом показаны элементы, которые можно определить с помощью атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического методов. Фиолетовым цветом обозначены элементы, определяемые методами масс-спектрометрии и атомной эмиссии. Красным цветом показаны элементы, которые можно определить с помощью масс-спектрометрического метода, а желтым - с помощью атомно-эмиссионного.

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 18.99	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)															
			58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0	
			90 Th 232.0	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)	

	ICP/MS/AA		MS
	ICP/MS		ICP

- У различных методов различные пределы обнаружения. Метод ICP-MS (масс спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) является наилучшим по пределу обнаружения (1-10 ppt), далее следует метод GFAAS (атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой печью) - порядка ppb. Потом ICP-AES (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) - 1-10 ppb и FAAS (пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия) - порядка ppm.



■ Атомно-абсорбционный анализатор КВАНТ-2А (Квант)

■

Спектрометр предназначен для проведения количественного элементного анализа по атомным спектрам поглощения и испускания и, в первую очередь, для определения содержания металлов (до 70 элементов) в растворах их солей: в природных и сточных водах, в растворах - минерализатах консистентных продуктов, технологических и прочих растворах.



- **Атомно-абсорбционный спектрометр КВАНТ-2А-ГРГ (Квант)**

- Гидридная модель КВАНТ-2А-ГРГ в основном применяется для контроля питьевой воды, пищевых продуктов и продовольственного сырья, а также для экологического мониторинга



- **Атомно-абсорбционный анализатор КВАНТ-Z.ЕТА (Квант)**
- **Спектрометр предназначен для элементного анализа жидких проб различного происхождения и состава на уровне концентраций, измеряемых в мкг/л - нг/л. Основные области применения спектрометра - экология, пищевая промышленность, геология, металлургия, другие отрасли промышленности, научные исследования.**



- **Атомно-абсорбционный анализатор Nova300**
 - **(Analytik Jena AG)**

- Удобный в работе и надежный пламенный атомно-абсорбционный спектрометр с выдающимися характеристиками. Простая система атомной абсорбции с возможностями high-end систем. NovAA 300 - новая операционная концепция с ясным, интуитивно понятным интерфейсом - идеальный инструмент для повседневной лабораторной работы. Будучи автономным устройством NovAA 300 отвечает требованиям как простых так и сложных задач в зависимости от выбранного дополнительного оборудования.



■ Атомно-абсорбционный анализатор Simaa 6100 (Perkin Elmer)

- В настоящее время фирма занимает лидирующее положение в мире (более 35 % мирового рынка) в производстве приборов для элементного анализа, а такие приборы, как SIMAA-6000, Optima-3000, Elan-6000 по ряду технических характеристик не имеют себе равных. Новая серия атомно-абсорбционных спектрометров AAnalyst явилась прорывом в своей области. За счет внедрения огромного количества технических новинок (новый твердотельный детектор, улучшенная оптика, новые лампы, автоматическая юстировка, автоматическая смена режимов работы) удалось создать приборы с высочайшей чувствительностью без ухудшения воспроизводимости и без увеличения цены.



- **Атомно-абсорбционный анализатор АА-6800/АА-6650 (Shimadzu)**

- Высококласные спектрофотометры моделей АА-6800/АА-6650 оснащены двумя атомизаторами: пламенным и высокочувствительным электротермическим, смена которых осуществляется автоматически (АА-6800) или полуавтоматически (АА-6650). Спектрофотометры полностью компьютеризированы.



■ Спектрометр атомно-абсорбционный МГА-915 (Люмекс)

- Спектрометр МГА-915 обладает следующими характеристиками:
Универсальность и селективность. Высокая селективность связана с использованием высокоэффективного варианта селективного атомно-абсорбционного анализа – Зеемановской модуляционной поляризационной спектрометрии. Анализатор МГА-915, благодаря своей высокой селективности, позволяет определять содержание широкого круга элементов в пробах самого разного состава – без или с минимальной пробоподготовкой. Высокая чувствительность. Пределы обнаружения элементов на уровне лучших атомно-абсорбционных спектрометров, предлагаемых на рынке аналитического оборудования.

