

ЛЕКЦИЯ 4. Атомно-абсорбционная спектроскопия

1. Теоретические основы метода ААС
2. Устройство атомно-абсорбционного спектрофотометра
3. Метрологические характеристики и аналитические возможности метода

1. Теоретические основы метода ААС. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) основана на поглощении излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами. Таким образом, в ААС необходима предварительная атомизация пробы. Аналитический сигнал в ААС формируют невозбужденные атомы. Величина оптической плотности атомного пара (A) в соответствии с основным законом светопоглощения пропорциональна концентрации поглощающих частиц ($c_{ат.}$) – атомов определяемого элемента в атомизаторе:

$$A = k_{ат.} l c_{ат.}$$

где $k_{ат.}$ - коэффициент поглощения света свободными атомами;
 l - длина оптического пути (толщина слоя атомного пара).

При постоянных условиях атомизации и заданном режиме работы прибора концентрация атомов в атомизаторе $c_{ат.}$ прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента в пробе (c). Таким образом, можно записать:

$$A = k l c \quad (1)$$

где k - коэффициент, включающий в себя как собственно коэффициент поглощения $k_{ат.}$, так и коэффициент перехода от $c_{ат.}$ к c . Коэффициент пропорциональности k является сугубо эмпирической величиной, которая зависит от условий анализа и находится опытным путем (градуировка).

Роль атомизатора в ААС состоит в переводе пробы в атомарное состояние. Поэтому рабочий диапазон температур в ААС (около 800-3000⁰С). Основные типы источников атомизации, применяемые в ААС, – это *пламена* и *электротермические* (непламенные) атомизаторы.

Пламя. Пламенный атомизатор для ААС представляет собой различные варианты щелевых горелок, в которых пламя имеет форму вытянутой узкой щели. Тем самым обеспечивается большая длина оптического пути l , в соответствии с уравнением (1), увеличение аналитического сигнала.

Важнейшее достоинство пламенных атомизаторов – высокая стабильность режима работы. Основной недостаток – низкая эффективность атомизации, связанная с тем, что проба подается в атомизатор в виде раствора с большой скоростью и, таким образом, находится в условиях высокой температуры весьма малое время.

Электротермические атомизаторы. Способ электротермической атомизации (ЭТА) в ААС изобретен Б.В. Львовым (в 1959-1960гг.) и в дальнейшем неоднократно совершенствовался. В настоящее время наиболее распространенной конструкцией электротермических атомизаторов является небольшая трубка (длина несколько сантиметров, внутренний диаметр до 1 см), обычно графитовая, нагреваемая электрическим током большой силы. В верхней части трубки имеется небольшое отверстие для ввода пробы. Жидкие пробы вводят микрошприцем, возможен анализ и твердых проб. Для предотвращения быстрого выгорания графита атомизатор помещают в атмосферу инертного газа - обычно аргона высокой чистоты. Электротермическая атомизация имеет много преимуществ перед пламенной. Главное из них – значительное повышение чувствительности определения вследствие увеличения эффективности атомизации.

В ААС имеется наличие в приборе источников внешнего излучения. Главное требование, предъявляемое к ним – высокая степень монохроматичности излучения, обусловленная узкополосной структурой атомных спектров поглощения (ширина линий порядка 10^{-3} - 10^{-2} нм).

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

Лампа с полым катодом представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом под низким давлением, внутри которого находятся два электрода – катод и анод. Катод имеет форму чаши и изготавливаются из чистого металла. При подаче напряжения на электроды 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. Таким образом, спектр излучения лампы с полым катодом это атомный спектр материала катода (плюс линии, испускаемые возбужденными ионами газа-наполнителя). Из него с помощью обычного дифракционного монохроматора можно выделить одну (обычно наиболее интенсивную) линию и использовать ее для атомно-абсорбционного определения соответствующего элемента.

Безэлектродные разрядные лампы 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. Безэлектродные разрядные лампы изготавливают главным образом для определения неметаллов (As, Se, Te, P) и летучих металлов (Hg, Rb, Cs).

Серьезный недостаток разрядных ламп – их «узкая специализация»: каждая лампа пригодна для определения только одного элемента.

Существуют, правда, и многоэлементные лампы, в которых катод изготовлен из смеси (сплава) нескольких элементов, но у них эксплуатационные характеристики, как правило, хуже, чем у одноэлементных.

Спектральные помехи. В ААС наблюдаются различные эффекты, искажающие результаты анализа. Основными оптическими (спектральными) помехами в ААС являются излучение и поглощение фона.

