

# АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Общую идею атомной эмиссии и атомной адсорбции, как процессов имеющих сходный механизм, можно представить следующим образом. Предположим, что пунктирная линия на рисунке 1 ограничивает облако атомов, свободных от всех молекулярных связей. Этим атомам можно сообщить энергию в виде тепла. При этом некоторые атомы возбуждаются и переходят на более высокие энергетические уровни. Через короткий промежуток времени возбужденные атомы возвращаются в исходное состояние, выделяя при этом лишнюю энергию в виде света. Таким образом получают эмиссионные спектры.

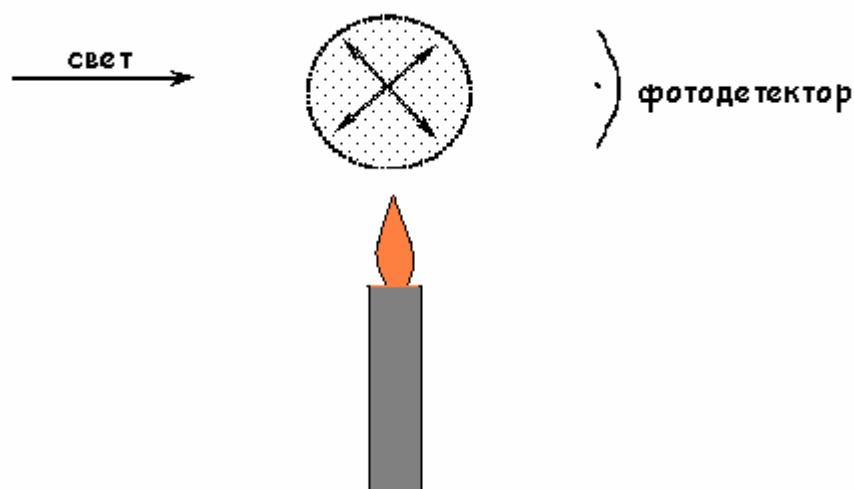


Рис. 1. Схематическое изображение принципа атомной спектроскопии

Возбуждать атомы может не только тепловая энергия, но и энергия света, длина волны которого соответствует энергии, требуемой для перехода атомов с нижних энергетических уровней на более высокие. Атомы, возбужденные за счет поглощения световой энергии, также возвращаются в исходное состояние, излучая избыток энергии в виде света. Так получают спектры флуоресцентные, а сам процесс называется флуоресценцией, и применяется в атомно-флуоресцентной спектроскопии.

Процесс поглощения света атомами называется атомной адсорбцией.

Таким образом, **атомно-абсорбционный метод анализа**, как следует из названия, **основан на измерении поглощения излучения внешнего источника веществом, находящемся в атомарном состоянии.**

Атомы в основном состоянии способны поглощать излучение, обладающее дискретными значениями энергии. Изменение температуры вызывает экспоненциальное изменение числа атомов, способных излучать свет, но почти не влияет на число атомов, которые могут свет поглощать. Поэтому эмиссионные методы очень чувствительны к изменению температуры, а при абсорбционных измерениях такое влияние незначительно.

Количественный анализ в атомно-абсорбционном методе основан на измерении величины поглощения света атомами анализируемого вещества. Так же как и для молекулярного поглощения, интенсивность электромагнитного излучения ослабляется, при прохождении через поглощающий слой паров атомов, прямо пропорционально их концентрации. Это изменение интенсивности света описывается законом Бугера-Ламберта-Бера (в интегральной форме):

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \cdot e^{-E_{\lambda} \cdot C \cdot l}$$

где  $I_{0\lambda}$  – интенсивность излучения, падающего на поглощающий слой

$I_{\lambda}$  – интенсивность излучения, вышедшего из поглощающего слоя толщиной  $l$  и концентрацией  $C$

$E_{\lambda}$  – коэффициент пропорциональности (поглощения), зависящий от природы вещества и длины волны излучения  $\lambda$ .

Процесс поглощения света атомным паром реализуется за счет переходов из основного (невозбужденного) электронного состояния в различные возбужденные. Эти переходы различаются энергией, и, следовательно, длиной волны, а также вероятностью перехода.

