

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ



АТОМНО- АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2011

ББК 24.4

А 92

А 92 Атомно-абсорбционный анализ: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2011. — 304 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1117-7

В книге рассмотрено современное состояние атомно-абсорбционного анализа и на конкретных примерах показаны возможности его применения в различных областях.

Издание ориентировано на студентов-химиков старших курсов университетов, специализирующихся в области аналитической химии, магистров и аспирантов соответствующих специальностей. Оно будет полезно преподавателям аналитической химии и может быть использовано в практикумах по аналитической химии.

ББК 24.4

Коллектив авторов:

А. А. ГАНЕЕВ — доктор физико-математических наук, профессор; **С. Е. ШОЛУПОВ** — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник; **А. А. ПУПЫШЕВ** — доктор физико-математических наук, профессор; **А. А. БОЛЬШАКОВ** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник; **С. Е. ПОГАРЕВ** — кандидат химических наук

Обложка
Л. А. АРНДТ

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2011
© Коллектив авторов, 2011
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2011

ВВЕДЕНИЕ

Атомно-абсорбционный метод элементного анализа существует уже более 50 лет, он давно вошел в аналитическую практику и стал рутинным. В последнее время его начали теснить другие методы элементного анализа, прежде всего методы с индуктивно связанной плазмой и эмиссионным или масс-спектральным окончанием (ИСП ЭС и ИСП МС соответственно). В отличие от традиционной атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) эти методы многоэлементны, а ИСП МС отличается еще и более низкими пределами обнаружения. Однако появление перестраиваемых полупроводниковых лазеров, высокоинтенсивных источников сплошного спектра (например, мощных ксеноновых ламп) совместно с новыми спектрометрами высокого разрешения позволило сделать атомно-абсорбционный анализ многоэлементным, а внедрение в аналитическую практику высокоселективных методов анализа, в том числе различных вариантов зеемановской спектрометрии, — перейти к прямому и одновременно высокочувствительному анализу проб сложного состава, что зачастую недоступно для других методов элементного анализа.

Развитие гибридных вариантов анализа и метода холодного пара для ртути, использование высокоинтенсивных ВЧ-ламп существенно снизили пределы обнаружения ряда элементов до рекордно низких значений. Исследование и использование различных типов модификаторов, развитие вариантов прямого анализа порошковых проб без их растворения, прямой элементный анализ аэрозолей,

присутствующих в воздухе и различных газах, существенно расширили круг анализируемых объектов, заметно упростили или даже в ряде случаев устранили пробоподготовку, тем самым снизив трудоемкость и стоимость анализа. Многие объекты сложного состава теперь можно сразу вводить в атомизатор, все остальное сделает прибор. Появление серийных специализированных ртутных анализаторов на основе зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии с прямым эффектом позволило существенно упростить традиционную схему анализа воздуха, природного газа, продуктов питания, нефти. Удалось исключить плохо контролируемую стадию накопления ртути на сорбенте при сохранении на высоком уровне всех аналитических характеристик, что существенно повысило эффективность анализа.

Классические методы ААС и их возможности хорошо описаны в монографии Б. В. Львова «Атомно-абсорбционный спектральный анализ». Однако новые ее методы, появившиеся за последние 10–15 лет, недостаточно отражены в этой книге, в научных монографиях и практически не представлены в учебно-научной литературе. Нами сделана попытка с современных позиций рассмотреть метод атомно-абсорбционного анализа.

Отметим, что эта монография не была бы написана без поддержки академика РАЕН, заведующего кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета, профессора Леонида Николаевича Москвина, за что авторы приносят ему глубокую благодарность.

ГЛАВА 1

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТОДА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

Метод определения химического состава веществ по атомным спектрам поглощения, который теперь называется атомно-абсорбционным анализом, за относительно короткое время стал весьма распространенным.

Первые исследования абсорбции излучения были приняты П. Бугером в начале XVIII в. и в конце того же века продолжены Г. Лэмбом, который обнаружил, что интенсивность излучения, прошедшего через поглощающий слой, зависит от его толщины следующим образом:

$$I_{tr} = I_0 \exp(-kl), \quad (1.1)$$

где I_{tr} — интенсивность прошедшего излучения, I_0 — интенсивность падающего излучения, l — толщина поглощающего слоя, k — коэффициент поглощения.

После работ Бера (середина XIX в.), в которых была введена связь между концентрацией атомов или молекул в поглощающем слое C и коэффициентом поглощения $k = \sigma C$, в аналитическую практику вошло выражение

$$I_{tr} = I_0 \exp(-\sigma l C), \quad (1.2)$$

здесь σ — сечение поглощения излучения, характеризующее способность данного типа атома или молекулы поглощать резонансное излучение.

Как видно, интенсивность прошедшего излучения с концентрацией атомов связана нелинейно. Если ввести понятие аналитического сигнала S , который линейно связан с концентрацией определяемых атомов или молекул,

то для аналитического сигнала можно написать следующее выражение:

$$S = \ln \frac{I_0}{I_{tr}} \sim C. \quad (1.3)$$

В практике атомно-абсорбционного анализа в качестве аналитического сигнала используется величина A , которая называется абсорбционность (absorbance):

$$A = \log \frac{I_0}{I_{tr}} = k_A l C. \quad (1.4)$$

Понятие абсорбционности широко используется в аналитической литературе, однако носит несколько искусственный характер, и его применение связано с привычками и традициями. Более прозрачным для аналитического сигнала является выражение для оптической плотности D :

$$D = \ln \frac{I_0}{I_{tr}} = \sigma l C. \quad (1.5)$$

Сечение поглощения для отдельного атома или молекулы σ , измеряемое в см^2 или м^2 , связано с коэффициентом k_A соотношением $\sigma = \ln 10 k_A \approx 2,4 k_A$. В то же время, как видно из приведенных выражений, k_A в отличие от σ не является столь же понятной и однозначной величиной. Однако в дальнейшем, учитывая сложившуюся практику, кроме ряда специальных случаев, будем пользоваться абсорбционностью.

Впервые линии поглощения атомов были обнаружены при изучении спектра солнца в начале XIX в. Непосредственная связь вида спектров поглощения и испускания с химическим составом нагретого газа была установлена в работах Р. Бунзена и Г. Кирхгофа в 1859–1861 гг. В аналитических целях атомно-абсорбционную спектрометрию начали применять с 30-х гг. XX в. для определения ртути. Однако распространенность метода была ограничена, так как отсутствовала удобная схема измерения.

В 1957–1959 гг. австралийский ученый А. Уолш предложил простой и практически легко осуществимый количественный метод определения элементов в растворах с использованием в качестве атомизатора воздушно-ацети-

ленового пламени. Однако, несмотря на весьма широкое распространение этого варианта атомной абсорбции, довольно быстро были обнаружены и его достаточно многочисленные недостатки, а именно: низкая эффективность транспортировки пробы (в виде аэрозолей) в атомизатор, малое время нахождения атомов в объеме, через который проходит аналитическое излучение, относительно большой объем пробы, необходимый для анализа, и фактическая невозможность определения элементов в твердых и порошковых пробах.

Большая часть этих недостатков отсутствует в графитовом атомизаторе, предложенном Б. В. Львовым (см. гл. 5, рис. 5.1). Графитовый цилиндр нагревался электрическим током, а проба помещалась на электрод и атомизировалась с помощью дугового разряда. С помощью этой печи были достигнуты значительно более низкие по сравнению с пламенной атомизацией пределы обнаружения.

В последнее время ведутся интенсивные исследования по созданию газоразрядных атомизаторов, в которых атомы переходят в газовую фазу с помощью ионного распыления. Сейчас подобные атомизаторы используются в основном для определения содержания элементов в твердых проводящих образцах. Эти экспериментальные решения наряду с селективными методами спектрального анализа, на которых мы остановимся ниже, предопределили дальнейшие успехи метода.

1.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

Атомно-абсорбционный анализ — метод аналитической химии, основанный на поглощении электромагнитного излучения свободными нейтральными атомами определяемого элемента.

Свободные атомы элементов, как известно, обладают способностью селективно поглощать излучение. Согласно квантовой теории при поглощении света электроны в атомах совершают вынужденные переходы с более низких уровней энергии E_0 на более высокие с энергией E_i .

Частоты линий поглощения ν_{0i} или длины волн линий поглощения λ_{0i} определяются условием частот Бора:

$$h\nu_{0i} = hc / \lambda_{0i} = (E_i - E_0), \quad (1.6)$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света.

Следовательно, спектры поглощения атомов имеют вид набора узких линий с резким максимумом. Ширина линий составляет 0,001 нм и менее. Степень поглощения света на частоте ν_{0i} определяется коэффициентом поглощения

$$k = \sigma_v N_0, \quad (1.7)$$

здесь N_0 — концентрация атомов, находящихся на нулевом уровне и способных поглощать свет с частотой ν_{0i} ; σ_v — сечение поглощения, в котором учитываются свойства атома, его спектральной линии и физические условия поглощения света

$$\sigma_v \sim A_{0i} / \Delta\nu_{0i}, \quad (1.8)$$

где A_{0i} — вероятность перехода электрона с уровня 0 на уровень i ; $\Delta\nu_{0i}$ — ширина спектральной линии, обусловленная уширением энергетических уровней.

Число переходов в единицу времени с нулевого уровня с энергией E_0 и общее количество поглощенной энергии на частоте ν_{0i} зависит от заселенности нулевого уровня. При термодинамическом равновесии в среде концентрация атомов в поглощающем слое на возбужденном энергетическом уровне i определяется законом Больцмана

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (1.9)$$

где k — постоянная Больцмана, T — равновесная температура.

Расчеты показывают, что даже для цезия (элемента с самыми низкими затратами по энергии излучения для получения электрического тока) на первом возбужденном энергетическом уровне E_i при температуре 3500 К будет находиться только около 1% атомов. Все остальные атомы в основном окажутся в невозбужденном состоянии E_0 . Следовательно, для всех других элементов Периодической

таблицы при сравнительно низких температурах (2000–3500 К) заселенность даже первого возбужденного уровня E_i незначительна по сравнению с заселенностью основного невозбужденного уровня. Поэтому поглощательные переходы при температуре менее 3500 К наблюдаются практически только с основного уровня, и наиболее сильное поглощение происходит на частотах, соответствующих этим переходам. Эти переходы с основного уровня E_0 называют резонансными, независимо от энергетического положения верхнего уровня.

Из изложенного ясно, что спектры поглощения атомов в рассмотренном диапазоне температур относительно просты, поскольку состоят практически только из резонансных линий. Отметим, что появление в атомной абсорбции лазеров, прежде всего диодных, существенно расширило количество линий, которые могут быть использованы в аналитических целях за счет линий, оканчивающихся на метастабильных уровнях. Соответственно расширился и круг определяемых элементов. Для атомно-абсорбционного анализа становятся доступны элементы N, O, S, благородные газы и галогены. Подробнее этот вопрос рассмотрен в п. 2.4.

В реальных условиях линии поглощения немонохроматичны, то есть имеют конечную ширину. Основной вклад в ширину линии поглощения вносят эффекты Лоренца и Доплера. Кроме того, для многих элементов существенную роль в формировании контура линии излучения играет сверхтонкая структура. В этом случае интенсивность прошедшего излучения I_{tr} будет следующим образом связана с интенсивностью падающего I_0 :

$$I_{tr} = \int I(\lambda) \exp\left(-\iint [\sigma(\lambda, x, r)n(x, r) + \alpha(x, r)] dx dr\right) d\lambda, \quad (1.10)$$

где $\sigma(\lambda, x, r)$ — сечение поглощения, x — продольная координата, а r — безразмерная радиальная координата в атомизаторе ($0 < r < 1$), λ — длина волны, $n(x, r)$ — концентрация атомов в атомизаторе, $\alpha(x, r)$ — коэффициент неселективного поглощения, $I(\lambda)$ — контур линии излучения, причем $\int I(\lambda) d\lambda = 1$.

Из выражения (1.10) ясно, что закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется, если полуширина линии излучения меньше полуширины линии поглощения, контур линии поглощения не зависит от r , и радиальное распределение атомов в атомизаторе изотропно. В противном случае оптическая плотность или абсорбционность, определенная из формул (1.2) и (1.3), в большей или меньшей степени отличается от истинного значения. Это приводит на практике к некоторой деформации градуировочной зависимости, уменьшению линейного и динамического диапазонов.

Сразу после своего возникновения атомно-абсорбционный анализ был достаточно близок к методам традиционной «мокрой» химии, так как большей частью в данном методе анализируются растворы, что предусматривает предварительную пробоподготовку (хотя для многих объектов можно обойтись и без нее). В последнее время наблюдается все более значительный отход от обычных вариантов химической подготовки пробы. Особенно это касается электротермической атомизации. В последнем случае основная пробоподготовка происходит в самом атомизаторе. Кроме того, в отличие от большинства химических методов, в атомно-абсорбционном анализе практически не требуется отделение сопутствующих элементов, так как их присутствие чаще всего не вызывает заметной систематической погрешности. Поэтому для построения градуировочной зависимости обычно можно применять водные или слабо подкисленные растворы солей определяемых элементов.

Рассматриваемый метод обладает весьма низкими пределами обнаружения. Для пламенной атомизации пределы большинства элементов находятся в диапазоне 1–30 мкг/л, а для электротермической атомизации — 0,002–0,3 мкг/л.

Для ряда элементов Cd, Zn, Se, As, Hg пределы обнаружения являются наиболее низкими среди серийно выпускаемых элементных анализаторов (по сравнению даже с такими эффективными и чувствительными, как ICP ES и ICP MS).

По производительности и скорости выполнения анализов больших партий однотипных проб атомно-абсорбционный анализ в пламенном варианте, как правило, превосходит классические химические методы: титрометрический, спектрофотометрический, электрохимический и др. Метод позволяет определять свыше 50 элементов при относительно низких пределах обнаружения. Лишь элементы, образующие в пламени термостойкие соединения или соединения, молекулы которых имеют высокие энергии диссоциации (Nb, Zr, редкоземельные элементы и др.), а также ряд труднолетучих элементов (Ta, W, Re) не могут быть определены с достаточным для практических целей пределом обнаружения. Приблизительно те же ограничения накладываются на атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией. В этом случае удается определять многие тугоплавкие и все редкоземельные элементы.

Отметим, что в атомной абсорбции нельзя также определять элементы, спектры которых не имеют линий поглощения в доступной для наблюдения области: инертные газы, галогены, C, S, J, N, O, H и др. Хотя в последнее время появились коммерческие спектрометры, наполняемые инертным газом, что позволяет регистрировать ультрафиолетовое излучение вплоть до длины волны 150 нм. Соответственно, становятся доступными для анализа такие элементы, как S, J и ряд других.

По воспроизводимости метод атомно-абсорбционного анализа не уступает большинству классических аналитических химических методов, за исключением гравиметрического и кулонометрического; относительное стандартное отклонение единичного определения в пламенном варианте метода обычно не превышает 0,01–0,03. Для электротермической атомизации относительное стандартное отклонение находится в диапазоне 0,02–0,06.

Решающими факторами, определяющими правильность и воспроизводимость атомно-абсорбционного анализа, являются воспроизводимость свойств поглощающего слоя атомных паров и корректный учет спектральных помех.

Отметим, что одним из наиболее существенных недостатков современного атомно-абсорбционного анализа является необходимость последовательного определения отдельных элементов. Тем не менее в последнее время появились многоэлементные спектрометры (см. п. 2.5).

Современный атомно-абсорбционный анализ дает возможность с высокой производительностью, правильно-стью и воспроизводимостью определять широкий круг элементов универсальными приемами в широком диапазоне концентраций.

1.2.

ГРАДУИРОВОЧНЫЙ ГРАФИК

Градуировочный график выходит из начала координат, он линеен в области малых концентраций, что соответствует закону Бера — см. выражение (1.2). Отметим, что этот закон в реальных условиях (большое давление, взаимодействие атомов между собой) выполняется только в средах малой оптической толщины. При больших оптических толщинах, даже если линия излучения уже линии поглощения, наблюдается отклонение от закона Бера. При не очень большом отклонении еще можно проводить аналитические измерения, однако при этом растет ошибка определения, которая при больших оптических плотностях может достигать 100% и более.

Метод атомно-абсорбционного анализа является относительным (хотя предпринимались небезуспешные попытки создания абсолютного варианта атомно-абсорбционного анализа — на них мы остановимся ниже), поэтому для установления вида зависимости $A = f(C)$ используют градуировочные растворы, в которых концентрация определяемого элемента известна. С помощью градуировочных растворов строят градуировочный график в координатах $A-C$. В области линейности ($A = \alpha C$) число градуировочных растворов может быть минимальным, вплоть до одного, в области нелинейности его необходимо увеличивать.

Современные приборы атомно-абсорбционного анализа позволяют с помощью компьютера сразу получать ма-

тематическую форму градуировочного графика с целью последующей выдачи результатов непосредственно в концентрациях элементов. Для этого после измерения абсорбции элемента в пробе по градуировочному графику или математической форме этого графика рассчитывают концентрацию элемента в пробе. Причем предполагается, что коэффициент α в уравнении поглощения одинаков для градуировочных растворов и анализируемых проб.

1.3. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ МАССА И КОНЦЕНТРАЦИЯ

На основании линейности градуировочного графика определяется характеристическая концентрация элемента $C_{\text{хар}}$ в пламенном варианте метода и характеристическая масса $m_{\text{хар}}$ в электротермическом варианте. Данные величины находят исходя из условия, что они обеспечивают 1% поглощения излучения, то есть значение $A = 0,0044$:

$$\lg I_0/I = \lg 100/99 = \lg 1,010101 = 0,0044.$$

Для определения $C_{\text{хар}}$ вводят в атомизатор известную концентрацию элемента C_i (в области линейности градуировочного графика) и измеряют для нее аналитический сигнал A_i . Затем, считая, что A_i и $A = 0,0044$ находятся в области линейности градуировочного графика, рассчитывают

$$C_{\text{хар}} = (0,0044C_i) / (A_i - A_{\text{хол}}),$$

где $A_{\text{хол}}$ — сигнал от холостой пробы.