2. Устройство атомно-абсорбционного спектрофотометра. При возбуждении атомов (атомно-эмиссионная спектрометрия) только очень небольшое количество атомов в пламени фактически присутствует в возбужденном состоянии. Таким образом, существует большой процент атомов, которые находятся в основном состоянии и могут быть возбуждены с помощью других средств, таких как луч света. ААС использует этот факт. Таким образом, ААС очень похожа на спектрофотометрию молекулярного поглощения в том смысле, что поглощение света (атомами основного состояния) измеряется и связано с концентрацией. Основные различия заключаются в конструкции прибора, особенно в отношении источника света, «контейнера для образца» и расположения монохроматора. Основная схема прибора ААС показана на рисунке 1.

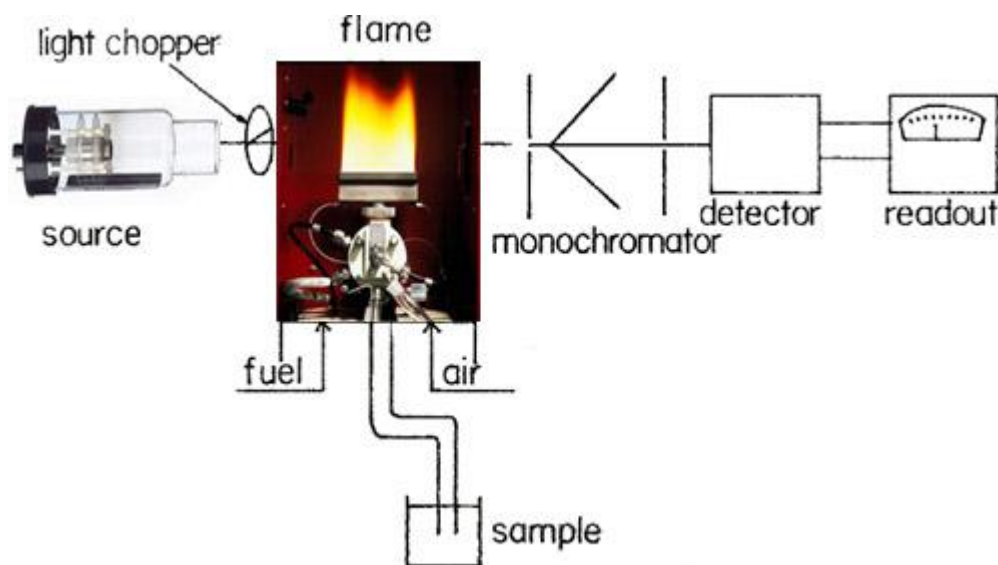


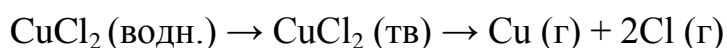
Рисунок 1 – Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра

Источник света, называемый трубкой с полым катодом, представляет собой лампу, которая излучает именно ту длину волны, которая необходима для анализа (без использования монохроматора). Свет направлен на пламя, содержащее образец, который аспирируется тем же методом, что и в фотометрии пламени. Пламя обычно широкое (4-6 дюймов), что дает достаточно большую длину пути для обнаружения небольших концентраций атомов в пламени. Световой луч затем поступает в монохроматор, который настраивается на длину волны, которая поглощается образцом. Детектор

измеряет интенсивность света, которая после регулировки выводится на показание, как в однолучевом молекулярном приборе. Также как и в случае с молекулярной средой, поглощение подчиняется **закону Бугера-Ламберта-Бера**. Все атомные частицы имеют поглощающую способность, а ширина пламени равна длине пути, b . Таким образом, измеряют оптическую плотность (A) стандартов и образцов и определяют концентрации, как в ранее представленных процедурах, с использованием закона Бугера-Ламберта-Бера.

Здесь возникает вопрос о том, как детектор может измерять только интенсивность света, которая не поглощается (что и должен делать детектор в любом абсорбционном эксперименте), и не измерять свет, излучаемый теми же атомами в пламени, поскольку оба источника света присутствуют и имеют одинаковую длину волны. Ответ связан с прерывателем света на рисунке 1. Свет «прерывается» вращающимся элементом, так что детектор видит переменные интенсивности света. В один момент считывается только свет, излучаемый пламенем, поскольку свет от источника отключается, а в следующий момент измеряется свет от излучения пламени и от пропускания света источника. Электроника детектора такова, что сигнал излучения вычитается из общего сигнала, и тогда измеряется эта разница, которая равна адсорбции. Обычно это то, что отображается на индикаторе. Двойные лучевые спектрофотометры также используются в ААС. В этом случае, второй луч не проходит через второй контейнер для образцов (так как трудно получить два близко подобранных пламени). Второй луч просто обходит пламя и напрямую передается на детектор. Этот подход устраняет изменения из-за колебаний в интенсивности источника (основная цель), но не устраняет эффекты из-за пламени (кювета) или других компонентов в образце (пустые компоненты).