### Аппаратура

Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра имеет следующий вид (Рис.2):

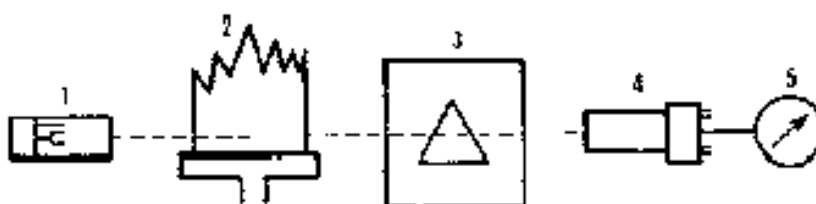


Рис.2 Основные узлы атомно-абсорбционного спектрофотометра.

- 1 – источник излучения – лампа с полым катодом; 2 – атомизатор - пламя;  
 3 – монохроматор с входной и выходной щелью; 4 – фотоумножитель;  
 5 – регистрирующее и показывающее устройство



Рис.3. Внешний вид атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Лампа с полым катодом является источником излучения (источником линейчатых спектров) и представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом неона или, чаще, аргоном, под низким давлением 1 – 3 мм рт столба. (Рис. 4).

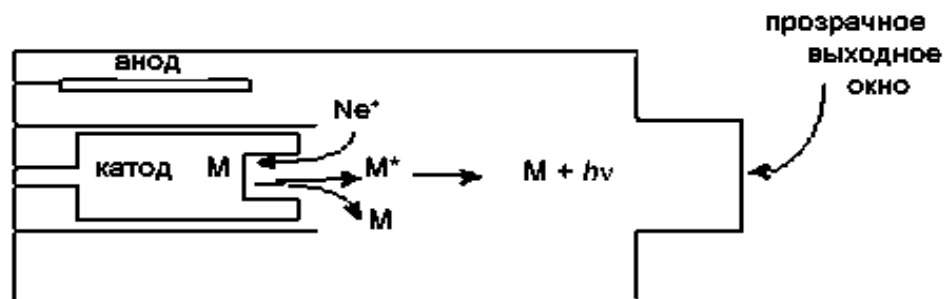


Рис. 4. Схематическое изображение лампы с полым катодом и механизма получения монохроматического излучения

Внутри баллона находятся два электрода – катод и анод (вольфрамовая проволочка). Катод имеет форму чаши и изготовлен из определяемого элемента или композиции нескольких элементов. При подаче постоянного напряжения 400 – 600 В на электроды возникает тлеющий разряд с образованием положительных ионов газа-наполнителя. Последние бомбардируют катод, выбивая атомы металла в газовую фазу. Там атомы металла возбуждаются и, переходя вновь в стационарное состояние менее чем через  $10^{-7}$  секунды, возбужденные атомы испускают излучение, определенных длин волн, характерное для свободных атомов соответствующего элемента. Таким образом, спектр излучения лампы с полым катодом – это атомный спектр материала катода (плюс линии, испускаемые возбужденными ионами газа-наполнителя). Из этого спектра с помощью дифракционного монохроматора (см. блок 3 на рис.2) выделяют одну (как правило, наиболее интенсивную) линию и используют её для атомно-абсорбционного определения соответствующего элемента.

### Атомизатор

Назначение атомизатора – перевод пробы в атомный пар с возможно большей эффективностью. Основной способ атомизации – нагревание пробы до 2500 – 3500 °С. Для этой цели используется пламя или электрический ток.

Пламя – это низко температурная плазма, в которой протекают химические реакции, поддерживающие температурный режим. В спектроскопии обычно используется пламя горючих газов – ацетилена, реже пропана в смеси с окислителями – воздухом или закисью азота.

В аналитической практике наиболее широкое распространение получило пламя ацетилен – воздух. Это пламя наиболее стабильно, имеет высокую пропускаемость в аналитическом диапазоне длин волн и слабую собственную эмиссию, обеспечивает высокую эффективность атомизации более 30 элементов, в том числе щелочных и щелочно-земельных металлов.

Использование пламени ацетилен – закись азота с температурой до 3200 °С позволило определять почти все элементы.

Для получения пламени и подачи в него исследуемой пробы используются различные конструкции горелки и распылители. Горючее, окислитель и проба в виде аэрозоля смешиваются, как правило, предварительно.