Используя значения $C_{\text{хар}}$ и $m_{\text{хар}}$, легко сравнивать разные приборы между собой по чувствительности и проверять правильность настройки и работы атомно-абсорбционного спектрофотометра. Обычно эти значения (разные для разных элементов) являются паспортными характеристиками приборов. В программном обеспечении современных спектрофотометров заложена процедура проверки характеристической концентрации или характеристической массы.

1.4. ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ

В атомно-абсорбционном анализе предел обнаружения определяется как сигнал, в три раза превышающий уровень шума, то есть, по определению, предел обнаружения DL :

$$DL = 3\alpha\Delta S, \quad (1.11)$$

здесь α — калибровочный множитель, ΔS — среднее квадратичное отклонение (СКО) аналитического сигнала S .

Принимая во внимание, что для концентраций порядка $DL I_{tr} \approx I_0$, можно воспользоваться линейным приближением для S . Тогда для СКО аналитического сигнала ΔS будем иметь:

$$\Delta S = \Delta(\log(I_{tr}/I_0)) \approx \sqrt{(\Delta I_{tr}/I_{tr})^2 + (\Delta I_0/I_0)^2} \approx \sqrt{2}(\Delta I_0/I_0), \quad (1.12)$$

где ΔI_0 — уровень шума (СКО) падающей интенсивности.

В общем случае СКО падающей интенсивности определяется шумами атомно-абсорбционного спектрометра:

$$\Delta I = \sqrt{\sigma_d^2 + \sigma_s^2 + \sigma_f^2}. \quad (1.13)$$

Здесь σ_d — уровень шума, определяемый темновыми параметрами спектрометра. Его источник — темновой ток фотодетектора, шаг квантования измерительной системы, собственные шумы приемной системы; σ_f — уровень фликкер-шума, который пропорционален интенсивности излучения, зарегистрированной фотодетектором. Его источник — нестабильность излучения источника света, изменение распределения рассеивающих частиц и неселективно поглощающих молекул в анализируемом объеме; σ_s — уровень дробового шума, который обусловлен квантовой природой света, причем его величина $\sim \sqrt{I}$.

Тогда для предела обнаружения DL с учетом формул (1.12) и (1.13) можно получить следующее соотношение:

$$DL = 3\sqrt{2}\alpha\sqrt{\sigma_{d0}^2/I_0^2 + \sigma_{s0}^2/I_0 + \sigma_{f0}^2}. \quad (1.14)$$

Как видно из (1.14), увеличение интенсивности излучения позволяет снизить влияние дробового шума и шума, определяемого темновыми параметрами регистрирующей

системы. При этом предел обнаружения ограничивается уровнем фликкер-шума, который прежде всего определяется стабильностью разряда спектральной лампы. Поскольку стабильность интенсивности спектральной лампы находится в диапазоне 0,05–1%, тогда величина минимальной измеряемой абсорбционности будет порядка $A_{\min} \sim 0,001$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое характеристические масса и концентрация?
2. Что такое абсорбционность?
3. Напишите выражение для закона Ламберта–Бэра.
4. Как связаны оптическая плотность и абсорбционность?
5. Во сколько раз изменится предел обнаружения при увеличении интенсивности резонансного излучения в 100 раз, в случае если шумы являются только дробовыми?

ЛИТЕРАТУРА

1. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 392 с.
2. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976. 358 с.
3. Пупышев А. А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа: Курс лекций. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. 442 с.
4. Симонова В. И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука, 1986. 201 с.
5. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л.: Химия, 1971. 269 с.
6. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. 144 с.
7. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967. 307 с.
8. L'vov B. V. Atomic Absorption Spectrochemical Analysis. London: Adam Hilger, 1970.
9. Atomic absorption spectrometry. Theory, Design and Applications / Edited by S. J. Haswell. School of Chemistry; University of Hull. UK: Elsevier, 1991.
10. Sanz-Mede A., Pereiro R. Analytical Atomic Absorption Spectrometry: An Introduction. Coxmoor Publishing Company, 2008. 200 p.
11. Welz B., Sperling M. Atomic absorption spectrometry. Wiley-VCH, 1999. 941 p.

ГЛАВА 2

МЕТОДЫ КОРРЕКЦИИ НЕСЕЛЕКТИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

При прохождении излучения через аналитический объем, в общем случае, его интенсивность изменяется за счет поглощения определяемыми атомами (селективное поглощение), а также рассеяния на твердых частицах, поглощения различными молекулами и радикалами и даже в некоторых случаях неопределяемыми атомами (неселективное поглощение). В этом случае выражение для интенсивности прошедшего излучения имеет следующий вид:

$$I_{tr} = I_0 \exp(-\sigma l C - k_b l), \quad (2.1)$$

где k_b — коэффициент неселективного поглощения.

Селективные или, что в данном случае одно и то же, дифференциальные методы ААС позволяют устранить влияние неселективного поглощения. Для этого формируются аналитический и опорный лучи, причем интенсивность первого уменьшается как за счет поглощения определяемыми атомами, так и неселективного поглощения, в то время как интенсивность второго уменьшается только за счет неселективного поглощения. Тогда для интенсивности прошедшего через аналитический объем аналитического I_a и опорного I_r луча можно написать выражения:

$$I_a = I_0 \exp(-\sigma l C - k_b l), \quad (2.2)$$

$$I_r = I_0 \exp(-k_b l). \quad (2.3)$$

Тогда, в соответствии с (1.3), получаем выражение для аналитического сигнала S , который зависит от концен-

трации определяемых атомов C и не зависит от величины неселективного поглощения k_b и начальной интенсивности источника излучения I_0 :

$$S = \ln(I_r/I_a) = \sigma lC. \quad (2.4)$$

Как видно из (2.2)–(2.4), для устранения влияния неселективного поглощения важным требованием к аналитическому и опорному лучам является то, чтобы величина неселективного поглощения для них была идентична, то есть лучи должны быть гомологичны. Рассмотрим в общем случае построение дифференциальной схемы измерения и гомологичность аналитического и опорного лучей в них.

Дифференциальную схему измерения ААС можно реализовать двумя способами:

- с помощью двух источников излучения с различным спектром испускания, при этом поочередно регистрировать интенсивность излучения этих источников после прохождения аналитического объема;
- использовать один источник излучения, при этом во времени изменять спектр излучения или спектр поглощения определяемых атомов и поочередно регистрировать интенсивность прошедших через аналитический объем аналитического и опорного лучей.

В первом случае следует говорить о пространственной и временной гомологичности лучей, во втором — только о временной гомологичности. Действительно, в случае применения двух источников света их излучение распространяется через аналитический объем различными путями. Поэтому неоднородное распределение частиц и молекул может привести к различному неселективному поглощению аналитического и опорного лучей, что приводит к аналитическим ошибкам при использовании (2.4). Ошибки, связанные с пространственной негомологичностью аналитического и опорного лучей, устраняются в случае использования одного источника излучения, поскольку аналитический и опорный лучи распространяются по одному и тому же пути. В обоих способах интенсивность аналитического и опорного лучей поочередно регистрируется фотодетектором. Тогда за время между прохождением аналитического

и опорного излучения распределение частиц и молекул может измениться, что приводит к различному неселективному поглощению аналитического и опорного лучей и, соответственно, к аналитическим ошибкам при использовании формулы (2.4). Очевидно, что временная гомологичность тем лучше, чем выше частота переключения (частота модуляции) аналитического и опорного лучей.

Таким образом, корректный учет неселективного поглощения является одной из наиболее важных задач в атомно-абсорбционной спектроскопии. Устранение спектрального влияния матрицы пробы на результаты анализа позволяет значительно упростить, а в некоторых случаях и полностью исключить процедуру пробоподготовки. Более того, при определенных условиях дифференциальные методы позволяют снизить предел обнаружения за счет существенного уменьшения влияния фликкер-шума на результаты анализа.

2.1. КОРРЕКЦИЯ С ДЕЙТЕРИЕВОЙ ЛАМПОЙ

В 1954 г. был предложен дифференциальный метод атомно-абсорбционного анализа с дополнительным источником излучения со сплошным спектром (дейтериевой лампой), впоследствии получивший широкое применение в аналитической практике. В нем в качестве аналитического используется резонансное излучение линейчатого источника, опорного — часть излучения сплошного спектра дейтериевой лампы, выделенного в спектральной окрестности резонансной линии определяемого элемента. Поскольку ширина регистрируемого спектрального диапазона много больше ширины атомной линии поглощения, то поглощение излучения дейтериевой лампы определяемыми атомами пренебрежимо мало, в то время как величина неселективного поглощения приблизительно одинакова как для излучения дейтериевой, так и для резонансной лампы (рис. 2.1а).

Метод позволяет устранить влияние неселективной помехи только для широкополосного неселективного поглощения. Если же его спектр представлен молекулярны-

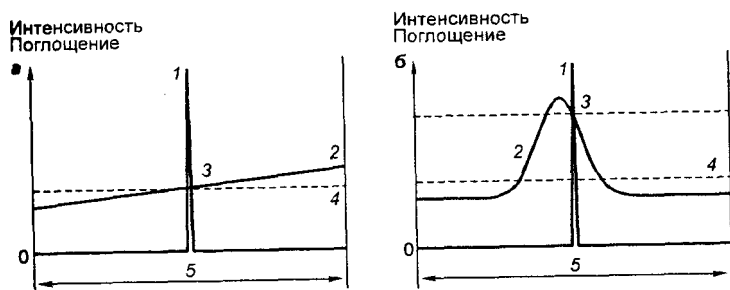


Рис. 2.1

Коррекция неселективного поглощения с помощью источника сплошного спектра (D_2 лампы):

1 — резонансная линия линейчатого источника излучения; 2 — неселективное поглощение в зависимости от длины волны; 3 — средний уровень неселективного поглощения для атомной линии; 4 — средний уровень неселективного поглощения для источника сплошного спектра (D_2); 5 — спектральный интервал, выделяемый монохроматором.

ми полосами или линиями поглощения посторонних атомов, то может возникнуть серьезная ошибка, резко ухудшающая правильность анализа (рис. 2.1б).

Из-за малой спектральной яркости D_2 лампы для улучшения отношения сигнал/шум необходимо использовать относительно широкие щели монохроматора, что увеличивает спектральные помехи. Чтобы сигналы неселективного ослабления в измерительном и корректирующем каналах были равны по величине, требуется точное совпадение оптических путей обоих источников. Из-за неоднородного распределения атомов в атомизаторе поперечные сечения лучей должны иметь на своем пути не только одинаковую площадь, но и одинаковое распределение интенсивностей по площади сечения, что трудновыполнимо само по себе и в принципе требует сложной балансировки при переходе от одной аналитической линии к другой. Однако обычно эту последнюю операцию не проводят, что снижает точность определений. В связи с наличием двух источников излучения их шумы складываются в общий шум, что приводит к снижению точности и чувствительности определений, особенно из-за нестабильности применяемого источника излучения сплошного спектра. В некоторой мере влияние такой нестабильности можно ослабить при использовании двухлучевой схемы.

Часто системы с источником сплошного спектра дают ошибку при измерениях быстропротекающих процессов, что обусловлено возможным различием постоянных времени двух усилительно-преобразовательных трактов спектрофотометров.

Работоспособность системы коррекции можно проверить с помощью сеток с калиброванным поглощением. Нулевой сигнал, соответствующий поглощению сетки, не должен изменяться при ее перемещении. Правильность выполнения коррекции проверяют измерением сигнала для нерезонансной линии (он должен равняться нулю), а также сравнением сигналов от исходной, разбавленной и со специально введенными добавками пробы.

Наличие пространственной (резонансное излучение и излучение дейтериевой лампы проходят через поглощающий слой неидентичными путями) и временной (интенсивность резонансного излучения и излучения дейтериевой лампы регистрируют поочередно) негомологичности аналитического и опорного излучения приводит к дополнительным ошибкам при учете неселективного поглощения. Как правило, в этом методе при анализе проб со сложной матрицей требуется предварительная подготовка пробы, что вызывает хорошо известные проблемы — возможность загрязнения образцов и потери определяемого элемента в ходе пробоподготовки, снижение производительности анализа и т. д.

2.2. МЕТОДЫ СМИТА-ХИФТИ, С ВРАЩЕНИЕМ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ И НА ОСНОВЕ СПЕКТРАЛЬНО-ФАЗОВЫХ ЭФФЕКТОВ

Перечисленные в названии методы объединяет одно — по тем или иным причинам они не вошли в широкую аналитическую практику, поэтому уделим им сравнительно немного внимания.

Метод, предложенный С. Смитом и Г. Хифти в 1983 г., основан на импульсном уширении резонансных линий

излучения при модуляции тока через лампу с полым катодом (ЛПК). В качестве аналитического используется излучение ЛПК при нормальном токе лампы, а в качестве опорного — излучение при повышенных токах 50–300 мА. Действительно, при увеличении тока через лампу происходит увеличение концентрации невозбужденных атомов в полем катоде, соответственно, резонансная линия испускания уширяется за счет самопоглощения. Кроме того, часть невозбужденных атомов выносятся из зоны возбуждения вдоль оптической оси, в результате на границе разряда возникает поглощающий слой атомов, что приводит к сильному самообращению резонансной линии испускания и, как следствие, — к снижению интегрального сечения поглощения излучения ЛПК определяемыми атомами. Таким образом, при повышенном токе существенно снижается величина атомного поглощения, что позволяет сформировать опорное излучение. Этот метод относится к высокоселективным — с его помощью можно корректно учесть неселективное поглощение не только с разрешенной колебательной, но и частично разрешенной вращательной структурой полос поглощения. Однако метод Смита–Хифти не получил широкого распространения в аналитической практике из-за недостаточно низких пределов обнаружения. Из-за наличия модуляции разрядного тока ЛПК существенно хуже стабильность излучения (по сравнению с немодулированными источниками) и, соответственно, хуже отношение сигнал/шум. Кроме того, для резонансных линий ряда элементов с разветвленной сверхтонкой структурой чувствительность метода невысока.

Из других дифференциальных методов ААС следует отметить метод с вращением плоскости поляризации резонансного излучения в магнитном поле (1979), а также метод, основанный на спектрально-фазовых эффектах (СФЭ) (1990). В первом случае между двумя скрещенными поляризаторами устанавливается атомизатор, на него накладывается магнитное поле, направление силовых линий которого параллельно или перпендикулярно оптической оси. В отсутствие аналитических атомов интенсивность

излучения, прошедшего через такую оптическую систему, равна нулю. При появлении атомов в атомизаторе за счет эффекта Фарадея или Фойхта происходит поворот плоскости поляризации резонансного излучения, линейно поляризованного после первого поляризатора. В результате резонансное излучение будет частично проходить через второй поляризатор, причем интенсивность этого излучения будет пропорциональна $-(nl)^2$, где n — концентрация определяемых атомов, l — длина аналитического слоя. В данном методе селективность анализа основана на том, что появление неселективной помехи не приводит к повороту плоскости поляризации резонансного излучения. Метод не получил широкого распространения из-за очень высоких требований к поляризационным характеристикам поляризаторов и невысокой чувствительности.

Во втором методе при модуляции напряжения питания газоразрядного источника излучения наблюдаются СФЭ — различные части контура резонансной линии излучения имеют различную фазу на частоте модуляции. Выбором конкретного физического механизма СФЭ, а также подбором условий и параметров эксперимента можно реализовать случай, при котором изменение фазы модулированного излучения связано с концентрацией аналитических атомов.

Например, при определении содержания ртути в качестве СФЭ используется различие в эффективных временах жизни фотонов, соответствующих различным изотопным компонентам резонансной линии излучения. При использовании определенного соотношения между изотопами ртути в источнике света (^{202}Hg — 90%, ^{198}Hg — 10%) и частоты модуляции порядка 1 МГц сдвиг фазы модулированного сигнала пропорционален разности поглощения изотопных компонентов ^{202}Hg и ^{198}Hg резонансной линии ртути $\lambda = 254$ нм, причем первый изотопный компонент выполняет роль аналитической линии, а второй — линии сравнения. Метод не получил широкого распространения из-за необходимости индивидуального подбора механизма реализации СФЭ и, соответственно, условий измерения для каждого элемента.

2.3. ЗЕЕМАНОВСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

В 1972 г. была продемонстрирована возможность применения прямого эффекта Зеемана (источник резонансного излучения помещен в магнитное поле), а в 1975 г. — обратного эффекта Зеемана (атомизатор помещен в магнитное поле) в дифференциальном атомно-абсорбционном анализе. В настоящее время зеемановская спектроскопия занимает доминирующее положение среди дифференциальных методов ААА.

Явление воздействия магнитного поля на атомный спектр испускания было открыто голландским физиком Питером Зееманом в 1896 г. За это открытие он получил Нобелевскую премию в 1902 г., а явлению было присвоено его имя — эффект Зеемана. Долгое время данный эффект использовался для различных физических исследований как метод спектроскопии сверхвысокого разрешения, и только в 1970-е гг. он нашел применение в аналитической спектроскопии, а именно в дифференциальном атомно-абсорбционном анализе. Первоначально использовался прямой эффект Зеемана, при котором в магнитное поле помещался источник резонансного излучения, и зеемановские компоненты резонансной линии испускания формировали аналитическую линию и линию сравнения. Начиная с 1975 г. появляются работы, посвященные применению обратного эффекта Зеемана в аналитической спектроскопии — в магнитное поле помещается проба, и расщепление резонансной линии поглощения используется для реализации дифференциальной схемы атомно-абсорбционного анализа. В настоящее время в аналитической практике используется в основном обратный эффект Зеемана. Исключением является ртутный спектрометр RA-915+, в котором применяется прямой эффект Зеемана (о принципе его действия см. 2.3.3.2).