Процесс преобразования аналита в свободный газообразный атом называется **атомизацией**. Превращение водного аналита в свободный атом требует, чтобы мы удалили растворитель, улетучили аналиты и, при необходимости, разложили аналит на свободные атомы. Например, десольватация водного раствора CuCl_2 оставляет нас с твердыми частицами CuCl_2 . Превращение частиц CuCl_2 в газовые фазы, атомы Cu и Cl требует тепловой энергии.



Существует два распространенных метода распыления: **распыление в пламени и электротермическое распыление**.

Распылитель пламени. На рисунке 1 показан типичный узел распыления пламени. В показанном здесь устройстве водный образец втягивается в узел путем пропускания потока сжатого воздуха под высоким давлением через конец капиллярной трубки, погруженной в образец. Когда

образец выходит из распылителя, он ударяется о стеклянный ударный шарик, превращая его в мелкий аэрозольный туман в распылительной камере. Аэрозольный туман продувается через камеру распыления газами сгорания - в данном случае сжатым воздухом и ацетиленом - в головку горелки, где тепловая энергия пламени превращает аэрозольный туман из мелких твердых частиц. Тепловая энергия пламени улетучивает частицы, образуя пар, состоящий из молекулярных частиц, ионных частиц и свободных атомов.

Горелка. Щелевая горелка (на рисунке1) обеспечивает большую длину оптического пути и стабильное пламя. Поскольку оптическая плотность линейно увеличивается с длиной пути, большая длина пути обеспечивает большую чувствительность. Стабильное пламя сводит к минимуму неопределенность из-за колебаний в пламени. Горелка установлена на регулируемой поверхности, которая позволяет всему узлу перемещаться горизонтально и вертикально. Горизонтальная регулировка обеспечивает выравнивание пламени по оптическому пути прибора. Вертикальные регулировки регулируют высоту пламени, с которой контролируется поглощение. Это важно, потому что два конкурирующих процесса влияют на концентрацию свободных атомов в пламени.

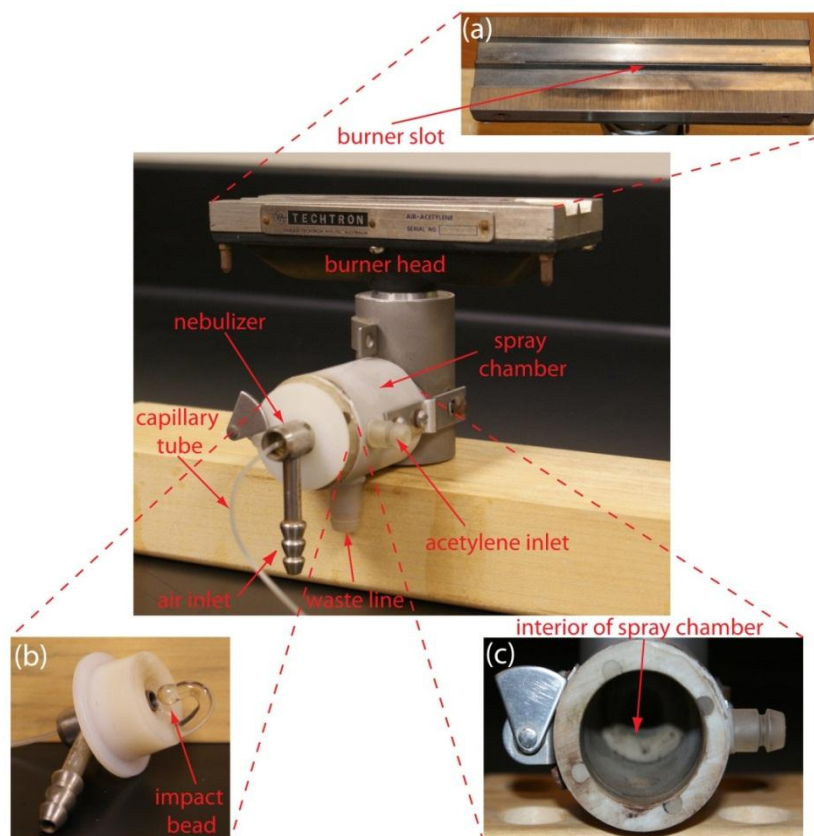


Рисунок 2 – Распылитель пламени:

(а) головки горелки, показывающей прорезь горелки, где находится пламя;

(б) ударный шарик распылителя;

(с) внутренняя часть распылительной камеры.

Чем больше времени аналит проводит в пламени, тем выше эффективность распыления; таким образом, производство свободных атомов увеличивается с высотой. С другой стороны, более длительное время нахождения пробы в горелке дает больше возможностей для свободных атомов соединиться с кислородом с образованием молекулярного оксида. Для легко окисляемого металла, такого как Cr, концентрация свободных атомов является самой высокой прямо над головкой горелки. Для металлов, таких как Ag, которые трудно окислять, концентрация свободных атомов неуклонно увеличивается с высотой (рисунок 1). Другие атомы показывают профили концентрации, которые максимизируются на характерной высоте (рисунок 2).