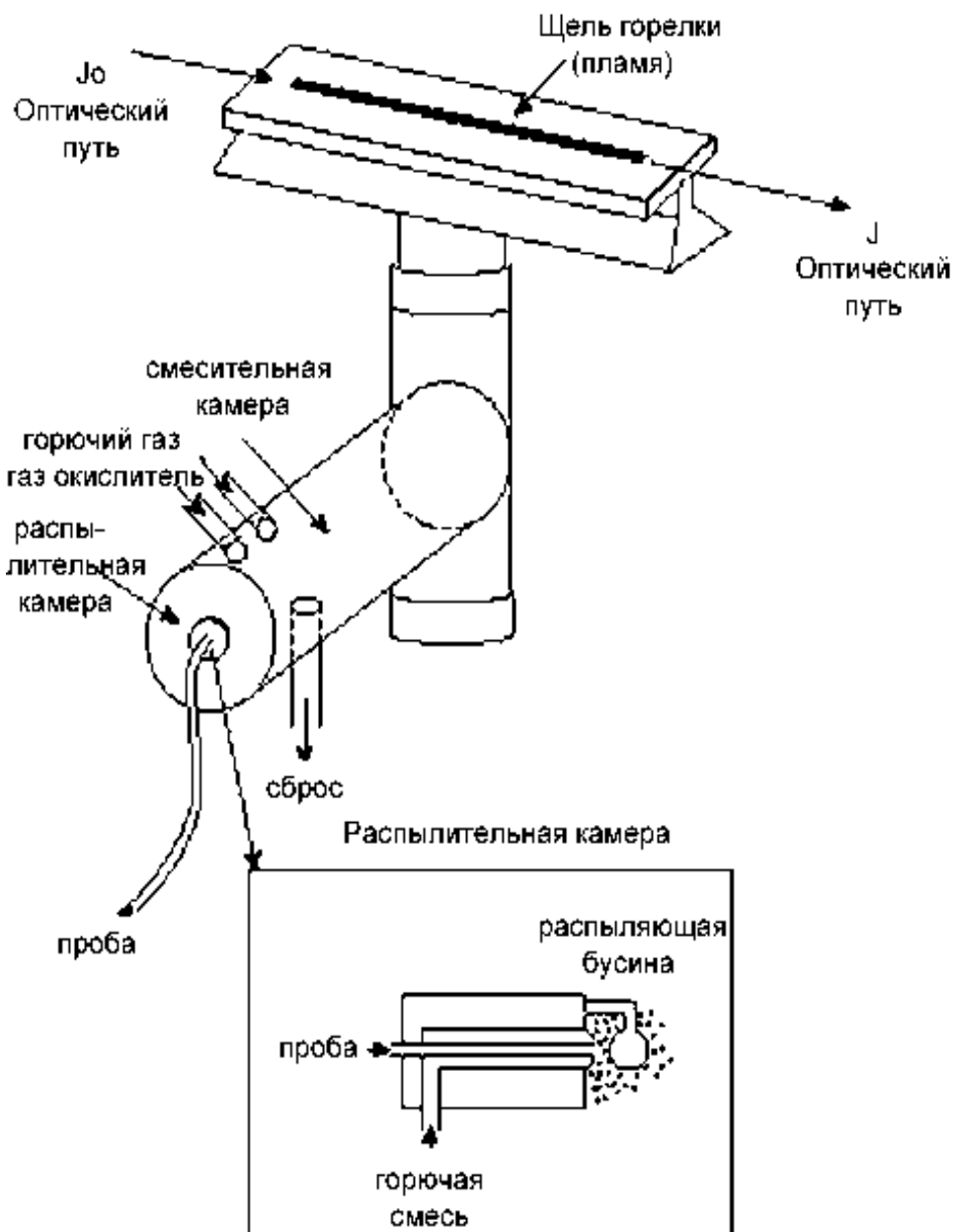


Рис. 5. Блок пламенной атомизации.

Чувствительность атомно-абсорбционного анализа с атомизацией в пламени ограничена происходящими в ней побочными процессами и кратким временем пребывания в нем частиц – около  $10^{-3}$  секунды. Лишь менее 5 –15% атомов из наиболее мелких аэрозольных капель атомизируются.

Увеличение чувствительности наряду с совершенствованием пламенных систем можно получить и с помощью электротермической атомизации. Атомизация осуществляется в специально печи в инертной атмосфере, по специальной программе, разделяющей по времени на этапы – высушивание, озоление, атомизация, прожиг (очистка печи перед очередным анализом). Электротермическая атомизация осуществляется обычно в графитовых трубках, нагреваемых электрическим током большой силы. Такой способ был предложен Львовым.

## Монохроматор

Монохроматор служит для выделения спектральных линий, поглощение которых используется для аналитических целей. Основными элементами монохроматора являются: входная щель, диспергирующий элемент, выходная щель, зеркала и линзы для управления размерами и распространением светового потока.