2.3.1. ПРЯМОЙ ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА

Первые работы, в которых учитывалось неселективное поглощение с помощью эффекта Зеемана, основывались на так называемом прямом эффекте — источник излучения

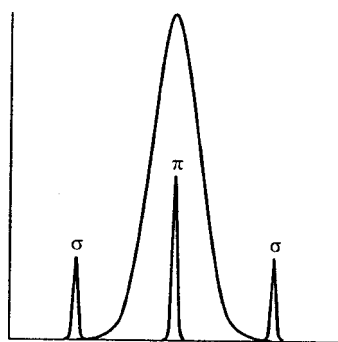


Рис. 2.2
Нормальный эффект Зеемана

помещался в магнитное поле, и происходило расщепление линий испускания атомов. Первоначально при определении содержания Hg, Cd, Fe, Cu использовались их специфические спектральные характеристики (например, широкая сверхтонкая структура) и при этом применялись различные изотопные источники света. Впоследствии усовершенствование тех-

ники эксперимента позволило использовать источники излучения с естественным изотопным составом.

Рассмотрим принцип формирования аналитического сигнала на примере элемента, для которого наблюдается нормальный эффект Зеемана (рис. 2.2).

Если поместить источник излучения в поперечное магнитное поле, то резонансная линия испускания расщепляется на несмещенный π -компонент и два смещенных σ -компонента, причем величина смещения σ -компонентов пропорциональна напряженности приложенного магнитного поля. При определенном значении поля можно реализовать случай, при котором смещение σ -компонентов будет превосходить ширину линии поглощения, и их излучение не будет поглощаться определяемыми атомами. Таким образом, при наблюдении излучения перпендикулярно направлению силовых линий магнитного поля π -компонент играет роль аналитической линии, а σ -компоненты — линии сравнения. Аналитическое и опорное излучения выделяются поочередно, используя различие поляризационных характеристик π - и σ -компонентов, или путем модуляции магнитного поля, когда при нулевом значении поля формируется аналитическая линия, а при рабочем значении σ -компоненты выходят из под контура линии поглощения и формируется опорное излучение. В методе с прямым эффектом Зеемана измерение величины неселективного поглощения происходит на

смещенной длине волны относительно аналитической, но величина смещения очень мала и по порядку величины сравнима с шириной атомной линии.

Заметим, что нормальное зеемановское расщепление наблюдается довольно редко — для резонансных переходов $J = 1 \rightarrow J = 0$ и только для четных изотопов. В большинстве случаев наблюдается аномальный эффект Зеемана, при котором резонансная линия расщепляется на ряд π - и σ -компонентов, причем их сдвиги зависят от напряженности магнитного поля. Различный тип расщепления приводит к тому, что при поляризационном разделении компонентов в случае аномального эффекта дифференциальное сечение поглощения зеемановских компонентов имеет экстремальную зависимость от напряженности магнитного поля.

Несмотря на ряд достоинств — один источник излучения, хорошая корректировка неселективного поглощения за счет близости частоты аналитической линии и линии сравнения, методы с прямым эффектом Зеемана не получили широкого распространения в аналитической практике из-за того, что:

а) необходимо разработать спектральные лампы нового типа, устойчиво работающие в магнитном поле, что для многих элементов является непростой задачей;

б) при модуляции магнитного поля возникает паразитная модуляция интенсивности источника излучения;

в) при поляризационном разделении компонентов для элементов с аномальным зеемановским расщеплением происходит потеря чувствительности анализа по сравнению с бескоррекционными методами, причем максимальное дифференциальное сечение поглощения для каждого элемента достигается при индивидуальном значении магнитного поля.

2.3.2.

ОБРАТНЫЙ ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА

В другом варианте зеемановской спектроскопии используется расщепление линий поглощения атомов (обратный эффект Зеемана). При помещении атомизатора в поперечное магнитное поле (излучение наблюдается перпендикулярно

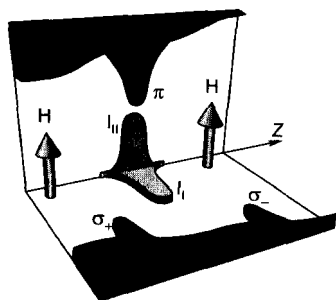


Рис. 2.3
Обратный эффект Зеемана

направлению силовых линий магнитного поля) абсорбционная резонансная линия расщепляется на ряд π - и σ -компонентов, причем эти компоненты поглощают линейно поляризованное излучение, направление поляризации которого параллельно или перпендикулярно направлению магнитных линий соответственно (рис. 2.3).

При определенном значении магнитного поля реализуется случай, при котором спектральное положение π -компонентов совпадает с резонансной линией испускания, а σ -компоненты смещены и находятся вне контура линии испускания. Если модулировать поляризацию падающего излучения во времени, то в те моменты, когда направление поляризации параллельно направлению силовых магнитных линий, резонансное излучение поглощается π -компонентами линии поглощения, кроме того, излучение с подобной поляризацией испытывает и неселективное поглощение. В моменты, когда направление поляризации перпендикулярно направлению силовых магнитных линий, происходит только неселективное поглощение, а атомное поглощение отсутствует, так как σ -компоненты сильно смещены относительно спектрального положения линии испускания, а π -компоненты не могут поглощать излучение с данной поляризацией. Таким образом, реализуется дифференциальная схема ААА, когда при модуляции поляризации падающего излучения поочередно формируются аналитическое и опорное излучения. В данном методе коррекция неселективного поглощения основана на том, что поглощение, характеризующееся широкополосным спектром ослабления излучения, например рассеяние на частицах дыма, аэрозолях не зависит от поляризации падающего излучения. Влияние молекулярного поглощения устраняется за счет того, что большинство молекул, во-первых, обладают широкими полосами погло-

щения, и зеemanовское расщепление молекулярных полос поглощения не приводит к образованию дифференциального сигнала, и, во-вторых, у них проявляется слабое магнитное расщепление полос, что обусловлено малой величиной множителя Ланде для молекул.

Вместо модуляции поляризации падающего излучения для формирования аналитического и опорного лучей можно воспользоваться модуляцией магнитного поля. Если направление силовых магнитных линий совпадает с оптической осью, то при выключенном магнитном поле наблюдается атомное и неселективное поглощение резонансного излучения, а при включенном — только неселективное поглощение, потому что π -компоненты абсорбционной линии отсутствуют при данной геометрии, а σ -компоненты сильно смещены относительно спектрального положения линии испускания. Таким образом, на частоте модуляции возникает сигнал, связанный только с атомным поглощением. Технически проще создать поперечное переменное поле. Тогда при рабочем значении поля σ -компоненты абсорбционной линии сильно сместятся относительно спектрального положения линии испускания и не будут участвовать в атомном поглощении, а π -компоненты абсорбционной линии будут поглощать резонансное излучение. Для исключения влияния π -компонентов линии поглощения и, соответственно, повышения чувствительности, необходимо использовать дополнительный поляризатор, который поляризует падающее излучение так, что при наличии поля возможно поглощение только σ -компонентами линии поглощения.

Кроме относительного спектрального положения аналитической и опорной линий, на точность учета неселективного поглощения влияет также их временная и пространственная гомологичность. Если в зеemanовской спектроскопии пространственная гомологичность обеспечивается автоматически, поскольку используется один источник излучения, то для обеспечения временной гомологичности необходимы определенные приемы. Действительно, при прохождении аналитического излучения регистрируется его интенсивность, которая может уменьшаться за счет

поглощения определяемыми атомами и за счет неселективного ослабления. Через время Δt , определяемое частотой модуляции, регистрируется интенсивность опорного излучения, зависящая только от величины неселективного ослабления. Однако изменение величины неселективного ослабления за время Δt приводит к ошибке при вычислении величины атомного поглощения. При анализе проб со сложной матрицей и, соответственно, большим неселективным поглощением, подобная ошибка становится весьма значимой, что ухудшает аналитические возможности метода с модуляцией поля. Очевидно, что временную гомологичность сигналов можно улучшить путем повышения частоты коммутации аналитического и опорного сигналов. В случае модуляции магнитного поля этот путь является сложно реализуемым, поскольку для создания импульсного магнитного поля используются мощные источники питания, частота которых определяется частотой силовой сети — 50/60 Гц. Поэтому, для снижения ошибки, связанной с временной негомологичностью сигналов при низких частотах модуляции, применяется интерполяционный метод вычисления величины неселективного поглощения (a bracketting method), заключающейся в следующем. Выделяется два или несколько последовательных измерений интенсивности опорного излучения и с помощью линейного или нелинейного интерполирования вычисляется величина неселективного поглощения в момент регистрации аналитической линии. Такой подход позволяет уменьшить ошибку, связанную с временной негомологичностью аналитического и опорного сигналов, но не устранить ее полностью.

В качестве примера рассмотрим реальные временные профили аналитического и неселективного поглощения при определении Cu в крови в графитовом атомизаторе, полученные при высокой частоте модуляции (рис. 2.4), и оценим величину ошибки, связанной с низкой частотой модуляции.

На этом рисунке приведены экспериментально полученные аналитический сигнал для высокочастотной модуляции (кривая 1) и сигнал неселективного поглощения (кри-

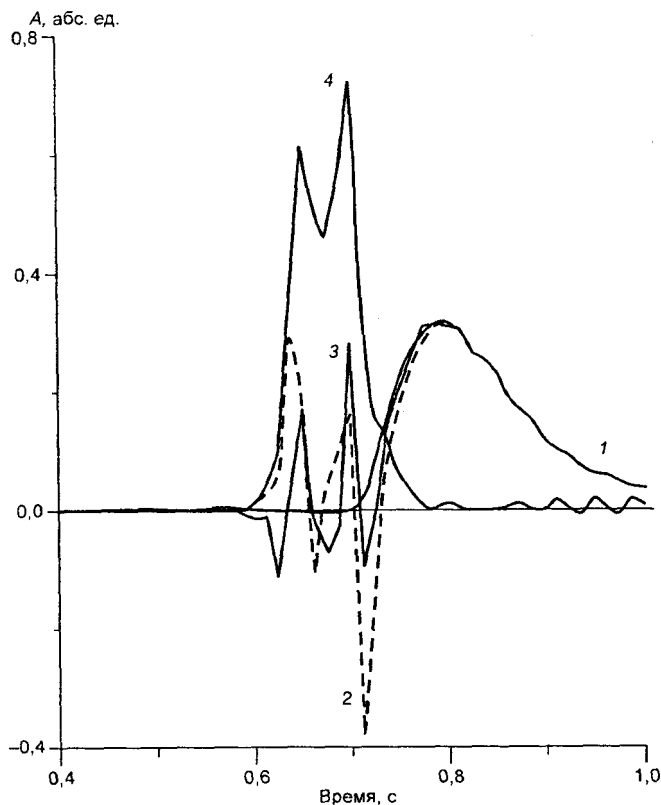


Рис. 2.4

Влияние неатомного поглощения на аналитический сигнал при недостаточной временной гомологичности:

1 — атомное поглощение; 2 — аналитический сигнал; 3 — неатомное поглощение; 4 — неселективное поглощение.

вая 4), а также рассчитанный аналитический сигнал без какой-либо временной корректировки — частота переключения магнитного поля 50 Гц (2) и с корректировкой (3 — a bracketting method). Аналитический сигнал в бескоррекционном случае вычислялся по следующей формуле:

$$S_i = A_{i+1}^e - A_i^e. \quad (2.3.1)$$

Временная корректировка величины неселективного поглощения производилась интерполяционным методом

с шагом 20 мс, соответствующим частоте модуляции 50 Гц, по следующей формуле:

$$S_i = A_i^e - A_i^c = A_i^e - \frac{A_{i-1}^e + A_{i+1}^e}{2}, \quad (2.3.2)$$

где S_i — аналитический сигнал, возникающий за счет ошибки определения величины неселективного поглощения в i -й момент времени, $A_i^{e,c}$ — величина экспериментального (истинного) и расчетного неселективного поглощения в i -й момент времени.

Как видно из рис. 2.4, в данном случае применение интерполяционного метода не дает какого-нибудь выигрыша: величина паразитного сигнала, обусловленного ошибками при вычислении атомного поглощения, в случае временной корректировки интерполяционным методом и без какой-либо корректировки велика в обоих случаях и приблизительно одинакова. Поэтому для снижения влияния неселективного поглощения даже при использовании зеемановской спектроскопии при анализе проб со сложной матрицей приходится снижать скорость нарастания температуры в атомизаторе, разбавлять или уменьшать массу навески исходной пробы или подвергать пробу предварительной подготовке, что снижает аналитические характеристики метода.

Следует также обратить внимание еще на одно ограничение существующих методов с зеемановской коррекцией неселективного поглощения. В настоящее время графитовая кювета как электротермический атомизатор широко используется в аналитической практике. Однако спектрометры с электротермической атомизацией имеют естественное ограничение — большое электропотребление и большой вес, что не позволяет их применять в мобильном варианте. Один из возможных путей, позволяющих преодолеть это ограничение, связан с использованием газоразрядных атомизаторов. Действительно, низкая потребляемая мощность газоразрядного атомизатора и потенциально малая его масса делает возможным создание мобильного АА прибора. Существующие в настоящее время методы зеемановской спектроскопии принципиально невозможно использовать с импульсными газоразрядны-

ми атомизаторами, поскольку частота зеемановской модуляции находится в диапазоне 50–200 Гц, а импульсы атомизации газоразрядных атомизаторов идут с частотой порядка 1 кГц.

2.3.3. ЗЕЕМАНОВСКАЯ МОДУЛЯЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

2.3.3.1. ЗЕЕМАНОВСКАЯ МОДУЛЯЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С ОБРАТНЫМ ЭФФЕКТОМ

Возможности повышения частоты модуляции аналитического и опорного излучения в зеемановской спектроскопии с модуляцией магнитного поля сильно ограничены. Действительно, для создания импульсного магнитного поля используются мощные источники питания, частота которых определяется частотой силовой сети — 50/60 Гц. Поэтому для питания электромагнитов с частотой модуляции выше, чем частота силовой сети, требуется разработка довольно сложных источников питания. Кроме того, большая индуктивность электромагнитов приводит к тому, что для создания требуемой индукции магнитного поля на повышенной частоте необходимо значительно повышать импульсный ток, пропускаемый через обмотки электромагнита, что теоретически возможно, но на практике представляется крайне затруднительным. В зеемановской спектроскопии с модуляцией поляризации падающего излучения повышение частоты коммутации аналитического и опорного излучения не вызывает таких серьезных энергетических проблем, поскольку атомизатор помещается в постоянное магнитное поле, а поляризацию излучения можно модулировать с помощью маломощных модуляторов. Однако здесь возникает другая проблема. Как известно, для большинства элементов наблюдается аномальный эффект Зеемана. В этом случае при малых магнитных полях дифференциальное сечение поглощения резонансного излучения будет мало, поскольку контуры π - и σ -компонентов абсорбционной линии перекрываются с контуром линии испускания. При больших магнитных

полях дифференциальное сечение также мало, поскольку и указанные компоненты абсорбционной линии сильно смещены относительно спектрального положения линии испускания, и их контуры не перекрываются. Таким образом, максимальное дифференциальное сечение поглощения излучения реализуется при средних значениях магнитного поля, причем для различных элементов это значение поля будет различно в зависимости от типа зеемановского расщепления. Поэтому в случае зеемановской спектроскопии с поляризационной модуляцией необходимо выбирать условия, при которых дифференциальное сечение поглощения излучения и, соответственно, чувствительность анализа будут максимальны.

Схема анализатора, основанного на использовании зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии

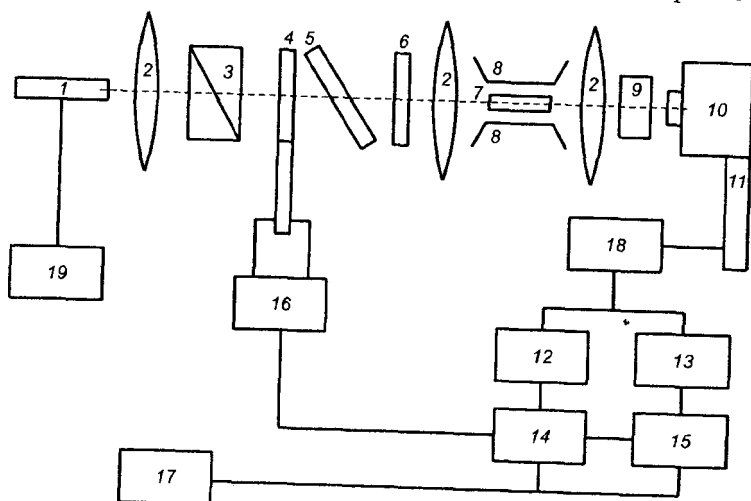


Рис. 2.5

Блок-схема анализатора, основанного на использовании зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии с обратным эффектом Зеемана:

1 — источник излучения; 2 — линза; 3 — поляризатор; 4 — оптоакустический модулятор; 5 — наклонная пластинка; 6 — фазовая пластинка $\lambda/4$; 7 — атомизатор; 8 — полюсники магнита; 9 — компенсатор; 10 — монохроматор; 11 — ФЭУ; 12, 13 — резонансные усилители на частоту 50 и 100 кГц соответственно; 14, 15 — синхронные детекторы на частоту 50 и 100 кГц соответственно; 16 — генератор оптоакустического модулятора; 17 — компьютер; 18 — предусилитель; 19 — блок питания источника излучения.

пии (ЗМПС) с обратным эффектом Зеемана, представлена на рис. 2.5.

Пространственное расположение оптических элементов следующее:

- излучение распространяется вдоль оси, которая перпендикулярна направлению силовых линий магнитного поля магнита (8);
- длинная ось оптоакустического модулятора (4) параллельна направлению силовых линий магнитного поля магнита (8);
- оси поляризатора (3) и фазовой пластинки $\lambda/4$ (6) повернуты в плоскости, перпендикулярной оптической оси, на угол 45° ;
- пластинка (5) повернута в плоскости, перпендикулярной оптической оси, на угол 45° и наклонена к оптической оси на угол около 60° .

Следующие два раздела, в которых приведены выводы соотношения для аналитического сигнала и чувствительности, предназначены для тех, кто хочет получить более глубокие представления о ЗМПС.