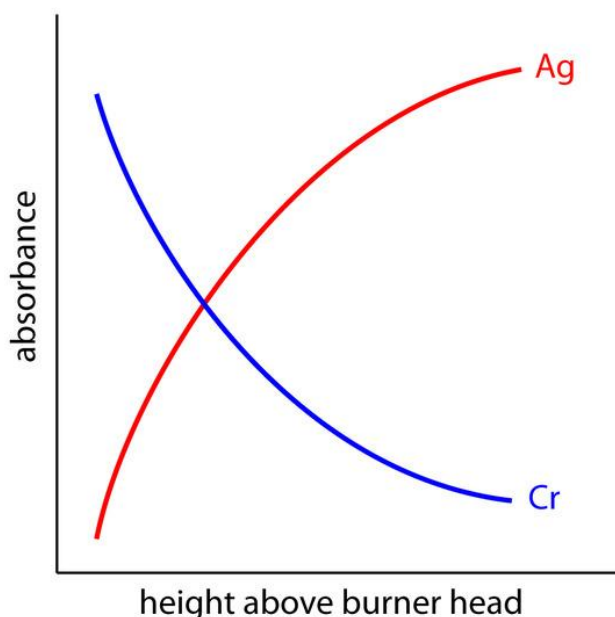


Рисунок 3 – Зависимости поглощения от высоты пламени для Ag и Cr в пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии

Пламя. Температура пламени влияет на эффективность распыления и зависит от топливно-окислительной смеси, несколько примеров приведены в таблице 1. Пламя смесей воздух-ацетилен и закись азота-ацетилена являются наиболее популярными. Обычно топливо и окислитель смешиваются в приблизительно стехиометрическом соотношении.

Таблица 1 – Топливо-окислительные газовые смеси, используемые для сжигания в пламени

топливо	окислитель	Температура пламени (° C)
природный газ	воздух	1700–1900
водород	воздух	2000–2100
ацетилен	воздух	2100–2400

Таблица 1 – Топливо-окислительные газовые смеси, используемые для сжигания в пламени

топливо	окислитель	Температура пламени (° C)
ацетилен	закись азота	2600–2800
ацетилен	кислород	3050–3150

На рисунке 4 показано поперечное сечение пламени, смотрящее вниз по оптическому пути источника излучения. Основная зона сгорания обычно богата продуктами сгорания газа, которые испускают излучение, что ограничивает полезность атомного поглощения. Межзональная область обычно богата свободными атомами и обеспечивает лучшее место для измерения атомного поглощения. Самая горячая часть пламени обычно на 2–3 см выше основной зоны сгорания. Когда атомы приближаются к вторичной зоне горения пламени, снижение температуры позволяет образовывать стабильные молекулярные частицы.

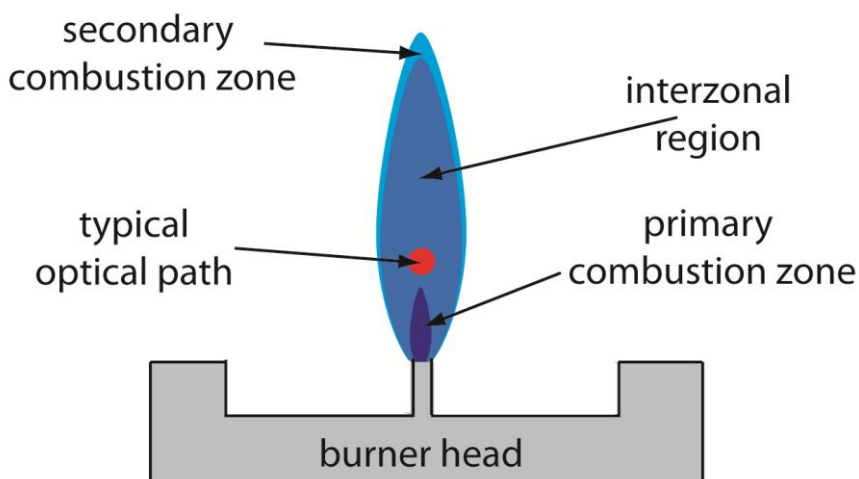


Рисунок 4 – Профиль пламени с использованием щелевой горелки. Относительный размер каждой зоны зависит от многих факторов, включая выбор газовой смеси, а также их относительные пропорции

Введение образца. Наиболее распространенным способом введения образцов в распылитель пламени является *непрерывная аспирация*, при которой образец проходит через горелку, в то время как мы контролируем поглощение. Непрерывная аспирация является интенсивной пробой, обычно требует от 2 до 5 мл пробы.