## Детектор

Детектор служит для превращения прошедшего через выходную щель монохроматора светового потока в электрический сигнал. Для этой цели используются фотоэлектронные умножители ФЭУ. Электрический переменный сигнал регистрируется с помощью отсчетного устройства, проградуированного в единицах пропускания  $T$ , % и оптической плотности  $D$ .

## Оптические схемы спектрофотометров ААС

ААС подразделяются на однолучевые и двухлучевые. В однолучевом приборе  $I_\lambda$  и  $I_{0\lambda}$  измеряются последовательно, что требует высокой стабильности детектора и усилителя.

В двухлучевом приборе световые потоки  $I_\lambda$  и  $I_{0\lambda}$  измеряются одновременно, поэтому любые флуктуации коэффициента усиления, дрейфа чувствительности ФЭУ не меняют величину отношения  $I_\lambda$  и  $I_{0\lambda}$ .

## Основные характеристики метода

Чувствительность метода – отношение изменения оптической плотности к изменению концентрации:

$$k = dD/dC$$

где  $k$  – чувствительность

$D$  – оптическая плотность

$C$  – концентрация

Чувствительность метода зависит от многих факторов – вероятности электронного перехода, типа атомизатора, эффективности атомизации и т.д. Существующие методические приёмы позволяют повышать или, наоборот, понижать чувствительность.

## Характеристическая концентрация

Характеристическая концентрация  $C_x$  определяется как концентрация элемента в растворе, которой соответствует пропускание  $T = 99\%$  (оптическая плотность  $D = -\lg T = 0,0044$ )

## Методика атомно-абсорбционных определений

Различают несколько приемов измерений физических величин для установления концентраций. Важнейшими из них являются метод **градуировочного графика**, **метод добавок**, **метод стандарта**, **метод прямого отсчета** и **титрование с установлением точки эквивалентности (стехиометричности) по измеренным физическим величинам**.

**Метод градуировочного графика.** Линейная зависимость между измеряемой величиной интенсивности **аналитического сигнала**  $F$  и концентрацией  $C$  может быть представлена уравнением

$$F = a + bC \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные величины.

Если известны значения величин  $a$  и  $b$ , то по измеренной количественной характеристике величины интенсивности сигнала  $F$  можно найти значение концентрации. Для определения параметров уравнения готовится серия эталонных растворов, имеющих заданные концентрации  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ , для которых измеряются величины  $F_1, F_2, F_3, \dots, F_n$ . Решая систему из  $n$

уравнений, находят параметры  $a$  и  $b$ . Эти параметры можно найти также графическим способом, если на оси абсцисс отложить значения концентраций в эталонных растворах, а на оси ординат – соответствующие значения  $F$ . По пересечению полученной прямой линии с осью ординат (рис.6) определяется величина  $a$  и по тангенсу угла наклона прямой – величина  $b$ .

Найденные таким образом константы уравнения связи между величиной  $F$  и концентрацией  $C$  представляют собой средние значения из ряда экспериментально измеренных величин. Поэтому погрешность определения этих констант уменьшается с увеличением числа измерений.

Градуировочный график позволяет устанавливать концентрацию  $C_x$  определяемого компонента по измеренному значению  $F_y$  для исследуемого раствора, не прибегая к вычислению, т. е. находить значение концентрации по точке на оси абсцисс, отвечающей измеренному значению величины.

Для устранения возможного влияния матрицы в эталонные (калибровочные) растворы вводят элементы составляющие матрицу в максимальном приближении к качественному и количественному составу образца. В случаях, когда смоделировать в калибровочных растворах состав образца невозможно, анализ проводят методом добавок.

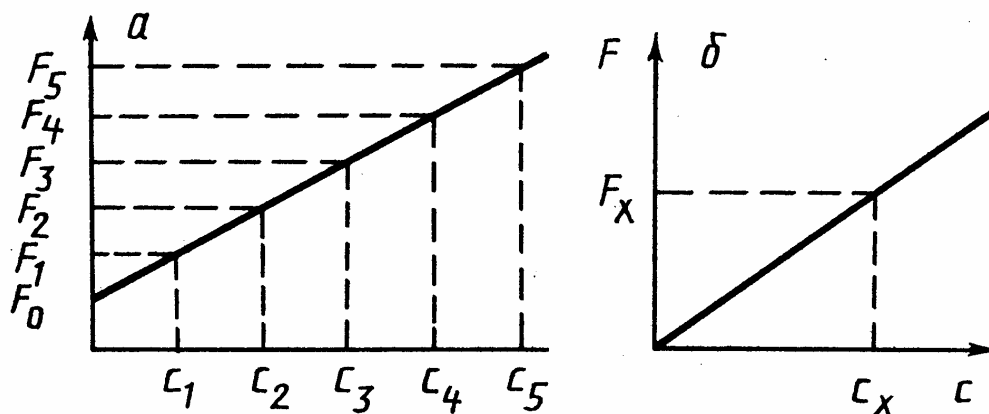


Рис.6. Градуировочные графики: а – прямая не проходит через начало координат; б – прямая проходит через начало координат.