Формирование аналитического сигнала. Рассмотрим процесс формирования и обработки аналитического и опорного сигналов. Введем две декартовы системы координат в плоскости, перпендикулярной к оптической оси. Первая система — с осями $x - y$, где ось x совпадает с направлением силовых магнитных линий; вторая система — с осями $\xi - \eta$, которая повернута на угол 45° по отношению к системе $x - y$. Поляризатор (3) поляризует излучение под углом 45° по отношению к оси x . После ОАМ для излучения, поляризованного вдоль оси x , относительно излучения, поляризованного вдоль оси y , возникает фазовый сдвиг δ :

$$\delta = \frac{2\pi l \Delta n}{\lambda} \sin \Omega t = A \sin \Omega t, \quad (2.3.3)$$

где Δn — максимальная величина анизотропного изменения коэффициента преломления (изотропное изменение коэффициента преломления не влияет на фазовые соотношения), l — толщина оптоакустического модулятора, $\Omega = 2\pi f_m$ — собственная круговая частота модулятора.

Тогда для амплитуд E_x и E_y электрического вектора световой волны, прошедшей ОАМ, справедливы выражения:

$$E_x = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i(\omega t + \delta)}, \quad (2.3.4)$$

$$E_y = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\omega t},$$

где E_0^2 — начальная интенсивность резонансного излучения. Поскольку наклонная пластина (5) имеет различное пропускание вдоль осей ξ и η (p_1 и p_2 соответственно), то для прошедшего пластину излучения можно написать:

$$E_\xi = p_1 \frac{\sqrt{2}}{4} E_0 e^{i\omega t} (1 + e^{i\delta}), \quad (2.3.5)$$

$$E_\eta = p_2 \frac{\sqrt{2}}{4} E_0 e^{i\omega t} (1 - e^{i\delta}).$$

Дополнительная пластинка $\lambda/4$ производит относительный фазовый сдвиг на $\pi/2$, поэтому для прошедшего излучения получаем:

$$E_x = \frac{E_0}{4} \left(p_1 e^{i(\omega t + \frac{\pi}{2})} (1 + e^{i\delta}) - p_2 e^{i\omega t} (1 - e^{i\delta}) \right), \quad (2.3.6)$$

$$E_y = \frac{E_0}{4} \left(p_1 e^{i(\omega t + \frac{\pi}{2})} (1 + e^{i\delta}) + p_2 e^{i\omega t} (1 - e^{i\delta}) \right).$$

Интенсивность излучения I_{tr} , прошедшего через атомизатор и достигшего ФЭУ, определяется из следующего выражения:

$$I_{tr} = E_x E_x^* T_x + E_y E_y^* T_y, \quad (2.3.7)$$

где

$$T_x = \int I(\nu) \exp \int (-Q_\pi(\nu) n(r) - \kappa_x(\nu, r)) dr d\nu$$

— интегральный коэффициент пропускания для излучения, поляризованного вдоль оси x ,

$$T_y = \int I(\nu) \exp \int (-Q_\sigma(\nu) n(r) - \kappa_y(\nu, r)) dr d\nu$$

— интегральный коэффициент пропускания для излучения, поляризованного вдоль оси y . Здесь $I(\nu)$ — контур линии излучения, $Q_{\pi, \sigma}(\nu)$ — контур линии поглощения для

π -, σ -компонентов соответственно, $n(r)$ — пространственное распределение поглощаемых атомов в атомизаторе, $k_{x,y}(v, r)$ — зависимость коэффициента неселективного поглощения от частоты и пространственного положения.

Коэффициенты неселективного поглощения вдоль оси x и y равны в условиях, когда атомизатор находится в магнитном поле, поэтому имеем $k_x(v, r) = k_y(v, r) = k(v, r)$. Поскольку в пределах контура линии излучения коэффициент неселективного поглощения можно считать постоянным, выделим в выражении для полного пропускания T_i (2.3.7) пропускание D_i , связанное с поглощением излучения определяемыми атомами вдоль i оси, и пропускание K , связанное с неселективным поглощением, и перепишем выражение для пропускания вдоль i оси в виде

$$T_i = \left(\int I(v) \exp \int (-Q_i(v)n(r)) dr dv \right) \times \left(\exp \int (-\kappa(r)) dr \right) = D_i \times K. \quad (2.3.8)$$

Подставив (2.3.6) в (2.3.7) и выполнив несложные преобразования, получим:

$$I_p = \frac{I_0}{8} K ((p_1^2 + p_2^2)(D_x + D_y) + (p_2^2 - p_1^2)(D_x + D_y) \cos \delta - 2p_1 p_2 (D_y - D_x) \sin \delta). \quad (2.3.9)$$

Поставляя выражение (2.3.3) для набега фазы δ в (2.3.9), получаем конечное выражение для интенсивности излучения, прошедшего через нашу оптическую систему, как функцию времени:

$$I(t) = S_0 + S_1 \sin \Omega t + S_2 \cos 2\Omega t + \dots, \quad (2.3.10)$$

где $S_0 = \frac{I_0}{8} K (p_1^2 + p_2^2 + J_0(A)(p_2^2 - p_1^2))(D_x + D_y)$,

$$S_1 = \frac{I_0}{2} K p_1 p_2 J_1(A)(D_y - D_x),$$

$$S_2 = \frac{I_0}{4} K (p_2^2 - p_1^2) J_2(A)(D_x + D_y).$$

В этом выражении S_0 является постоянной составляющей полного сигнала, а S_1 и S_2 — амплитуды гармоник на частоте Ω и 2Ω соответственно; $J_m(A)$ — функция Бесселя

m -го порядка; I_0 — множитель, зависящий от начальной интенсивности резонансного излучения, а также от всех не зависящих от времени параметров оптической и электронной систем регистрации.

Как видно из выражения (2.3.10), на частоте первой гармоники Ω возникает дифференциальный сигнал S_1 , равный нулю в отсутствие определяемых атомов и зависящий от концентрации последних. Введение наклонной пластины позволяет сформировать на частоте второй гармоники 2Ω сигнал S_2 , пропорциональный интенсивности излучения. Постоянная составляющая сигнала S_0 также пропорциональна полной интенсивности излучения, но на величину S_0 влияет интенсивность рассеянного в монохроматоре излучения стенок атомизатора, поэтому для формирования аналитического сигнала используется сигнал S_2 .

Как следует из (2.3.10), для устранения влияния неселективного ослабления и дрейфов источника излучения необходимо регистрировать отношение сигналов S_1 и S_2 :

$$S = S_1/S_2. \quad (2.3.11)$$

Окончательное выражение для аналитического сигнала S_a , в котором учтена зависимость от времени и частично линеаризована зависимость от концентрации определяемых атомов n при больших оптических плотностях ($Q_n n l = 0,5 - 5$, где l — толщина поглощающего слоя) будет иметь вид

$$S_a = -\frac{b}{2} \int S_a(t) dt = -\frac{b}{2} \int \ln \frac{b - S(t)}{b + S(t)} dt, \quad (2.3.12)$$

где $b = 2p_1 p_2 J_1(A)/(p_2^2 - p_1^2) J_2(A)$ — нормировочная постоянная.

Величина b может быть определена экспериментально следующим образом: первоначально фиксируем величину сигнала второй гармоники S_{20} . Затем в атомизатор вводится проба, и регистрируются сигналы на первой и второй гармониках S_1 и S_2 соответственно. Тогда для оптической плотности поглощающих атомов, величина которой не превышает значения 0,3, можно считать, что полное поглощение определяется в основном поглощением ана-

литического излучения, а поглощением опорного излучения можно пренебречь, то есть $D_y \approx 1$. В этом случае напишем выражение, связывающее величину b и эти сигналы:

$$\begin{aligned} \frac{S_1}{S_{20} - S_2} &= \frac{2p_1 p_2 J_1(A)(D_y - D_x)}{(p_2^2 - p_1^2) J_2(A)(2 - D_x - D_y)} = \\ &= b \frac{D_y - D_x}{1 - D_y + 1 - D_x} \approx b. \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

Целесообразно b определять при значениях атомного поглощения порядка 0,2, то есть $(S_{20} - S_2) / S_{20} = 0,2$. В этом случае выполняется линейное приближение и величина погрешности определения b минимальна.

Легко продемонстрировать преимущество обработки сигналов с помощью соотношения (2.3.12) по сравнению с соотношением (2.3.11) на примере элемента, у которого линия поглощения значительно шире линии испускания, например кальция. В этом случае для D_i будем иметь

$$D_i = \int I(v) \exp \int (-Q_i(v) n(r)) dr dv \approx \exp(-Q_i n l), \quad (2.3.14)$$

здесь $\int I(v) dv = 1$.

Из соотношений (2.3.10)–(2.3.14) получаем

$$S = \frac{1 - \exp(-\Delta Q n l)}{1 + \exp(-\Delta Q n l)}, \quad (2.3.15)$$

$$S_a = \int \ln \frac{2D_y}{2D_x} dt = \int \Delta Q n l dt, \quad (2.3.16)$$

где $\Delta Q = Q_x - Q_y$ — дифференциальное интегральное сечение атомного поглощения для излучения, поляризованного вдоль оси x и y . Из выражений (2.3.11) и (2.3.12) следует, что при малых оптических плотностях поглощающих атомов сигналы S и S_a эквивалентны, так как $S \approx \Delta Q n l / 2$ и $S_a \propto \Delta Q \bar{n} l$. При больших оптических плотностях $S \rightarrow 1$, а S_a по-прежнему пропорциональна $\Delta Q \bar{n} l$. Таким образом, область линейной зависимости сигнала S_a от n существенно больше, чем для сигнала S , поэтому при расчете окончательного аналитического сигнала используется выражение (2.3.12), а не (2.3.11).

В реальной ситуации величина дифференциального сигнала S определяется не только выражением (2.3.15), но зависит также и от поляризационных свойств дифракционной решетки, которая частично поляризует отраженное от нее излучение, причем степень поляризации зависит от длины волны. Поэтому для устранения поляризационного влияния решетки используется компенсатор (9), преобразующий линейно поляризованное излучение в излучение со случайной поляризацией.

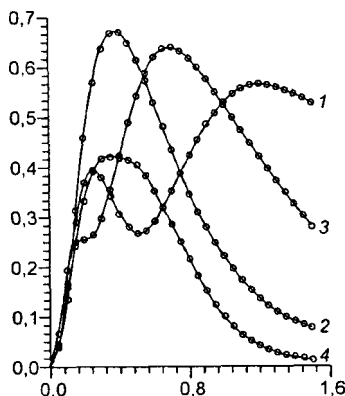
При использовании ЗМПС возникает еще одна проблема, связанная с перестройкой регистрируемой длины волны при смене определяемого элемента. Строго говоря, при неизменной оптической схеме максимальная чувствительность метода реализуется для какой-то определенной длины волны, что связано с наличием зависимости фазового сдвига в фазочувствительных элементах (оптоакустический модулятор и фазовая пластинка $\lambda/4$) от длины волны. Для существенного уменьшения подобных влияний используются следующие приемы:

- при изменении длины волны напряжение питания кварцевого генератора изменяется таким образом, чтобы максимальный фазовый сдвиг в оптоакустическом модуляторе составлял $\pi/2$ для данной длины волны;
- фазовая пластинка $\lambda/4$ настраивается таким образом, чтобы сдвиг фазы $\pi/2$ осуществлялся для длины волны 279,5 нм, тогда для длин волн в диапазоне от 194 до 600 нм происходит уменьшение чувствительности не более, чем на 40%. При необходимости определения элементов, у которых длина волны резонансных линий превышает 600 нм, может использоваться сменная фазовая пластинка.

Чувствительность. Чувствительность метода ЗМПС прежде всего зависит от дифференциального сечения поглощения. В отличие от зеемановской спектроскопии с модуляцией магнитного поля, где зависимость дифференциального сечения от индукции магнитного поля в импульсе носит пороговый характер, то есть поле должно быть больше определенного порогового значения, в ЗМПС эта зависимость для большинства элементов (точнее, для

Рис. 2.6
Рассчитанные зависимости относительного дифференциального сечения поглощения $\Delta Q/Q$ от индукции магнитного поля B :

- 1 — для Ag ($\lambda = 328,1$ нм);
2 — для Au ($\lambda = 242,8$ нм);
3 — для Au ($\lambda = 267,6$ нм);
4 — для Cu ($\lambda = 324,8$ нм).



элементов с аномальным типом зеемановского расщепления) носит экстремальный характер. Действительно, при малых магнитных полях происходит поглощение резонансного излучения как π -, так и σ -компонентами абсорбционной линии определяемого элемента, и в этом случае дифференциальное сечение поглощения мало. При увеличении индукции магнитного поля для элементов с аномальным типом зеемановского расщепления (таких элементов большинство) происходит смещение как σ -, так и π -компонентов относительно спектрального положения линии испускания, но σ -компоненты смещаются быстрее, и поэтому дифференциальное сечение увеличивается. При достаточно больших полях и σ - и π -компоненты сильно смещены относительно положения линии испускания, и поэтому дифференциальное сечение опять мало. Для примера на рис. 2.6 приведены рассчитанные зависимости относительного дифференциального сечения поглощения $\Delta Q/Q$ от индукции магнитного поля B для Ag ($\lambda = 328,1$ нм), Au ($\lambda = 242,8$ нм и $\lambda = 267,6$ нм) и Cu ($\lambda = 324,8$ нм), где

$$\Delta Q = \frac{\int I(\nu)(Q_{\pi}(\nu) - Q_{\sigma}(\nu))d\nu}{\int I(\nu)d\nu}, \quad (2.3.17)$$

здесь

$$Q = \frac{\int I(\nu)Q(\nu)d\nu}{\int I(\nu)d\nu}$$

— сечение поглощения резонансного излучения в случае бескоррекционного способа измерения.

Расчет проводился следующим образом: для абсорбционной линии для каждого значения магнитного поля рассчитывалось положение зеемановских компонентов по известным фундаментальным уравнениям с учетом аномального типа зеемановского расщепления и сверхтонкой структуры линий. Каждый зеемановский компонент моделировался фойхтовским контуром. Предполагалось, что линия излучения имеет доплеровский контур. Смещение контура поглощения полагалось равным 0,363 от лоренцовской ширины линии поглощения. Из рисунка видно, что величина магнитного поля должна быть компромиссной величиной, и если выбирать одно значение магнитного поля для всех элементов, то для большинства металлов удовлетворительное значение относительного дифференциального сечения (в диапазоне 0,3–0,6) достигается при полях $B = 0,6\text{--}0,7\text{ Т}$.

Для некоторых элементов дифференциальное сечение поглощения ΔQ было экспериментально оценено следующим образом: сначала в атомизатор вводили пробу с очень высоким содержанием определяемого элемента и измеряли максимально возможный сигнал на первой гармонике S' . Затем, между атомизатором и компенсатором устанавливали дополнительный линейный поляризатор, ось которого была направлена перпендикулярно направлению силовых магнитных линий поля, то есть поляризатор пропускал излучение только σ -компонентов, вводилась проба с той же концентрацией, и регистрировался сигнал на первой гармонике S'' .

Выражение для сигнала S' получим из (2.3.10), воспользовавшись приближением (2.3.14) для сигнала первой гармоники

$$S_1 = \frac{I_0}{2} p_1 p_2 J_1(A) (\exp(-Q_r n l) - \exp(-Q_a n l)).$$

Тогда легко показать, что сигнал S_1 достигает своего максимума при условии $Q_a \exp(-Q_a n_m l) = Q_r \exp(-Q_r n_m l)$, и сигнал в максимуме:

$$\begin{aligned} S' &= \frac{I_0}{2} p_1 p_2 J_1(A) \exp(-Q_r n_m l) \left(1 - \frac{Q_r}{Q_a}\right) = \\ &= \frac{I_0}{2} p_1 p_2 J_1(A) \exp(-Q_r n_m l) \frac{\Delta Q}{Q_a}, \end{aligned} \quad (2.3.18)$$

где n_m — концентрация определяемых атомов, при которой достигается максимальный сигнал на первой гармонике. Выражение для сигнала S'' в приближении (2.3.13) получается из (2.3.4) и (2.3.5) и имеет вид

$$S'' = E_y E_y^* T_y = k_a \frac{I_0}{2} p_1 p_2 J_1(A) \exp(-Q_r n_m l), \quad (2.3.19)$$

где k_a — коэффициент пропускания дополнительного поляризатора. Таким образом, зная коэффициент k_a , из сигналов S' и S'' экспериментально можно получить оценку для дифференциального сечения поглощения

$$\Delta Q = Q_a k_a S' / S''. \quad (2.3.20)$$

Экспериментально были получены относительные дифференциальные сечения поглощения ($\Delta Q/Q$) для Са — 0,95, Си — 0,6 и Pb — 0,9. Как видно, даже для такого элемента, как медь, который обладает довольно неблагоприятной для зеемановской спектроскопии сверхтонкой структурой, наблюдается достаточно высокое значение $\Delta Q/Q$. Расчеты зависимости относительного дифференциального сечения поглощения от величины магнитного поля, выполненные для меди, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Кроме того, значения относительного сечения для меди, для индукции магнитного поля 1,1 Т, которые были рассчитаны ($\Delta Q/Q = 0,56$) и экспериментально получены ($\Delta Q/Q = 0,6$), находятся в хорошем согласии.

2.3.3.2. ЗЕЕМАНОВСКАЯ МОДУЛЯЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С ПРЯМЫМ ЭФФЕКТОМ

Несмотря на то что развитие зеемановской спектроскопии как аналитического метода начиналось с появлением методов анализа с прямым эффектом Зеемана, в настоящее время эти методы в аналитической практике фактически не применяются. Однако для некоторых элементов,

например для ртути, методы с прямым эффектом Зеемана могут составить конкуренцию методам с обратным эффектом. Это обусловлено, во-первых, простотой реализации ЗМПС с прямым эффектом Зеемана:

- хорошо изучен разряд низкого давления в парах ртути и разработаны различные конструкции ртутных ламп, разряд в которых устойчиво горит в магнитном поле;
- узел источника света в магнитном поле конструктивно значительно проще узла атомизатора, помещенного в магнитное поле.