Микросэмплирование в пламени позволяет нам вводить дискретный образец фиксированного объема и полезно, когда у нас есть ограниченное количество образца или когда матрица образца несовместима с распылителем пламени. Например, непрерывная аспирация образца с

высокой концентрацией растворенных твердых веществ, например, морской воды, может привести к образованию твердого осадка на головке горелки, который препятствует воспламенению и снижает поглощающую способность. Микропробоотбор в пламени осуществляется с помощью микропипетки для помещения 50–250 мкл образца в тефлоновую воронку, соединенную с распылителем, или путем погружения трубки распылителя в образец на короткое время. Окунание в пробу обычно выполняется с помощью автоматического пробоотборника. *Сигнал для микроэмплинга в пламени* – это временный пик, высота или площадь которого пропорциональна количеству вводимого аналита.

Преимущества и недостатки распыления пламени. Основным преимуществом распыления в пламени является воспроизводимость (повторяемость), с которой образец вводится в спектрофотометр. Существенным недостатком распылителей является то, что эффективность распыления может быть довольно низкой. Есть две причины низкой эффективности распыления. Во-первых, большинство капель аэрозоля, образующихся во время распыления, слишком велики, чтобы их можно было перенести в пламя сгорания. Следовательно, до 95% образца никогда не достигает пламени. Вторая причина заключается в том, что большой объем дымовых газов значительно разбавляет образец. Вместе эти две причины снижают чувствительность, и концентрация аналита в пламени может быть в $2,5 \times 10^{-6}$ раз меньше, чем в растворе.

Электротермические распылители. Значительное улучшение чувствительности достигается за счет использования резистивного нагрева графитовой трубки вместо пламени. Типичный электротермический распылитель, также известный как графитовая печь, состоит из цилиндрической графитовой трубки длиной примерно 1-3 см и диаметром 3-8 мм. Как показано на рисунке 4, графитовая трубка размещена в герметичной сборке, которая имеет оптически прозрачные окна на каждом конце. Непрерывный поток инертного газа пропускается через печь, защищая графитовую трубку от окисления и удаляя газообразные продукты, образующиеся при распылении. Источник питания используется для пропускания тока через графитовую трубку, что приводит к резистивному нагреву (рисунок 5).

Образцы объемом от 5 до 50 мкл вводятся в графитовую трубку через небольшое отверстие в верхней части трубки. Распыление достигается в три этапа. На первом этапе образец сушат до твердого остатка с использованием тока, который повышает температуру графитовой трубки примерно до 110 °С. На втором этапе, который называется озолением, температура повышается до 350–1200 °С. При этих температурах любой органический материал в образце превращается в CO₂ и H₂O, а летучие неорганические материалы испаряются. Эти газы удаляются потоком инертного газа. На последнем этапе образец распыляется быстрым повышением температуры до 2000–3000 °С. Результатом является переходный пик поглощения, высота или площадь

которого пропорциональна абсолютному количеству аналита, введенного в графитовую трубку. Вместе три этапа занимают приблизительно 45–90 с, причем большую часть этого времени используется для сушки и озоления образца.

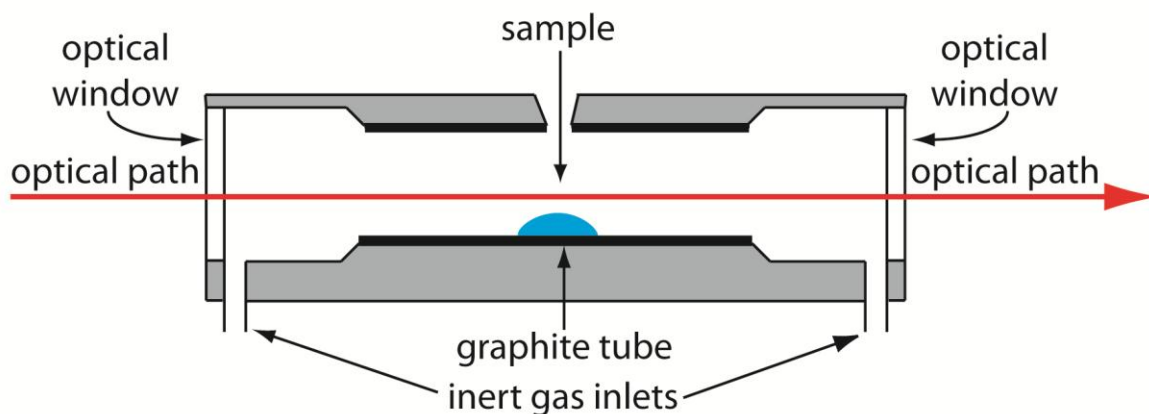


Рисунок 5 – Схема, показывающая поперечное сечение электротермического анализатора

Электротермическое распыление обеспечивает значительное улучшение чувствительности за счет улавливания газообразного аналита в небольшом объеме внутри графитовой трубки. Концентрация аналита в получаемой паровой фазе может быть в 1000 раз больше, чем при распылении в пламени. Это улучшение чувствительности и, как следствие, улучшение пределов обнаружения компенсируется значительным снижением точности. Эффективность распыления сильно зависит от контакта образца с графитовой трубкой, который трудно воспроизводимо контролировать.