**Метод добавок.** Нередко измеряемое свойство зависит не только от концентрации определяемого компонента, но и ряда других факторов (например, посторонние примеси, гидролиз продукта реакции, сопутствующие окислительно-восстановительные процессы и т.д.). Поэтому измерение физической величины растворов различной степени разбавления может дать значительные отклонения от ожидаемой зависимости. Кроме того, условия, при которых строится градуировочный график, могут не совпадать с условиями контрольных измерений. Эти отклонения нередко являются источниками погрешностей. Для предупреждения таких погрешностей используется метод добавок. Сущность метода состоит в измерении  $F_1$  исследуемого раствора концентрации  $C_x$  с последующим введением в него эталонной добавки определяемого компонента и повторным измерением  $F_2$ . Если зависимость между  $F$  и концентрацией линейная, значение  $C_x$  можно найти по уравнениям

$$F_1 = K C_x \quad (2)$$

$$F_2 = K(C_x + C_0), \quad (3)$$

где  $C_0$  – концентрация эталонной добавки;  $K$  – постоянная величина.

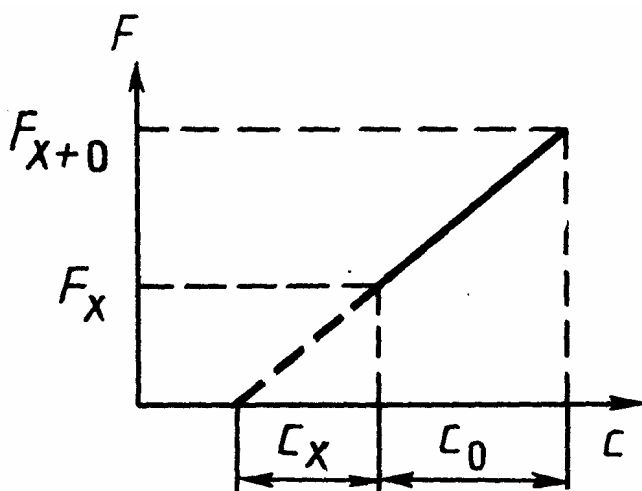


Рис. 7. Способ нахождения концентрации вещества методом добавок.

При совместном решении этих уравнений получаем:

$$C_x = \frac{F_1}{F_2 - F_1} C_0 \quad (4)$$

Рассчитать величину  $C_x$  можно и графическим способом. Для этого по оси абсцисс откладывается значение концентрации, а по оси ординат — измеряемой величины  $F$  (рис. 7). Экстраполяцией прямой линии, отвечающей уравнению (1), до пересечения с осью абсцисс находится отрезок, равный значению искомой концентрации. Чтобы уменьшить погрешность определения, можно применить несколько различных по величине стандартных добавок.

**Метод прямого отчета.** Если в уравнении, выражающем зависимость между свойством и концентрацией, известны входящие в него константы, концентрацию можно вычислять непосредственно по измеренной физической величине. Например, в фотометрическом анализе концентрация окрашенного соединения вычисляется по значению оптической плотности раствора согласно закону светопоглощения:

$$D = \varepsilon l C, \quad (5)$$

где  $D$  — оптическая плотность раствора (связана со способностью раствора поглощать проходящее через его слой шириной  $l$  излучение),  $C$  — концентрация,  $\varepsilon$  — молярный коэффициент поглощения, определяется природой растворённого вещества.  $\varepsilon$  и  $l$  известны, что позволяет производить прямой расчёт концентрации по измеренному значению  $D$ .

Нахождение концентраций по уравнениям связи можно отнести к числу наиболее простых и нетрудоемких способов. Однако в лабораторной практике предпочтение отдается методу градуировочного графика или методу добавок. Недостатком расчетного метода является то, что теоретически установленная связь между концентрацией и физической величиной строго соблюдается только в идеальных условиях. При решении практических задач в большинстве случаев вероятны некоторые отклонения от установленных закономерностей (сопутствующие химические процессы в растворе, неидеальная работа измерительной системы и т. д.).