Во-вторых, в силу физико-химических свойств ртути:

- ртуть долгое время может находиться в воздухе в атомарном виде;
- все соединения ртути диссоциируют при температурах не более 600°C ;
- появляется возможность разделить пространственно зону атомизации и аналитический объем и использовать протяженные аналитические кюветы, в частности многоходовые, длина которых может достигать десятков метров, что значительно повышает чувствительность анализа. Длина поглощающего слоя в спектрометрах с обратным эффектом Зеемана ограничена зоной однородности магнитного поля, а ее величина составляет всего несколько сантиметров.

Существуют различные возможности реализации ЗМПС с прямым эффектом Зеемана — использование постоянного или импульсного магнитного поля, применение различной взаимной ориентации направления регистрации излучения и вектора магнитной индукции — параллельной (продольная геометрия) или перпендикулярной (поперечная геометрия). Рассмотрим сначала вариант с постоянным магнитным полем и поперечной геометрией, получим для него основные соотношения для аналитического сигнала и чувствительности, а затем перейдем к рассмотрению других вариантов.

Постоянное магнитное поле и поперечная геометрия. Пусть лампа с четным изотопом ртути помещена в постоянное поперечное магнитное поле. При этом наблюдается нор-

мальное расщепление резонансной линии $\lambda = 254$ нм на линейно поляризованные — один несмещенный π - и два смещенных $\sigma_{\pm}$ -компонента, причем величина смещения σ -компонентов пропорциональна индукции магнитного поля (рис. 2.7).

В этом случае π -компонент играет роль аналитической линии, а σ -компоненты — линии сравнения. Зеемановские π - и σ -компоненты разделяются во времени с помощью поляризационного модулятора. Тогда отношение интенсивностей π - и суммы двух $\sigma_{\pm}$ -компонентов, прошедших анализируемый объем, будет определяться следующим выражением:

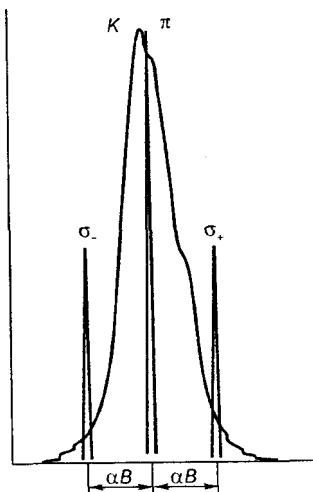


Рис. 2.7
Нормальный эффект
Зеемана: лампа с четным
изотопом ртути в поперечном
магнитном поле; K — контур
линии поглощения ртути

$$\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} = \left(\int I_{\pi}(\nu) \exp(-Q_a(\nu)nl - \alpha(\nu)l) d\nu \right) \times \\ \times \left(\int I_{\sigma+}(\nu) \exp(-Q_a(\nu)nl - \alpha(\nu)l) d\nu + \right. \\ \left. + \int I_{\sigma-}(\nu) \exp(-Q_a(\nu)nl - \alpha(\nu)l) d\nu \right)^{-1}, \quad (2.3.21)$$

где I_{π} , I_{σ} — интегральная интенсивность прошедшего анализируемый объем излучения π - и суммы двух $\sigma_{\pm}$ -компонентов соответственно; $I_{\pi}(\nu)$, $I_{\sigma_{\pm}}(\nu)$ — контур испускания соответствующего зеемановского компонента в источнике излучения; $Q_a(\nu)$ — контур поглощения линии $\lambda = 254$ нм определяемыми атомами ртути, $\alpha(\nu)$ — спектральное распределение неселективного поглощения, n — концентрация атомов ртути в аналитическом объеме, l — длина поглощающего слоя. Принимая во внимание, что контур испускания зеемановских компонентов значительно уже контура линии поглощения (анализируемые атомы находятся в газе-носителе при атмосферном давлении), молекулярных полос

и спектров рассеяния и обозначая $Q_a(v) = Q_\pi$ и $\alpha(v) = \alpha_\pi$ для π -компонента и $Q_a(v) = Q_\sigma$ и $\alpha(v) = \alpha_\sigma$ для σ -компонентов, а также само зеемановское расщепление значительно меньше молекулярных полос и спектров рассеяния $\alpha_\pi = \alpha_\sigma = \alpha$, перепишем соотношение (2.3.21) в виде

$$\frac{I_\pi}{I_\sigma} = \frac{I_\pi^0 \exp(-Q_\pi nl)}{2I_\sigma^0 \exp(-Q_\sigma nl)}, \quad (2.3.22)$$

где $I_i^0 = \int I_i(v) dv$ — интегральная интенсивность зеемановского i -компонента линии испускания в источнике излучения, Q_i — сечение поглощения излучения зеемановского i -компонента линии испускания. Определяя аналитический сигнал S обычным для дифференциальной ААС образом

$$S = -\ln\left(\frac{I_a}{I_r}\right),$$

где I_r, I_a — интенсивность опорного и аналитического излучения, соответственно, получим в нашем случае

$$S = -\ln\left(\frac{I_\pi}{I_\sigma}\right) = S_0 + \Delta Q nl, \quad (2.3.23)$$

где $\Delta Q = Q_\pi - Q_\sigma$ — дифференциальное сечение поглощения излучения зеемановских компонентов линии испускания,

$$S_0 = -\ln\left(\frac{I_\pi^0}{2I_\sigma^0}\right)$$

— начальный аналитический сигнал.

Используя соотношения между интенсивностями зеемановских компонентов $I_\pi^0 = 2I_\sigma^0$, получаем, что начальный сигнал равен нулю $S_0 = 0$, и тогда (2.3.23) принимает вид

$$S = \Delta Q nl. \quad (2.3.24)$$

Для данной зеемановской методики удастся получить такую же чувствительность, как и в случае бескоррекционных АА методов. Действительно, если к источнику излучения с изотопом ртути ^{198}Hg приложить магнитное поле 1,1 Т, то оба σ -компонента выходят из-под контура поглощения, при этом $Q_\sigma = 0$ и $\Delta Q = Q_\pi = Q_0$. Соотношение (2.3.24) выводилось без учета самопоглощения.

Следующий раздел, в котором приведены выводы соотношения для аналитического сигнала с учетом самопоглощения излучения в источнике излучения, предназначены для читателей, желающих получить более глубокие представления о ЗМПС.

Аналитический сигнал с учетом самопоглощения. Выражение для начального сигнала S_0 с учетом самопоглощения зеемановских компонентов в источнике излучения будет получено при следующих условиях и допущениях:

- источник излучения — разрядная трубка с радиусом r_0 ;
- возбужденные атомы распределены по параболическому закону вдоль диаметра разрядной трубки;
- учет самопоглощения происходит в приближении плоского слоя;
- для начального аналитического сигнала S_0 используется линейное приближение

$$S_0 = -\ln\left(\frac{I_a}{I_r}\right) \approx 1 - \frac{I_a}{I_r}.$$

Тогда для S_0 имеем

$$S_0 = 1 - \frac{I_a}{I_r} = 1 - \frac{\int_{-r_0}^{r_0} \int n_i \varepsilon(\nu) \left(1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right) \exp(-Q_i(\nu) n_0 (r_0 - r)) dr d\nu}{2 \int_{-r_0}^{r_0} \int n_\sigma \varepsilon(\nu) \left(1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right) \exp(-Q_\sigma(\nu) n_0 (r_0 - r)) dr d\nu}, \quad (2.3.25)$$

где n_i — концентрация возбужденных атомов в источнике излучения на i -м зеемановском уровне, $\varepsilon(\nu)$ — контур испускания отдельного зеемановского компонента, $Q_i(\nu)$ — контур поглощения отдельного i -го зеемановского компонента в источнике излучения.

Учитывая, что концентрация возбужденных атомов на зеемановских уровнях и сечения поглощения зеемановских компонент связаны с полной концентрацией невозбужденных атомов следующим образом: $n_\pi = 2n_\sigma \sim n_0 / 2$ и, соответственно, $Q_\pi(\nu) = 2Q_\sigma(\nu) = 1/2(Q_0(\nu))$, перепишем соотношение (2.3.25) в виде

$$\begin{aligned}
S_0 = & \left(\int_{-r_0}^{r_0} \int n_0 \varepsilon(\nu) \left(1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right) \exp \left(-Q_0(\nu) \frac{n_0}{4} (r_0 - r) \right) \times \right. \\
& \times \left. \left(1 - \exp \left(-Q_0(\nu) \frac{n_0}{4} (r_0 - r) \right) \right) dr d\nu \right) \times \\
& \times \left(\int_{-r_0}^{r_0} \int n_0 \varepsilon(\nu) \left(1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right) \exp \left(-Q_0(\nu) \frac{n_0}{4} (r_0 - r) \right) dr d\nu \right)^{-1} = \\
& = \frac{\int_{-r_0}^{r_0} \int I_{\nu, r} \left(1 - \exp \left(-Q_0(\nu) \frac{n_0}{4} (r_0 - r) \right) \right) dr d\nu}{\int_{-r_0}^{r_0} \int I_{\nu, r} dr d\nu}, \quad (2.3.26)
\end{aligned}$$

где

$$I_{\nu, r} = \frac{n_0}{4} \varepsilon(\nu) \left(1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right) \exp \left(-Q_0(\nu) \frac{n_0}{4} (r_0 - r) \right)$$

— интенсивность σ -компонента, n_0 — полная концентрация невозбужденных атомов в источнике излучения.

Из выражения (2.3.26) видно, что начальный сигнал S_0 равен нулю только в случае оптически тонкого источника излучения, то есть когда выполняется условие

$$Q_0(\nu) n_0 (r_0 - r) / 4 \ll 1 \text{ для всех } r.$$

В реальных источниках излучения оно не выполняется. Следовательно, самопоглощение зеемановских компонентов приводит к появлению паразитного начального сигнала S_0 , не связанного с концентрацией атомов ртути в аналитическом объеме. Причем величина начального сигнала зависит от концентрации невозбужденных атомов в источнике излучения и, следовательно, от его температуры, поскольку концентрация последних сильно зависит от T .

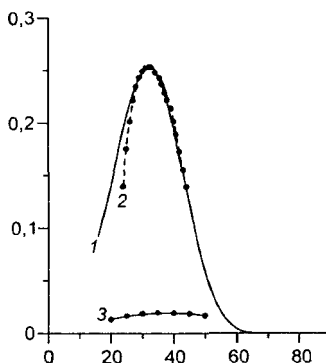


Рис. 2.8

Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости начального сигнала от температуры $S_0 = S_0(T)$; (3) — зависимость от температуры для продольного магнитного поля

На рис. 2.8 приведены экспериментальная и расчетная зависимости начального сигнала от температуры $S_0 = S_0(T)$, в расчетах использовалось выражение (2.3.26).

Принималось, что в источнике излучения контур линии испускания и поглощения — доплеровские, то есть $\varepsilon(\nu) = Q_0(\nu) = D(\nu, 0)$, где

$$D(\nu, \nu_0) = \exp \left(-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_D} \right)^2 \right),$$

доплеровская ширина принималась равной $\Delta \nu_D = 0,034 \text{ см}^{-1}$ (соответствует температуре источника $T = 300^\circ\text{C}$), $r_0 = 0,5 \text{ мм}$. На рисунке заметно совпадение экспериментальных и расчетных кривых, что говорит о правильности выбранной модели самопоглощения зеemanовских компонентов в источнике излучения. Как видно из рисунка, начальный сигнал достигает довольно больших величин (в максимуме — около 0,3 абс. ед.), поэтому для выравнивания начальной интенсивности зеemanовских компонентов (в отсутствие поглощающих атомов) необходимо использовать поляризационные компенсаторы. Однако поскольку для решения практических задач необходимо определять содержание ртути на уровне оптических плотностей $0,00003^1$, то возникают высокие требования к стабильности начального сигнала S_0 . Из рис. 2.8 видно, что оптимальная температура стабилизации составляет $33,5^\circ\text{C}$, а для того, чтобы удерживать значение начального сигнала в диапазоне оптических плотностей $\pm 0,00003$, точность поддержания температуры источника света должна быть лучше $\pm 0,1^\circ\text{C}$. На практике удовлетворить этим температурным требованиям крайне сложно. Во-первых, температура стабилизации $33,5^\circ\text{C}$ довольно неудобна — необходимо иметь термостат, который работает как на нагревание,

¹ В настоящее время ПДК ртути в атмосферном воздухе для жилой зоны составляет 300 нг/м^3 . Однако из практики проведения ртутных геохимических исследований известно, что аналитические методы должны обладать пределами обнаружения ртути в атмосферном воздухе на уровне 1 нг/м^3 ($3 \cdot 10^6 \text{ 1/см}^3$). При протяженности аналитического слоя порядка 10^3 см такая концентрация соответствует оптической плотности атомов ртути порядка $3 \cdot 10^{-5}$.

так и на охлаждение. Во-вторых, поддерживать температуру с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$ затруднительно, поскольку лампа сама является активным источником тепла. Из вышесказанного следует, что в методе с постоянным магнитным полем и поперечной геометрией наличие начального паразитного сигнала значительно осложняет стабилизацию нулевого уровня концентрации, а его флуктуации определяют предел обнаружения ($DL = 0,002$ абс. ед., что в 50 раз хуже требуемых пределов обнаружения).

Импульсное магнитное поле. Другой способ реализации ЗМПС с прямым эффектом Зеемана — наложение импульсного магнитного поля на источник излучения. В этом случае в момент, когда величина магнитного поля равна нулю, происходит поглощение резонансного излучения определяемыми атомами, а также неселективное поглощение. В момент включения магнитного поля при продольной геометрии π -компоненты не наблюдаются, а σ -компоненты линии испускания смещаются вне контура линии поглощения определяемыми атомами, и поэтому их интенсивность меняется только за счет неселективного поглощения. При поперечной геометрии при включении магнитного поля наблюдаются как π -компоненты, так и σ -компоненты линии испускания. Поэтому для повышения чувствительности при поперечной геометрии дополнительно устанавливается поляризатор, подавляющий излучение π -компонентов. Таким образом, в методе с импульсным магнитным полем в момент, когда величина поля равна нулю, формируется аналитическое излучение, а в момент включения поля — опорное.

Нетрудно наблюдать, что в методе с импульсным магнитным полем сохраняются все те же проблемы с начальным паразитным сигналом, которые были выявлены ранее при рассмотрении метода с постоянным магнитным полем и поперечной геометрией. Дело в том, что опять сравнивается интенсивность одной линии (в момент нулевого поля) с суммой интенсивностей σ -компонентов (в момент включения поля), и поэтому различное самопоглощение этих линий в источнике излучения приведет к появлению начального сигнала и температурной нестабильности. Кро-

ме того, при включении магнитного поля происходит изменение полной интенсивности источника излучения, что приводит к дополнительной разности интенсивностей излучения в момент включения и выключения поля. Поскольку эта разность зависит от величины магнитного поля, то появляются дополнительные требования на стабильность величины магнитного поля в момент импульса.

Постоянное магнитное поле и продольная геометрия.

Если поместить источник света с четным изотопом ртути (^{196}Hg , ^{198}Hg или ^{204}Hg) в постоянное магнитное поле и наблюдать излучение вдоль силовых магнитных линий, то в этом случае регистрируются два равных по интенсивности σ_+ - и σ_- -компонента, циркулярно поляризованных по часовой стрелке и против (рис. 2.9).

При определенной величине магнитного поля один σ -компонент попадает в область максимального поглощения и выполняет роль аналитической линии, а другой выходит из-под контура линии поглощения и выполняет роль линии сравнения. Разделение этих компонентов во времени происходит с помощью поляризационного модулятора. В отсутствие поглощающих атомов интенсивности σ_+ - и σ_- -компонентов равны, и переменный сигнал на частоте модуляции отсутствует. При появлении атомов ртути в аналитической кювете интенсивность σ -компонента уменьшается за счет поглощения аналитическими атомами, в то время как интенсивность σ_- -компонента остается без изменения. В результате на частоте модуляции возникает переменный сигнал, величина которого пропорциональна концентрации атомов ртути в аналитической

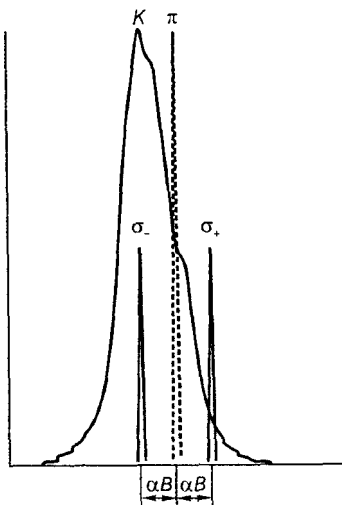


Рис. 2.9
Источник излучения
с изотопом ртути ^{198}Hg
в продольном постоянном
магнитном поле

кювете. Зеемановское смещение σ -компонентов (порядка $0,3 \text{ см}^{-1}$) значительно меньше ширины молекулярных полос и спектров рассеивания, поэтому величина неселективного поглощения для них одинакова. Следовательно, появление неселективной помехи не приводит ни к появлению переменного сигнала в отсутствие атомов ртути, ни к изменению отношения интенсивностей σ -компонентов при наличии поглощающих атомов.

В данных условиях в первом приближении проблема с самопоглощением зеемановских компонентов в источнике излучения решается автоматически, поскольку сравниваются 2 равных по интенсивности зеемановских компонента, поэтому $S_0 = 0$. Здесь возникает другая проблема — выбрать условия, при которых не происходит снижения чувствительности, то есть дифференциальное сечение поглощения резонансного излучения должно быть близко по величине к сечению поглощения при бескоррекционном способе измерения. Для дифференциального сечения поглощения излучения i -изотопа ΔQ_i можно написать следующее выражение:

$$\Delta Q_i = Q_i^+ - Q_i^- = \frac{\int (I(v - v_i + v_z) - I(v - v_i - v_z)) Q(v) dv}{\int I(v) dv}, \quad (2.3.27)$$

где $Q_i^\pm$ — сечение поглощения излучения $\sigma_\pm$ -компонента определяемыми атомами соответственно; $I(v)$ — контур испускания σ -компонента; v_i — центр i -го изотопного компонента; $v_z = \alpha B$ — величина зеемановского смещения, α — постоянная зеемановского смещения (в нашем случае для $\lambda = 254 \text{ нм}$ $\alpha = 0,7 \text{ см}^{-1}/\text{T}$), B — индукция магнитного поля (T). На рис. 2.10 представлены результаты расчета относительного дифференциального сечения поглощения $\Delta Q_i/Q_{202} = f(v_z)$ по формуле (2.3.27) для различных изотопных компонентов ртути, где Q_{202} — сечение поглощения резонансного излучения в случае применения изотопа ртути ^{202}Hg в источнике излучения при бескоррекционном способе измерения.