Применения метода. Атомная абсорбция широко используется для анализа следов металлов в различных образцах. Были разработаны методы атомной абсорбции для его определения химических элементов в образцах, таких как вода и сточные воды, воздух, кровь, моча, мышечная ткань, волосы, молоко, хлопья для завтрака, шампуни, сплавы, промышленные ванны для нанесения гальванического покрытия, бензин, нефть, отложения и горные породы.

Разработка метода количественного атомного поглощения требует нескольких решений, включая выбор метода распыления, выбор длины волны и ширины щели, подготовку образца к анализу, минимизацию спектральных и химических помех и выбор метода стандартизации.

Пламя или электротермическое распыление? Наиболее важным фактором при выборе метода распыления является концентрация аналита. Из-за его большей чувствительности для достижения заданной оптической плотности требуется меньше аналита при использовании

электротермического распыления. Таблица 2, в которой сравнивается количество аналита, необходимое для достижения абсорбции 0,20 при использовании распыления в пламени и электротермического распыления, полезна при выборе метода распыления. Например, метод распыления в пламени является предпочтительным методом, если наши образцы содержат Zn^{2+} 1–10 мг / л, но электротермическое распыление является лучшим выбором для образцов, содержащих Zn^{2+} 1–10 мкг / л.

элемент	Концентрация (мг / л) ^a	
	Пламя	электротермическое распыление
Ag	1.5	0.0035
Al	40	0.015
As	40 ^b	0.050
Ca	0.8	0.003
Cd	0.6	0.001
Co	2.5	0.021
Cr	2.5	0.0075
Cu	1.5	0.012
Fe	2.5	0.006
Hg	70 ^b	0.52
Mg	0.15	0.00075
Mn	1	0.003
Na	0.3	0.00023
Ni	2	0.024
Pb	5	0.080
Pt	70	0.29
Sn	50 ^b	0.023
Zn	0.3	0.00071

^b As: 10 мг / л испарением гидрида; Hg: 11,5 мг / л холодным паром; и Sn: 18 мг / л испарением гидрида.

Выбор длины волны и ширины щели. Источником атомного поглощения является лампа с полым катодом, состоящая из катода и анода, заключенных в стеклянную трубку, заполненную низким давлением Ne или Ar (рис. 5). Приложение потенциала к электродам ионизирует газ-наполнитель. Положительно заряженные ионы газа сталкиваются с отрицательно заряженным катодом, распыляя атомы с поверхности катода. Некоторые из распыленных атомов находятся в возбужденном состоянии и испускают излучение, характерное для металла(ов), из которого был изготовлен катод. Создавая катод из металлического аналита, лампа с полым

катодом обеспечивает эмиссионные линии, которые соответствуют спектру поглощения аналита (рисунок 8).

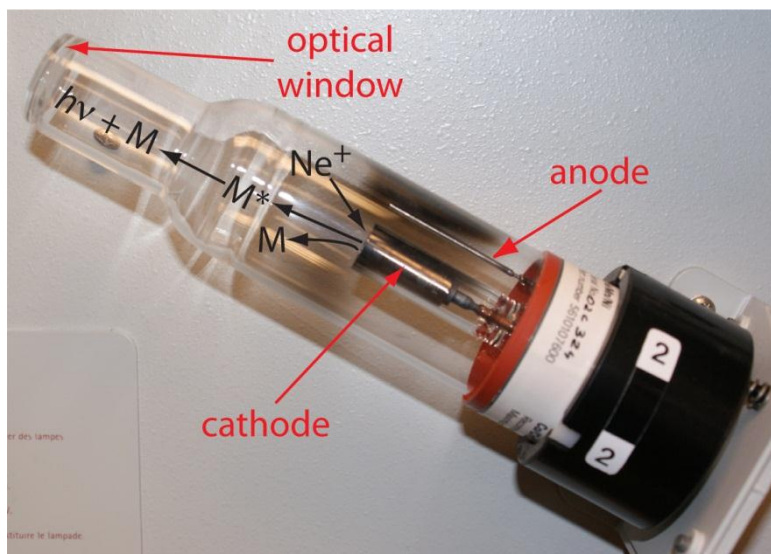


Рисунок 8 – Фотография типичной многоэлементной лампы с полым катодом. Катод в этой лампе изготовлен из сплава, содержащего Co, Cr, Cu, Fe, Mn и Ni, и окружен стеклянным экраном, чтобы изолировать его от анода. Лампа заполнена газом Ne

Каждый элемент в лампе с полым катодом имеет несколько атомных эмиссионных линий, которые мы можем использовать для атомного поглощения. Обычно длина волны, которая обеспечивает лучшую чувствительность, является той, которую мы выбираем для использования, хотя менее чувствительная длина волны может быть более подходящей для большей концентрации аналита. Например, для Cr-лампы с полым катодом, представленной в таблице, наилучшая чувствительность достигается при длине волны 357,9 нм.