Изменения условий диспергирования, испарения и атомизации анализируемого вещества, протекание в атомизаторе побочных химических процессов взаимодействия атомов определяемого вещества с компонентами пробы, продуктами сгорания углеводородного топлива не позволяет однозначно оценивать концентрацию атомов в поглощающем слое по их концентрации в пробе. Вследствие этого невозможно рассчитать коэффициент поглощения  $K_x$  и теоретически найти зависимость оптической плотности  $D$  от концентрации  $C$  ( $D = f(C)$ ). Поэтому все количественные методы анализа в ААС носят сравнительный характер и проводятся с использованием эталонных образцов методом калибровочного графика или методом добавок.

При низких концентрациях элемента в пробе, высокой степени атомизации и отсутствия влияния посторонних элементов, зависимость оптической плотности от концентрации имеет линейный характер и прямая проходит через начало координат. Учитывая это, стандартные растворы и анализируемые образцы разбавляют до концентраций, значение оптических плотностей которых не превышает 0,6 – 0,7.

## **ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

### **Приготовление анализируемых растворов**

Количественное определение компонентов проводят в металлических сплавах. Для этого на аналитических весах взвешивают две навески одного образца баббита примерно по 0,1 г каждая. Баббиты (сплавы, содержащие свинец, сурьму, олово и медь) используют в качестве антифрикционных материалов. Каждую навеску растворяют при нагревании в конической колбе, снабженной клапаном Бунзена для предотвращения разбрызгивания раствора в смеси 10 мл концентрированной соляной кислоты и 1 мл концентрированной азотной кислоты. Полученный раствор **количественно** переносят в мерную колбу на 100 мл и используют для определения в сплаве олова и сурьмы. Концентрации этих элементов в полученном растворе соответствуют рабочему диапазону и составляют 40 – 100 ppm. Для количественного определения содержания меди, полученный раствор следует разбавить еще в 20 раз, приготовив 50 мл раствора, содержащего 2-5 ppm меди. Кроме того, ввиду возможного присутствия определяемых элементов в реактивах, следует приготовить холостые растворы, содержащие азотную, соляную кислоты и воду в количествах, равных использованным при растворении сплава.

### **Этапы работы на атомно-абсорбционном спектрофотометре**

Внешний вид рабочей панели атомно-абсорбционного спектрофотометра представлен на рис. 8.



1. Поверните потенциометры регулировки тока ламп 14-17 и 29-32 против часовой стрелки до упора.
  2. Переключатель напряжения ФЭУ 25 установите в положение 4.
  3. Переключатель Постоянная времени 28 установите в положение 1 сек.
  4. Переключатель ступенчатого регулирования коэффициента усиления 27 установите в положение 1.
  5. Переключатель диапазонов измерений 12 установите в положение 0 – 100.
  6. Ширину щели ручкой 6 установите в положение 15 мк, значение отсчитывается по индикатору 5.
  7. Переключатель питания ламп первой линии 18 установите в положение 0.
  8. Установите переключатель питания ламп второй линии 33 на номер, указанный на барабане турели.
  9. Установите рабочую длину волны ручкой 4, величина которой отсчитывается по индикатору 3.
  10. Нажмите сетевой выключатель 11. При этом загорится контрольная лампочка и лампа полого катода.
  11. Нажмите кнопку контроля лампы 2 – 10, и с помощью ручки 29 – 32 (совпадающей с номером на барабане турели) установите силу тока лампы 5-6 мА. Отсчеты по самой нижней шкале миллиамперметра 1.
- После выполнения этих операций наблюдается некоторое отклонение стрелки показывающего прибора.

12. Легким вращением рукоятки установки длины волны 4 вправо-влево добейтесь максимального отклонения стрелки показывающего прибора 1, причем последующее вращение рукоятки в любую сторону должно только уменьшать показания стрелки прибора.

**Примечание:** Иногда наблюдается чрезмерно большое отклонение стрелки миллиамперметра. Немедленно уменьшите ручкой 25 напряжение ФЭУ до **3** или **2**, чтобы стрелка прибора отклонилась на середину шкалы миллиамперметра.

13. С помощью рукояток Ток лампы 29-32 , Коэффициент усиления 27, Ширина щели 6 установите стрелку миллиамперметра в крайнее правое положение.