В расчете принималось, что контур линии испускания — доплеровский, контур линии поглощения модели-

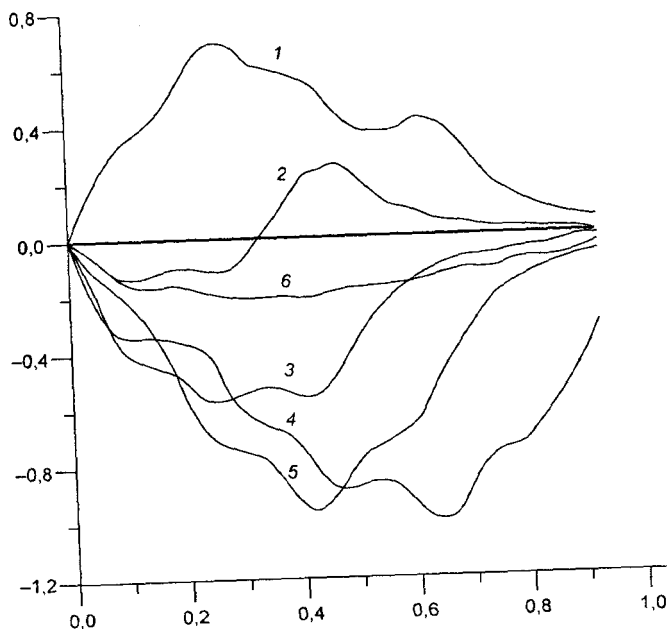


Рис. 2.10

Результаты расчета относительного дифференциального сечения поглощения $\Delta Q_i/Q_{202} = f(v_2)$ для различных изотопных компонентов ртути:

кривая 1 — ^{204}Hg ; 2 — ^{202}Hg ; 3 — ^{200}Hg ; 4 — ^{198}Hg ; 5 — ^{196}Hg ; 6 — ртуть естественного изотопного состава.

ровался суммой фойхтовских контуров отдельных компонентов, то есть

$$Q_a(v) = \sum \mu_i Q(v - v_i),$$

где μ_i — удельное содержание i -го изотопа в природной смеси и

$$Q(v - v_i) = Q_0^V \int \frac{\exp(-y^2) dy}{a^2 + (\omega - y)^2},$$

где Q_0^V — множитель, определяющий поглощение в максимуме абсорбционного фойхтовского контура;

$$a = \frac{\Delta v_L}{\Delta v_D} (\ln 2)^{1/2},$$

где $\Delta v_L = 0,3 \text{ см}^{-1}$ — ширина абсорбционного контура, обусловленного лоренцовским уширением;

$$\omega = \frac{2(v - v_i + v_s)}{\Delta v_D} (\ln 2)^{1/2},$$

где $v_s = -0,363\Delta v_L$ — лоренцовский сдвиг абсорбционного контура. Из рисунка видно, что максимальная чувствительность, равная бескоррекционной, достигается при использовании ^{196}Hg . Однако практическое использование этого изотопа затруднительно из-за сложности получения высокой степени его обогащения (в природной смеси его удельное содержание составляет 0,5%), высокой стоимости производства и необходимости прикладывать довольно большие поля, $B = 0,93 \text{ Т}$, для реализации максимальной чувствительности. Возможно применение изотопа ртути ^{204}Hg в источнике излучения как наиболее дешевого. В этом случае максимальное дифференциальное сечение реализуется при небольшом поле $B = 0,42 \text{ Т}$, но при этом чувствительность снижается на 30% по сравнению с максимальной, бескоррекционной. Наиболее эффективным является использование ^{198}Hg — его дифференциальное сечение составляет 95% от максимального; для достижения максимальной чувствительности требуются относительно небольшие поля, $B = 0,6 \text{ Т}$; стоимость этого изотопа относительно невелика. Кроме температурных кривых для поперечной геометрии на рис. 2.8 представлена экспериментальная температурная зависимость начального аналитического сигнала для продольной геометрии (кривая 3). В эксперименте использовался тот же изотопный состав, что и для поперечной геометрии (кривая 2). Из приведенных данных видно, что в случае продольной геометрии начальный сигнал зависит от температуры очень слабо. Поэтому требования к стабилизации температуры лампы значительно снижаются: для поддержания начального сигнала в диапазоне с точностью $\pm 0,00005$ по оптической плотности необходимо стабилизировать температуру лампы на уровне $\pm 1^\circ\text{C}$.

Таким образом, методика с постоянным магнитным полем и продольной геометрией по сравнению с вариантом с поперечной геометрией позволяет значительно снизить паразитный сигнал при сохранении максимально возможной чувствительности.

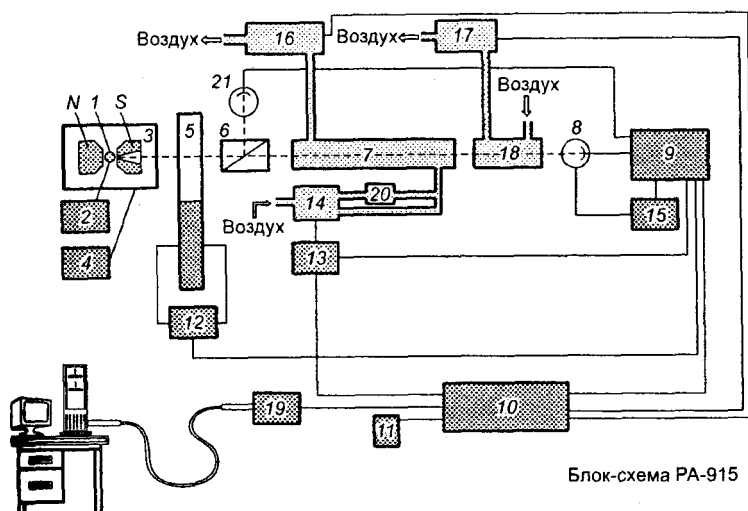


Рис. 2.11

Блок-схема ртутного анализатора с прямым эффектом Зеемана (постоянное магнитное поле и продольная геометрия)

Схема анализатора с прямым эффектом Зеемана (постоянное магнитное поле и продольная геометрия) представлена на рис. 2.11.

Источник излучения (1) — безэлектродная спектральная лампа типа ВСБ-1 с изотопом ртути ^{198}Hg — помещена между полюсными наконечниками постоянного магнита. Индукция магнитного поля в зазоре составляет величину 0,6 Т. Разряд в лампе возбуждается с помощью высокочастотного генератора (2), частота возбуждающего электрического поля — 250 МГц. Для вывода излучения вдоль силовых магнитных линий в одном из полюсных наконечников постоянного магнита (3) сделано коническое отверстие. Применение термостата (4) позволяет избежать изменения температуры лампы. Для разделения зеемановских σ_+ - и σ_- -компонентов во времени используется оптоакустический модулятор (5), входящий в состав кварцевого генератора (12), частота которого составляла величину $f_m = 50$ кГц, и поляризатор (6). После ОАМ излучение проходит многоходовую (7) или одноходовую (18) кювету и регистрируется фотодетектором (8), питание которого

подается с блока (15). Сигнал с выхода фотодетектора поступает в блок обработки электрического сигнала (9), где выделяются сигналы на частоте 50 кГц и постоянного тока, которые затем поступают в компьютер (10) для формирования аналитического сигнала и конечной обработки. Индикация результатов производится на выносном пульте (11) или передается во внешний компьютер через RS-232 (19). Элементы (13), (14), (16), (17), (20) являются узлами, обеспечивающими прокачку воздуха или газа-носителя.

Выражения для зависимости интенсивности излучения, регистрируемого фотодетектором, от времени имеют тот же вид, что и выражение (2.3.9), где в данном случае I_0 — интенсивность одного σ -компонента, а D_i — пропускание излучения $\sigma_{\pm}$ -компонента линии испускания. Как следует из выражения (2.3.9), на частоте первой гармоники возникает дифференциальный (разностный) сигнал $S_1 = D_+ - D_-$, равный нулю при отсутствии определяемых атомов и зависящий от концентрации последних при их появлении. В отличие от ЗМПС с обратным эффектом в качестве опорного сигнала здесь удобнее выбрать сигнал постоянного тока S_0 , который также пропорционален полной интенсивности излучения. Это объясняется тем, что в данном случае атомизатор не находится на оптической оси и поэтому его излучение не попадает на фотодетектор, а схема регистрации сигнала на постоянном токе проще, при этом не требуется дополнительных оптических элементов, например наклонной пластины 5, рис. 2.5. Конечное выражение для зарегистрированной интенсивности будет иметь вид

$$I(t) = S_0 + S_1 \sin \Omega t + S_2 \cos 2\Omega t + \dots \quad (2.3.28)$$

Здесь

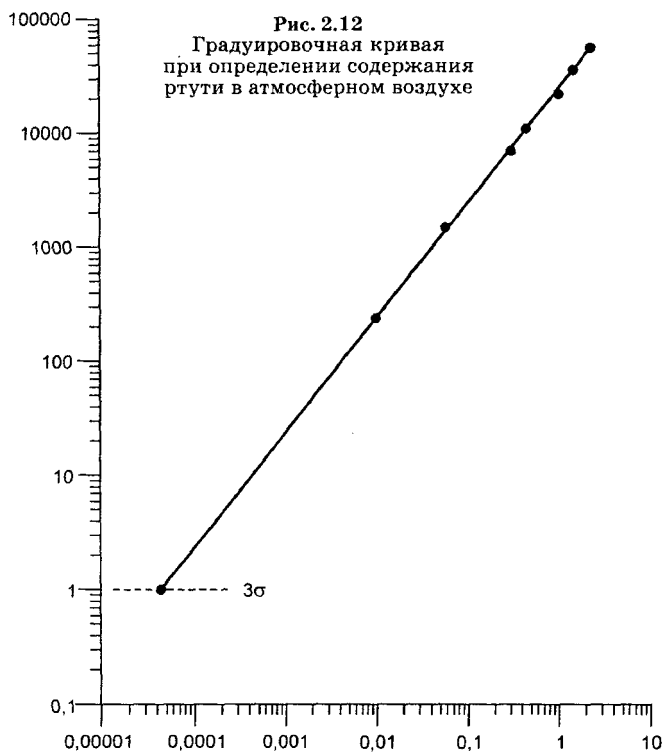
$$S_0 = \frac{I_0}{4} K(D_+ + D_-), \quad S_1 = \frac{I_0}{2} KJ_1(A)(D_+ - D_-),$$

а для аналитического сигнала имеем выражение, аналогичное (2.3.12):

$$S_a = -\frac{b}{2} \int S_a(t) dt = -\frac{b}{2} \int \ln \frac{b - S(t)}{b + S(t)} dt, \quad (2.3.29)$$

где $S = S_1/S_0$. Величина b определяется из выражения (2.3.13).

Градуировка подобного анализатора осуществляется с помощью набора кювет различной толщины с насыщенными парами ртути. Конструкция кювет проста: между двумя кварцевыми окнами, разделенными сепаратором известной толщины, помещается капля металлической ртути, и затем окна устанавливались в корпус кюветы. Для обеспечения герметичности окна с внешней стороны проклеивались по периметру. Поскольку зависимость давления насыщенных паров ртути от температуры хорошо известна, то оптическая плотность поглощающих атомов для каждой кюветы при данной температуре легко определяется. На рис. 2.12 представлена градуировочная



кривая при определении содержания ртути в атмосферном воздухе.

Как видно из рисунка, предел обнаружения по оптической плотности составил величину $5 \cdot 10^{-5}$ (при толщине аналитического слоя 10^3 см эта величина оптической плотности соответствует концентрации ртути в воздухе 1 нг/м^3), а динамический диапазон линеаризованной кривой перекрывает около 5 порядков величины концентрации ртути.

Применение ЗМПС с прямым эффектом с постоянным магнитным полем и продольной геометрией в первом приближении позволяет устранить влияние самопоглощения излучения зеемановских компонентов в источнике света на начальный аналитический сигнал. Однако эксперимент показывает, что начальный сигнал S_b все-таки несколько отличен от нуля, что может ухудшить аналитические параметры метода. Подобное явление объясняется переносом резонансного излучения в источнике в неоднородном магнитном поле. Анализ модели переноса свидетельствует о том, что для существенного снижения паразитного сигнала необходимо использовать в источнике излучения изотопную смесь с высокой степенью обогащения рабочего изотопа, а также сформировать разряд таким образом, чтобы избежать возбуждения атомов ртути вне магнитного поля. В выпускаемых серийно ртутных анализаторах RA-915+ эти условия реализованы, что позволило достичь высокой стабильности сигнала и, как следствие, низких пределов обнаружения.

2.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЛАЗЕРОВ

Полупроводниковые, прежде всего диодные лазеры кроме относительно высокой интенсивности излучения обладают таким важным свойством, как возможность перестройки и модуляции длины волны генерации. Это позволяет создать на их основе селективные атомно-абсорбционные системы. При решении ряда проблем именно диодные лазеры могут «вдохнуть новую жизнь» в ставший

к настоящему моменту уже традиционным метод атомно-абсорбционного анализа.

Обычная ширина спектральных линий промышленных свободно-генерируемых (нестабилизированных) диодных лазеров составляет 20–25 МГц, что почти на 2 порядка величины меньше, чем ширина линий поглощения атомов элементов в пламенах и графитовой печи при атмосферном давлении. Это позволяет, во-первых, проводить измерения практически без влияния эффекта Доплера, во-вторых, расширить линейный динамический диапазон градуировочных графиков до более высоких концентраций определяемого элемента в анализируемой пробе путем детектирования абсорбции на крыльях линии поглощения, где условия оптической толщины являются предпочтительными для измерения. Кроме того, столь узкие спектральные линии позволяют проводить высокоселективный изотопный атомно-абсорбционный анализ легких и тяжелых элементов, имеющих относительно большие изотопные смещения спектральных линий, с изотопной селективностью до 10^4 – 10^6 .

Поскольку диодные лазеры генерируют при нормальных операционных условиях интенсивную узкую единичную линию, то это существенно упрощает спектральное выделение абсорбционного сигнала. Тогда отпадает необходимость использования монохроматора, необходимого для выделения аналитической линии ЛПК или ВЧ-ламп на фоне излучения газа-наполнителя и излучения примесных элементов материала полого катода. Используя мультиплексоры, разработанные для оптических телекоммуникационных систем, можно комбинировать одновременно несколько лазеров, генерирующих излучение каждый на своей определенной длине волны. Миниатюрность и относительно низкая стоимость также являются важными преимуществами полупроводниковых лазеров.

Длина волны излучения диодного лазера может быть легко промодулирована изменением тока питания диода — соответственно будет промодулирован и аналитический сигнал, что позволяет корректировать неселективное поглощение. Однако на той же частоте модулируется

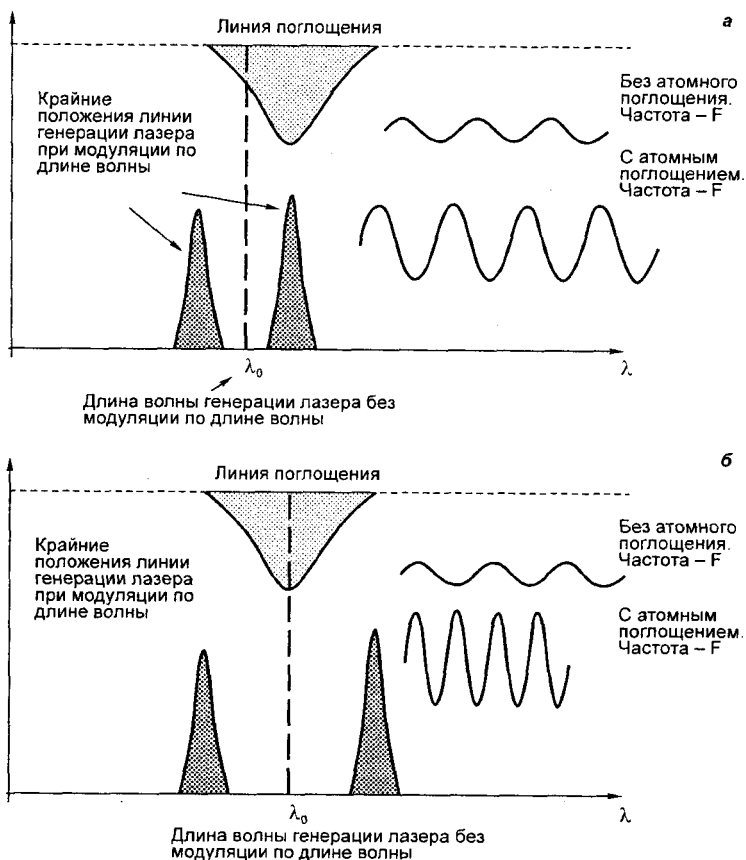


Рис. 2.13

Формирование аналитического сигнала при модуляции длины волны перестраиваемого диодного лазера. Лазерная длина волны смещена относительно центра линии поглощения

и интенсивность излучения. Следовательно, возникает паразитный сигнал при отсутствии детектируемых атомов, что существенно увеличивает влияние фликкер-шумов и ухудшает пределы обнаружения. В случае детектирования поглощения на второй гармонике частоты модуляции можно значительно снизить низкочастотный шум (фликкер-шум) на базовой линии сигнала и обеспечить дополнительное улучшение пределов обнаружения эле-

ментов. Эта ситуация проиллюстрирована на рис. 2.13. Если линия генерации лазера без модуляции настраивается на крыло линии поглощения и диапазон модуляции по длине волны соответствует приведенному на рис. 2.13а, то, как видно из этого рисунка, атомное поглощение вызывает увеличение амплитуды сигнала на частоте F .