Еще одним фактором является интенсивность линии излучения. Если несколько линий эмиссии удовлетворяют в чувствительности, то мы можем использовать линию эмиссии с наибольшим относительным P_0 , потому что есть меньшая неопределенность в измерении P_0 и P_T . Например, при анализе образцов, содержащих Cr ≈ 10 мг / л, первые три длины волн в таблице обеспечивают соответствующую чувствительность. Однако длины волн 425,5 нм и 429,0 нм имеют большее значение P_0 и обеспечат меньшую неопределенность в измеренном поглощении (таблица 3).

Таблица 3 – Линии атомной эмиссии для Cr лампы с полым катодом

длина волны (нм)	ширина щели (нм)	Cr мг/л при $A = 0.20$	P_0 (относит.)
357.9	0.2	2.5	40
425.4	0.2	12	85

Таблица 3 – Линии атомной эмиссии для Сг лампы с полым катодом

длина волны (нм)	ширина щели (нм)	Сг мг/л при $A = 0.20$	P_0 (относит.)
429.0	0.5	20	100
520.5	0.2	1500	15
520.8	0.2	500	20

Спектр излучения от лампы с полым катодом включает, помимо линий излучения для аналита, дополнительные линии излучения для примесей, присутствующих в металлическом катоде и от газа-наполнителя. Эти дополнительные линии являются источником «паразитного» излучения, которое приводит к инструментальному отклонению от закона Бера. Ширина щели монохроматора задается максимально широкой, что улучшает пропускную способность излучения и в то же время является достаточно узким, чтобы исключить «паразитное» излучение.

Подготовка образца. Пламя и электротермическое распыление требуют, чтобы образец находился в растворе. Твердые образцы приводятся в раствор путем растворения в соответствующем растворителе. Если образец не растворим, его можно переварить на горячей плите или в микроволновой печи, используя HNO_3 , H_2SO_4 или HClO_4 . Кроме того, мы можем извлечь аналит с помощью экстрактора Сокслета. Жидкие образцы могут быть проанализированы непосредственно. Образец сыворотки крови, например, трудно аспирировать при использовании распыления в пламени и он может давать неприемлемо высокое фоновое поглощение при использовании электротермического распыления. Жидкостная экстракция с использованием органического растворителя и хелатирующего агента часто используется для концентрирования аналитов. Разбавленные растворы Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} , например, могут быть сконцентрированы путем экстракции раствором дитиокарбамата пирролидина аммония в метилизобутилкетоне.

Минимизация спектральных помех. Спектральная интерференция возникает, когда линия поглощения аналита перекрывается с линией или полосой поглощения интерферента. Поскольку они настолько узки, перекрытие двух линий поглощения атомов редко является проблемой. С другой стороны, широкая полоса поглощения молекулы или рассеяние излучения источника являются потенциально серьезными спектральными помехами.

Спектральные помехи возникают, когда компоненты матрицы образца, кроме аналита, реагируют с образованием молекулярных частиц, таких как оксиды и гидроксиды. Результирующее поглощение и рассеяние составляют фон образца и могут представлять значительную проблему, особенно на длинах волн ниже 300 нм, где рассеяние излучения становится важным. Если мы знаем состав матрицы образца, то мы можем подготовить наши образцы, используя идентичную матрицу. В этом случае фоновое поглощение одинаково как для образцов, так и для стандартов. В качестве альтернативы,

если задний фон обусловлен известным компонентом матрицы, мы можем добавить этот компонент в избытке ко всем образцам и стандартам, чтобы вклад естественного источника помех был незначительным. Наконец, многие помехи из-за матрицы образца могут быть устранены путем повышения температуры распыления. Например, переключаясь на более высокую температуру пламени, можно предотвратить образование мешающих оксидов и гидроксидов.

Если идентичность матричной помехи неизвестна или если невозможно отрегулировать условия пламени или печи для устранения помехи, то мы должны найти другой способ компенсации фоновой помехи. Было разработано несколько методов для компенсации матричных помех, и большинство атомно-абсорбционных спектрофотометров включают один или несколько из этих методов.

Одним из наиболее распространенных методов коррекции фона является использование второй лампы D2. Поскольку лампа D2 является источником континуума, поглощение ее излучения узкой линией поглощения аналита незначительно. Поэтому только фон поглощает излучение лампы D2. И аналит, и фон, с другой стороны, поглощают излучение полого катода. Вычитание оптической плотности для лампы D2 из оптической плотности для лампы с полым катодом дает скорректированную оптическую плотность, которая компенсирует фоновые помехи. Хотя этот метод коррекции фона может быть весьма эффективным, он предполагает, что фоновое поглощение является постоянным в диапазоне длин волн, пропускаемых монохроматором. Если это не так, вычитание двух коэффициентов поглощения может недооценивать или переоценивать фон.

Примечание. Были разработаны другие методы коррекции фона, включая коррекцию фона с *эффектом Зеемана* и коррекцию фона Смита-Хифтже, которые включены в некоторые спектрофотометры с атомной абсорбцией.

Минимизация химических помех. Количественный анализ некоторых элементов осложняется химическими интерференциями, возникающими в процессе распыления. Двумя наиболее распространенными химическими воздействиями являются образование нелетучих соединений, содержащих аналит, и ионизация аналита.

Одним из примеров образования нелетучих соединений является влияние PO_4^{3-} или Al^{3+} на анализ атомной абсорбции пламени Ca^{2+} .

Ионизационные помехи возникают, когда тепловой энергии от пламени или электротермического распылителя достаточно для ионизации аналита.



где M – аналит.

Поскольку спектры поглощения для M и M + различны, положение равновесия в реакции влияет на поглощение на длинах волн, где M поглощает. Чтобы ограничить ионизацию, мы добавляем высокую концентрацию подавителя ионизации, который просто является его

разновидностью, но ионизируется легче, чем аналит. Если концентрация подавителя ионизации достаточна, то повышенная концентрация электронов в пламени сдвигает реакцию влево, предотвращая ионизацию аналита. Калий и цезий часто используются в качестве подавителя ионизации из-за их низкой энергии ионизации.

Стандартизация метода. Поскольку закон Бера также применим к атомному поглощению, мы можем ожидать, что калибровочные кривые атомного поглощения будут линейными. На практике, однако, большинство калибровочных кривых атомного поглощения являются нелинейными или линейными только для ограниченного диапазона концентраций. Нелинейность в атомном поглощении является следствием инструментальных ограничений, включая «паразитное» излучение от лампы с полым катодом и изменение молярной поглощающей способности поперек линии поглощения. Поэтому для точной количественной работы часто требуются подходящие средства для расчета калибровочной кривой из набора стандартов.

3. Метрологические характеристики и аналитические возможности метода.

Чувствительность. Пределы обнаружения в ААС для большинства элементов составляют 10^{-6} - 10^{-4} в пламенном и 10^{-9} - 10^{-7} % масс. в электротермическом вариантах. Это связано с тем, что в ААС аналитический сигнал формируют атомы, находящиеся в основном состоянии, т. е. основная доля атомов определяемого элемента.

Диапазон определяемых содержаний в ААС лимитируется величиной аналитического сигнала (оптической плотности A), который можно измерить с необходимой точностью. Диапазон значений обычно составляет от нескольких сотых до 0,6 - 1,2 единиц оптической плотности. Таким образом, диапазон содержаний, определяемых методом ААС, не превышает 1-2 порядка величин. Малый диапазон определяемых содержаний является существенным недостатком метода ААС.

Воспроизводимость в ААС. Величины s_r составляют 0,005 - 0,05 для пламенного и 0,02 - 0,10 для электротермического способов атомизации. Улучшение воспроизводимости для ААС связано в первую очередь с тем, что флуктуации температуры атомизатора почти не изменяют долю невозбужденных атомов (она всегда близка к 100%), однако сильно влияют на долю возбужденных атомов (в соответствии с уравнением Больцмана).

Селективность в ААС лимитируется, главным образом, не спектральными, а физико-химическими помехами, способы подавления которых рассмотрены выше, потому она часто бывает выше других методов исследования.

Главный недостаток метода ААС – трудность осуществления многоэлементного анализа, поскольку для каждого элемента нужен свой источник излучения.

Количественный анализ. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии – один из наиболее чувствительных и удобных методов массовых одноэлементных определений большинства металлов. Для количественного анализа методом ААС применяют методы внешних стандартов (градуировочного графика) и добавок. Особенно широко в ААС используют метод добавок.

Рекомендуемая литература:

1. Основы аналитической химии / Под ред. Золотова Ю.А. Ч.2. М.: Высшая школа, 2004. С. 244-252.
2. Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982. 224 с.
3. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 392 с.
4. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир. 1976. 358 с.
5. Пешкова В. М., Громова М. И. Методы атомно-абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. Учебное пособие для химических специальностей университетов. М.: Высшая школа. 1976. 280 с.
6. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л.: Химия, 1971. 269 с.