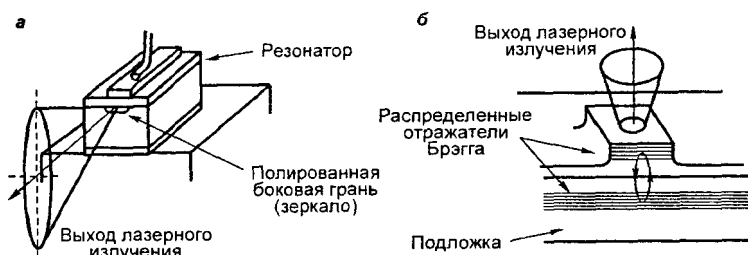
Если же линия генерации лазера настраивается на центр линии поглощения (рис. 2.13б), то атомное поглощение вызывает появление сигнала на частоте $2F$.

К недостаткам традиционных полупроводниковых лазеров относятся ограниченность диапазона плавной перестройки длины волны и капризность поведения в смысле часто неконтролируемых прыжков с одной оптической моды на другую. В традиционном полупроводниковом лазере резонатор образован отполированными боковыми гранями активного кристалла, формируя собой эталон Фабри–Перо. Вследствие микроскопических размеров резонатора узкие спектральные моды отстоят довольно далеко друг от друга, что и позволяет относительно легко добиваться одномодового режима генерации лазера. Перестройка длины волны достигается путем изменения величины электрического тока питания лазера или температуры кристалла (то есть резонатора). Диапазон перестройки в пределах одномодовой генерации обычно составляет 0,03–0,3 нм, а недоступные интервалы между модами могут быть шире (0,1–1 нм). Спектральная ширина каждой моды не превышает 10^{-4} нм (обычно 10^{-5} нм), что существенно меньше ширины линий поглощения определяемых элементов. Однако с целью настроиться на линию поглощения определенного элемента часто приходится выбирать лазер индивидуально, так чтобы диапазон перестройки какой-либо из его мод перекрывал данную спектральную линию поглощения. Поэтому на практике, имея дело с полупроводниковыми лазерами типа Фабри–Перо, приходится приобретать как минимум десяток номинально одинаковых лазерных диодов и выбирать из них наиболее подходящий для спектроскопических целей. Один из способов расширить диапазон плавной перестройки длины волны генерации диодных лазеров — помещение лазера

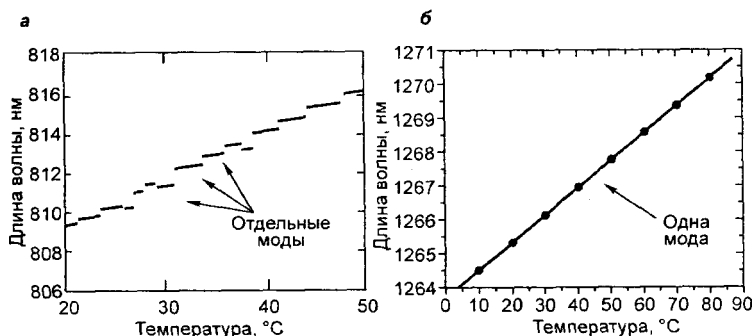
во внешний резонатор, где в качестве внешнего зеркала служит дифракционная решетка, которая в таком случае и задает длину волны, а также ширину линии лазера. Последняя оказывается отнюдь не такой узкой, как это характерно для резонаторов Фабри–Перо, но перестройка осуществляется прямым поворотом решетки. Такую оптическую систему так и называют: диодный лазер с внешним резонатором.

Другой способ — это создание решетки внутри самой микроструктуры полупроводникового диода. Известно 2 типа таких приборов: лазеры с распределенным отражателем Брэгга (DBR) и лазеры с распределенной обратной связью (DBF). Такие структуры сочетают в себе достоинства полупроводниковых лазеров и к тому же являются намного более удобными в смысле плавной перестройки длины волны в одномодовом режиме по сравнению с традиционными диодными лазерами типа Фабри–Перо.

Из новых типов полупроводниковых лазеров можно упомянуть лазеры на основе гетероструктур с несколькими квантовыми ямами, лазеры с вертикальным резонатором (vertical-cavity surface-emitting laser, сокращенно: VCSEL), лазеры на квантовых точках и лазеры на основе квантовых каскадов. Такое разнообразие доступных вариантов резко расширяет спектральный диапазон, для работы в котором пригодны те или иные полупроводниковые лазеры. Из перечисленных типов лазеров следует отметить лазеры с вертикальным резонатором, позволяющие плавно перестраивать длину волны генерации в одномодовом режиме примерно в десятикратно более широком интервале по сравнению с традиционными диодными лазерами типа Фабри–Перо. Название этих лазеров отражает технологию их изготовления, где активные структуры выращиваются снизу вверх, а распределенный отражатель Брэгга располагается горизонтально и излучение происходит вверх перпендикулярно поверхности (в отличие от традиционных технологий изготовления структур путем вытравливания по маскам, затем резки и полировки торцов, откуда в итоге и происходит излучение). Схемы лазеров с горизонтальным и вертикальным резонаторами показаны на рис. 2.14.



Схемы перестраиваемых диодных лазеров с полированными боковыми гранями (а) и с распределенным отражателем Брэгга (б)



Диапазоны перестройки диодных лазеров с полированными боковыми гранями (а) и с распределенным отражателем Брэгга (б)

Типичные спектральные характеристики этих лазеров приведены на рис. 2.15.

Пространственная когерентность излучения диодного лазера позволяет распространять его узкие пучки на необходимые по конструкции спектрометра расстояния без значительного расхождения, что упрощает управление профилем пучка. Это дает возможность использовать достаточно протяженные атомизирующие среды с малым внутренним диаметром (вплоть до 1 мм), что существенно увеличивает длину поглощающего слоя атомов и время их пребывания в зоне измерения. В случае графитовой печи можно достаточно просто устранить рассеянный свет и термическое излучение стенок атомизатора простой комбинацией линз и диафрагм перед фотоприемником, практически без потери передаваемой мощности лазерного излучения. В случае

пламени легко использовать прием многократного прохождения зондирующего излучения через атомизатор.

Современный блок модулируемого лазерного диода с полупроводниковым холодильником Пельтье для его охлаждения, микрооптикой и нелинейным кристаллом для генерирования второй гармоники излучения имеет габариты, не превышающие обычную лампу с полым катодом.

В последние годы был существенно расширен спектральный диапазон промышленных диодных лазеров. В настоящее время с их помощью можно получить генерацию в области 390–2300 нм. Дальнейшее расширение применения диодных лазеров в диапазоне 195–430 нм реализовано с использованием генерации второй гармоники нелинейными кристаллами (типа LiIO_3 , LiNbO_3 , KNbO_3). Однако при этом резко снижается энергия импульса, генерируемого из малого активного объема лазера. Спектральные диапазоны различных типов диодных лазеров представлены на рис. 2.16.

Возможности атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием диодных лазеров продемонстрированы при определении Al, Ba, Ca, Cr, Cs, Cu, Gd, Hg, I, In, K, La, Li, Mn, Pb, Rb, Sm, U, Y, Zr в графитовой печи, Cr — в пламени.

Однако кроме элементного анализа диодные лазеры позволяют осуществлять селективный абсорбционный анализ простых молекул типа H_2O , CO_2 , CO, NH_3 , HF, HCl и т. д. Одновременное определение нескольких компонентов осуществляется в мультиплексорных схемах с одно-

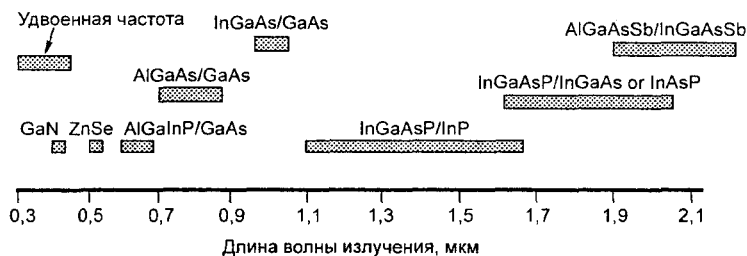


Рис. 2.16

Спектральные диапазоны различных типов диодных лазеров

временным использованием нескольких диодных лазеров, то есть с помощью диодных лазеров возможно создание многоэлементного атомно-абсорбционного спектрометра.

С использованием диодных лазеров налажен полупромышленный выпуск одноэлементных (Cd, Pb) атомно-абсорбционных анализаторов для экологического мониторинга. Обсуждаются концепции многоэлементных атомно-абсорбционных спектрометров с использованием перестраиваемых полупроводниковых диодных лазеров и детектирования фотодиодными матрицами. На основе диодных лазеров развиваются селективные детекторы для газовой и жидкостной хроматографии, позволяющие определять содержание H, O, S, благородных газов и галогенов, что недоступно для традиционной атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием ламп с полым катодом или высокочастотных ламп. Большинство элементов из этой группы имеют метастабильные уровни, эффективно заселяемые в условиях низкотемпературной плазмы и имеющие высокие вероятности поглощения в диапазоне 680–900 нм. Возможности определения изотопного состава показаны для Ba, Li, Rb, Pb и U.

Диодные лазеры, эмитирующие в желтой, зеленой и голубой области спектра, разработаны недавно и пока не выпускаются промышленностью. Развитие диодных лазеров ультрафиолетового диапазона, где расположены резонансные линии большинства элементов, определяемых методом атомно-абсорбционной спектрометрии, и мощностью 50–100 мВт может резко поднять интерес к данным селективным источникам света.

В последнее время снова возник интерес к абсорбционным методам на основе резонаторов, используемых для многократного увеличения эффективного оптического пути через анализируемую поглощающую среду. Среди семейства таких методов наилучшими пределами определения характеризуется метод внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС), где образец помещается внутрь активного лазерного резонатора. Однако многочисленные нелинейные эффекты, возникающие в активном резонаторе, сильно осложняют применение такого способа на практике.

Линейность отклика и относительная простота достигаются при использовании пассивных резонаторов с лазерной накачкой, причем для их накачки можно использовать диодные лазеры. Эти причины в сочетании со стремлением к компактности и дешевизне аналитической аппаратуры определили бурное развитие абсорбционных методов на основе пассивных оптических резонаторов.

В отличие от метода ВРЛС, в данном случае образец помещается во внешний (по отношению к лазеру) резонатор с высокой рефлексивностью зеркал. Чем выше качество зеркал, тем дольше время жизни фотонов в резонаторе, то есть длиннее их путь через образец. Так, можно добиться десятков километров оптического пути при размере резонатора в 30–50 см, что позволяет получать весьма низкие пределы определения. При сканировании лазера по длине волны через линию поглощения в качестве аналитического сигнала можно использовать либо интенсивность выходящего из резонатора излучения, либо скорость затухания сигнала после резкого обрыва лазерной накачки. Первый вариант традиционно назывался спектроскопией поглощения с внешним резонатором (в современной англоязычной литературе часто используется термин *cavity-enhanced absorption spectroscopy*, CEAS). Во втором варианте измеряется характерное время потерь энергии пассивного резонатора (*cavity ring-down spectroscopy*, CRDS), по-русски этот метод называется «спектроскопия времени затухания резонатора» (СВЗР).

В обоих вариантах применения пассивных резонаторов аналитические сигналы напрямую связаны с абсолютной концентрацией поглощающих примесей внутри резонатора. Причем оба обсуждаемых варианта обладают примерно одинаково высокой чувствительностью. Применение метода СВЗР требует более сложной аппаратуры, но зато в нем существенно легче осуществляется абсолютная калибровка. Одним из главных достоинств СВЗР является отсутствие зависимости сигнала от флуктуаций возбуждающего лазерного излучения. Отметим, что в обоих вариантах приходится согласовывать спектральные моды резонатора с модой (или модами) лазерной накачки, для чего часто

используется пьезоэлектрическое модулирование длины резонатора. Отметим, что СВЗР позволяет измерять на несколько порядков более слабые сигналы поглощения в сравнении с традиционной абсорбционной спектроскопией. Несмотря на экспериментальные сложности, связанные с проблемами термостабилизации резонатора при помещении в него электротермической печи, этот метод имеет большие перспективы, особенно в связи с возможностью использования диодных лазеров.

В заключение параграфа отметим, что перестраиваемые диодные лазеры в значительной степени стирают границу между атомно-абсорбционным и атомно-флуоресцентным анализом, поскольку зачастую одни и те же оптические системы могут работать как в атомно-абсорбционном, так и в атомно-флуоресцентном режимах.

2.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ СПЛОШНОГО СПЕКТРА И СПЕКТРОМЕТРОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ СО СКРЕЩЕННОЙ ДИСПЕРСИЕЙ

Появление серийных спектрометров, разрешение которых сравнимо с шириной атомной линии поглощения (спектрометры со скрещенной дисперсией и диодной матрицей в качестве детектора) и высокоинтенсивных (прежде всего ксеноновых) ламп сплошного спектра позволило подойти к созданию атомно-абсорбционных анализаторов, в которых сочетаются такие трудно совместимые качества, как многоэлементность, высокие селективность и чувствительность. Принцип действия подобных анализаторов поясняется на рис. 2.17.

Здесь $\Delta\lambda_p$ — спектральная ширина одного пикселя спектрального детектора (диодной матрицы), верхняя горизонтальная линия — интенсивность лампы сплошного спектра, которая практически постоянна в масштабе, сравнимом с шириной атомной линии поглощения. Как видно из рисунка, измеряя интенсивность в центре линии поглощения и на ее крыльях, можно определить истинную

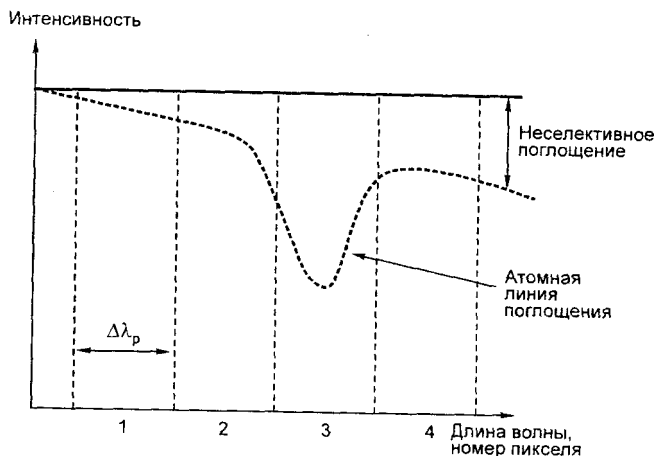


Рис. 2.17

Учет неатомного поглощения в методе с использованием высокоинтенсивного источника сплошного спектра

величину атомного поглощения с учетом спектральной зависимости для неселективного поглощения. Действительно, пусть на пикселях 2, 3 и 4 будут измерены интенсивности I_2, I_3, I_4 . Тогда для них будут справедливы выражения:

$$\begin{aligned} I_2 &= I_0 \exp(-k_2 L), \\ I_3 &= I_0 \exp(-\sigma N L - k_3 L), \\ I_4 &= I_0 \exp(-k_4 L), \end{aligned} \quad (2.5.1)$$

где I_0 — интенсивность, измеренная на любом из пикселей без поглощения, k_i — коэффициент неселективного поглощения, причем $k_3 = (k_2 + k_4)/2$.

Из выражений 2.5.1 можно определить величину атомного поглощения $D_a = \sigma N L$:

$$\sigma N L = -\ln[2I_3/(I_2 + I_4)]. \quad (2.5.2)$$

Как видно из выражений 2.5.1 и 2.5.2, рассматриваемая оптическая система позволяет селективно определять широкий круг элементов фактически одновременно (частота считывания сигнала с одного пикселя — несколько миллисекунд). Кроме того, спектральная интенсивность современных источников сплошного спектра (см. далее п. 3.3) зачастую превышает спектральную интенсивность

ламп с полыми катодами (см. далее п. 3.1). В результате пределы обнаружения для данной системы, как правило, не хуже пределов для линейчатых источников. Исключением в данном случае являются зеемановские атомно-абсорбционные спектрометры, в которых используются новые высокоинтенсивные ВЧ-лампы — для них пределы обнаружения заметно ниже, чем соответствующие пределы для спектрометров с источником сплошного спектра.

2.6. ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ В ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

Одним из путей снижения предела обнаружения является применение двухлучевых/двухволновых схем, в которых для формирования аналитического и опорного лучей используется один источник излучения. В этом случае изменение интенсивности источника излучения приводит к одинаковому изменению интенсивности обоих лучей, что, как видно из соотношения (2.4), не приводит к изменению аналитического сигнала. Для дифференциальных методов выражение для DL будет иметь вид:

$$DL = 3\sqrt{2\alpha\sqrt{\sigma_d^2/I_0^2 + \sigma_{s0}^2/I_0}}. \quad (2.6.1)$$

Как видно из (2.6.1), повышение интенсивности детектируемого излучения позволяет снизить предел обнаружения в первом приближении как $1/\sqrt{I}$. Увеличить интенсивность детектируемого излучения можно путем повышения интенсивности источника излучения, повышения светосилы детектируемой системы. Кроме непосредственного увеличения интенсивности детектируемого излучения, существует другой путь увеличения числа зарегистрированных фотонов — временное накопление. Если ввести параметр — время накопления t_{int} , то соотношение (2.6.1) можно переписать в таком виде:

$$DL = 3\sqrt{2\alpha\sqrt{\sigma_d^2/(I_0 t_{\text{int}})^2 + \sigma_{s0}^2/(I_0 t_{\text{int}})}}. \quad (2.6.2)$$

Из (2.6.2) видно, что DL зависит от времени накопления как $1/\sqrt{t_{\text{int}}}$.

2.7. СРАВНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

До недавнего времени не существовало такого универсального метода ААА, который характеризовался одновременно низкими пределами обнаружения, высокой селективностью, позволял производить быструю и простую перестройку при переходе к определению содержания другого элемента при сохранении высоких аналитических параметров. Поэтому каждый из рассмотренных методов имеет свои преимущества и недостатки. Сравним по основным аналитическим и потребительским характеристикам наиболее распространенные дифференциальные методы анализа — с дейтериевой лампой и с эффектом Зеемана.

К достоинствам метода с дейтериевой лампой следует отнести максимальную чувствительность, равную чувствительности, реализуемой при бескоррекционном способе ААА, простоту перехода от определения одного элемента к другому, а также невысокую стоимость анализаторов. К недостаткам следует отнести высокие пределы обнаружения. Действительно, поскольку интенсивности резонансной и дейтериевой лампы в регистрируемом спектральном диапазоне могут сильно отличаться, то для СКО аналитического сигнала будем иметь

$$\Delta S = \Delta(\log(I_b / I_a)) = \sqrt{(\Delta I_b / I_b)^2 + (\Delta I_a / I_a)^2} = \sqrt{(\sigma_{db}^2 / I_b^2 + \sigma_{da}^2 / I_a^2) + (\sigma_{sb}^2 / I_b + \sigma_{sa}^2 / I_a) + (\sigma_{fb}^2 + \sigma_{fa}^2)}. \quad (2.7.1)$$

Как видно из выражения (2.7.1), фликкер-шум и резонансной и дейтериевой ламп дают вклад в СКО аналитического сигнала, поскольку изменение их интенсивностей происходит несинхронно. Кроме того, пространственная негомологичность аналитического и опорного лучей приводит к дополнительным ошибкам в учете неселективного поглощения, что ведет к увеличению фликкер-шума. Уровень дробового шума значительно выше, чем в случае бескоррекционной схемы измерения, поскольку интенсивность дейтериевой лампы значительно меньше интенсивности резонансной

лампы. Таким образом, обычные пределы обнаружения для метода коррекции неселективного поглощения с дейтериевой лампой находятся в диапазоне 0,0005–0,01 абс. ед.

Для методов зеемановской спектроскопии для предела определения справедливо выражение (2.6.1), независящее от уровня фликкер-шума источника излучения, поскольку аналитический и опорный лучи формируются от одного источника, и они распространяются через аналитический объем по одному и тому же пути (отсутствует пространственная негомологичность). Временная гомологичность аналитического и опорного лучей в методах ЗМПС обеспечивается относительно высокой частотой модуляции (порядка 50 кГц), то есть очень малым временным интервалом между прохождением аналитического и опорного лучей, который значительно меньше характеристических времен термических и кинетических процессов в аналитической кювете. В методах зеемановской спектроскопии с переменным магнитным полем величину аналитических ошибок, связанных с временной негомологичностью аналитического и опорного лучей, обычно удается снизить с помощью так называемого *bracketing method*. Применение безэлектродных спектральных ламп, интенсивность которых на 1–2 порядка выше ЛПК, при определении содержания ряда элементов, а также построение зеемановских спектрометров с высокой светосилой позволяет снизить уровень дробового шума и, тем самым, снизить величину предела обнаружения. Типовой предел обнаружения составляет величину (0,0003–0,001) абс. ед., однако для некоторых элементов, например для ртути, он составляет величину порядка 0,0001 абс. ед.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое прямой и обратный эффект Зеемана?
2. Какие способы существуют для уменьшения или устранения временной негомологичности?
3. Какой из рассмотренных в главе методов является многоэлементным?
4. Какие преимущества дает модуляция поляризации по сравнению с модуляцией магнитного поля?
5. В чем заключаются преимущества диодных лазеров по сравнению с обычными источниками излучения?

ЛИТЕРАТУРА

1. Ballard A., Stewart D. W., Kamm W. O., Znehlke C. W. Differential atomic absorption spectroscopy with light source of continuous spectrum // Anal. Chem. 1954. V. 26. P. 921-936.
2. Hendrikx-Jongerius C., de Galan L. Practical approach to background correction and temperature programming in graphite furnace atomic absorption spectrometry // Anal. Chim. Acta. 1976. V. 87. № 2. P. 259-271.
3. Jr. Smith S. B., Hieftje G. M. A new background-correction method for atomic absorption spectrometry // Appl. spectrosc. 1983. V. 37. № 5. P. 419-424.
4. Stephens R. A semi-quantitative description of the atomic Faraday effect // Canadian journal of spectroscopy. 1979. № 8. P. 55-68.
5. Ганеев А. А., Тимофеев А. Д., Туркин Ю. И. Спектрально-фазовые эффекты, вызванные модуляцией атомного поглощения в разряде // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. Вып. 1. С. 38-43.
6. Koizumi H., Yasuda K. New Zeeman method for atomic absorption spectrometry // Anal. Chem. 1975. V. 47. № 9. P. 1679-1682.
7. Koizumi H., Yasuda K. An application of the Zeeman effect to atomic absorption spectrometry: a new method for background correction // Spectrochim. Acta Part B. 1976. V. 31 B. № 5. P. 237-255.
8. Ганеев А. А., Шолупов С. Е., Сладнев М. Н. Зеemanовская модуляционная поляризационная спектрометрия как вариант атомно-абсорбционного анализа: возможности и ограничения // ЖАХ. 1996. Т. 51. № 8. С. 855-864.
9. Ganeev A. A., Sholupov S. E. Zeeman atomic-absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization // Spectrochim. Acta. 1995. V. 50 B. P. 1227-1236.
10. Loos-Vollebregt de M. T. C., Galan de L. Theory of Zeeman atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta Part B. 1978. V. 33 B. № 8. P. 495-511.
11. Liddell P. R., Brodie K. G. Application of a modulated magnetic field to a graphite furnace in Zeeman effect atomic absorption spectroscopy // Anal. Chem. 1980. V. 52. № 8. P. 1256-1260.
12. Hadeishi T., McLaughlin R. D. Hyperfine Zeeman effect atomic absorption spectrometer for mercury // Science. 1971. V. 174. № 4007. P. 404-407.
13. Stephens R., Ryan R. E. Application of Zeeman effect to analytical atomic absorption. II. Background correction // Talanta. 1975. V. 22. № 8. P. 659-662.
14. Koizumi H., Yasuda K. Determination of lead, cadmium and zinc using the Zeeman effect in atomic absorption spectrometry // Anal. Chem. 1976. V. 48. № 8. P. 1178-1182.
15. Loos-Vollebregt de M. T. C. Zeeman atomic absorption spectroscopy // Delft: Delft univ. Press, 1980. P. 91.
16. Brodie K. G., Liddell P. R. Zeeman effect in flame atomic absorption spectrometry // Anal. Chem. 1980. V. 52. № 7. P. 1059-1064.
17. Harnly J. M., Holcombe J. A. Background correction errors originating from nonsimultaneously sampling for graphite furnace atomic absorption spectrometry // Anal. Chem. 1985. V. 57. № 9. P. 1983-1986.

18. *Holcombe J. A., Harnly J. M.* Minimization of background correction errors using nonlinear estimates of the changing background in carbon furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. № 13. P. 2606–2611.
19. *Harnly J. M., Holcombe J. A.* Mathematical correction of systematic temporal background-correction errors for graphite furnace atomic absorption spectrometry // *J. Analyt. Atom. Spectr.* 1987. V. 2. № 2. P. 105–113.
20. *Jasperson S. N., Schnatterly S. E.* An improved method for high reflectivity ellipsometry based on a new polarization technique. *Rev. Sci. Instr.* 1969. V. 40. № 6. P. 761–767.
21. *Александров Е. Б., Хвостенко Г. И., Чайка М. П.* Интерференция атомных состояний. М.: Наука, 1991. 256 с.
22. *Фриш С. Э.* Оптические спектры атомов. СПб.: Лань, 2010. 656 с.
23. *Николаев Г. И., Немец А. М.* Атомно-абсорбционная спектроскопия в исследованиях испарения металлов. М.: Metallurgia, 1982. 152 с.
24. *Львов Б. В.* Атомно-абсорбционный анализ. М.: Наука, 1966. 392 с.
25. *Альтман Э. Л., Ганеев А. А., Туркин Ю. И., Шолупов С. Е.* Некоторые применения эффекта Зеемана к атомно-абсорбционному анализу // *ЖПС.* 1979. Т. 30. Вып. 6. С. 987–990.
26. *Robbins J. C.* Zeeman spectrometer for measurement of atmospheric mercury vapour // *In Geochemical Exploration.* London: IMM, 1972. 1973 p.
27. *Большаков А. А., Ганеев А. А., Немец В. М.* Перспективы аналитической атомной спектроскопии // *Успехи химии.* 2006. № 4. С. 322–338.
28. *Zybin A., Koch J., Wizemann H. D., Franzke J., Niemax K.* Diode laser atomic absorption spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B.* 2005. V. 60. P. 1–11.
29. *Wizemann H.* Quantitative element analysis by isotope dilution in diode laser graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B.* 2008. V. 63. № 5. P. 539–560.
30. *Kluczynski P., Lindberg M., Axner O.* Background signals in wavelength-modulation spectroscopy by use of frequency-doubled diode-laser light. II. Experiment // *Appl. Opt.* 2001. V. 40. P. 794–805.
31. *Tale R. F., Anderson B. T., Keating P. B., Hager G. D.* Diode — laser Zeeman spectroscopy of atomic iodine // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2000. V. 17. P. 1271–1278.
32. *Gustafsson U., Somesfalean G., Alnis J., Svanberg S.* Frequency-modulation spectroscopy with blue diode lasers // *Appl. Opt.* 2000. V. 39. P. 3774–3780.
33. *Patschan C., Zybin A., Groll H., Niemax K.* Improvement in detection limits in graphite-furnace diode-laser atomic-absorption spectrometry by wavelength modulation technique — plenary lecture // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V. 8. P. 1103–1107.
34. *Park H., Lee M., Jung E. C., Yi J., Rhee Y., Lee J.* Isotope shifts of Sm I measured by diode-laser-based Doppler-free spectrometry // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1999. V. 16. P. 1169–1174.
35. *Butcher D. J., Zybin A., Bolshov M. A., Niemax K.* Diode laser atomic absorption spectroscopy as a detector for metal speciation // *Rev. Anal. Chem.* 2001. V. 20. P. 79–100.

36. Berden G., Peeters R., Meijer G. Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2000. V. 19. P. 565–607.
37. Zybin A., Kuritsyn Y. A., Mironenko V. R., Niemax K. Cavity enhanced wavelength modulation spectroscopy for application in chemical analysis // *Appl. Phys. B.* 2004. V. 78. P. 103–109.
38. Atkinson D. B. Solving chemical problems of environmental importance using cavity ring-down spectroscopy // *Analyst.* 2003. V. 128. P. 117–125.
39. Winefordner J. D., Gornushkin I. B., Pappas D., Matveev O. I., Smith B. W. Novel uses of lasers in atomic spectroscopy // *J. Analyt. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1161–1189.
40. Wang C., Mazzotti F. J., Miller G. P., Winstead C. B. Cavity ringdown spectroscopy for diagnostic and analytical measurements in an inductively coupled plasma // *Appl. Spectrosc.* 2002. V. 56. P. 386–397.
41. Wang C. J., Mazzotti F. J., Miller G. P., Winstead C. B. Isotopic measurements of uranium using inductively coupled plasma cavity ring-down spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 2003. V. 57. P. 1167–1172.
42. Bulatov V., Khalmanov A., Schechter I. Study of the morphology of laser-produced aerosol plume by cavity ringdown laser absorption spectroscopy // *Analyt. Bioanalyt. Chem.* 2003. V. 375. P. 1282–1286.
43. Bosshakov A. A., Golovenkov N. V., Oshemkov S. V., Petrov A. A. Corrective correlation method for the analysis of gases by plasma/laser-excited fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2002. V. 57. P. 355–364.
44. Winstead C. B., Mazzotti F. J., Mierzwa J., Miller G. P. Preliminary results for electrothermal atomization-cavity ringdown spectroscopy (ETA-CRDS) // *Analyt. Commun.* 1999. V. 36. P. 277–279.
45. Tao S., Mazzotti F. J., Winstead C. B., Miller G. P. Determination of elemental mercury by cavity ringdown spectroscopy // *Analyst.* 2000. V. 125. P. 1021–1023.
46. Sputter S., Linne M., Sappey A., Snyder S. Development of a cavity ringdown laser absorption spectrometer for detection of trace level of mercury // *Appl. Optics.* 2000. V. 39. P. 2480–2486.
47. Gilmutdinov A. K., Nagulin K. Y., Sperling M. Spatially resolved atomic absorption analysis // *J. Analyt. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1375–1382.
48. Schuetz M., Murphy J., Fields R. E., Harnly J. M. Continuum source-atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge coupled device // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2000. V. 55. P. 1895–1912.
49. Harnly J. M. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector // *J. Analyt. Atom. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 137–146.
50. Welz B., Vale M. G. R., Silva M. M., Becker-Ross H., Huang M. D., Florek S., Heitmann U. Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2002. V. 57. P. 1043–1055.
51. Busch K. W., Busch M. A., Cavity-Ringdown Spectroscopy. An Ultratrace-Absorption Measurement Technique, American Chemical Society. Washington (USA, DC), 1999. 270 p.

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

Источники резонансного излучения, применяемые в атомно-абсорбционной спектрометрии, должны удовлетворять следующим требованиям:

- испускание узких спектральных линий определяемых элементов;
- для некоторых схем атомно-абсорбционных спектрометров (например, для схемы с дейтериевой коррекцией) требуется высокая стабильность интенсивности;
- высокая интенсивность резонансных линий;
- низкий уровень фликкер-шумов, не превышающий уровень дробового шума;
- отсутствие сплошного фонового излучения;
- отсутствие спектральных наложений на резонансную линию и незначительное ее самопоглощение;
- минимальное время установления оптимального режима;
- длительный срок службы;
- дешевизна.

В неселективных спектрометрах и спектрометрах с дейтериевой коррекцией шумов и соответственно пределы обнаружения определяются несколькими факторами: дрейфами (так называемый шум $1/f$), фликкер-шумом (шум, связанный с относительно высокочастотными флуктуациями интенсивности) и дробовым шумом. В хорошо сконструированных зеемановских спектрометрах основным видом шума является дробовой шум. Для обычных источников излучения он является принципиально неустранимым

и определяется только интенсивностью источника и светосилой системы регистрации. В последнее время были созданы диодные лазеры с так называемой субпуассоновской статистикой фотонов, дробовой шум которых существенно меньше, чем у обычных источников излучения. Однако эти источники излучения в силу ряда причин пока не используются в атомно-абсорбционном анализе.

3.1. ЛАМПЫ С ПОЛЫМ КАТОДОМ

Чаще всего в качестве селективных источников света (резонансного излучения) в атомно-абсорбционном анализе используют ЛПК, которые достаточно хорошо удовлетворяют вышеуказанным требованиям (рис. 3.1).

Цилиндрический баллон лампы (1) изготовлен из молибденового стекла и снабжен при работе в ультрафиолетовой области кварцевым или увиолевым окном (2). Внутри баллона помещен катод (3), имеющий форму полого цилиндра, иногда закрытого с одной стороны (стаканчик), с отверстием диаметром 2–6 мм,

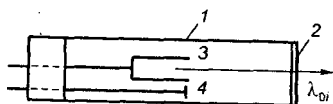


Рис. 3.1
Лампа с полым катодом

и анод (4) (W, Zr). Катод изготовлен из элемента, для определения которого предназначена лампа, сплава или электропроводящего соединения (карбида), содержащего этот элемент. К катоду и аноду приложено постоянное напряжение 300–600 В от стабилизированного источника питания. Баллон заполнен неоном или аргоном при давлении ~ 300–800 Па.

Если приложить напряжение к электродам, в лампе подобной конструкции возникает высоковольтный слаботочный тлеющий разряд особой геометрии. Давление в лампе и форма полого катода подобраны так, чтобы разряд был локализован внутри. Разряд не охватывает внешних частей катода и его электрических подводов, потому что они защищены керамикой или слюдой. Это еще больше локализует разряд внутри полого катода. Отметим, что при одном и том же давлении плотность тока в цилиндри-

ческом катоде существенно выше, чем в лампе с плоским катодом. В результате бомбардировки катода положительными ионами инертного газа, которым наполнена лампа, происходит распыление его поверхностного слоя и нагревание тела катода. Степень распыления и температура нагревания катода зависят от конструкции лампы, материала катода и силы тока в лампе. Следовательно, благодаря катодному распылению и термическому испарению, внутри полого катода появляются атомные пары элемента, из которого изготовлен катод. Температура газа в плазме тлеющего разряда не превышает 800 К. При такой низкой температуре термического возбуждения энергетических уровней атомов практически не происходит, следовательно, нет излучения спектральных линий. В узкой прикатодной области происходит скачок потенциала — от потенциала плазмы, — который на несколько вольт превышает потенциал анода до потенциала катода. Вследствие этого скачка ионы и быстрые атомы, образующиеся в процессе ионной резонансной перезарядки ($\text{Ar}^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+$), с высокой эффективностью распыляют катод. Электроны, возникающие на поверхности катода в результате ион-электронной эмиссии, ускоряются в области прикатодного падения потенциала и образуют в центральной части катода группу высокоэнергетичных электронов, энергия которых существенно превышает среднюю энергию электронов в разряде. Эти электроны эффективно возбуждают не только резонансные, но и высокорасположенные уровни атомов элементов, входящих в состав катода.

Излучение ЛПК удовлетворяет условиям атомно-абсорбционных измерений. Длины волн линий излучения таких ламп и линий поглощения атомов определяемых элементов в атомизаторе равны, так как материалом катода лампы служит определяемый элемент. Меньшая ширина контура линии излучения ЛПК по сравнению с контуром линии поглощения определяемого элемента в атомизаторе обеспечивается конструкцией и принципом работы лампы:

- доплеровское уширение линии излучения в лампе почти на порядок меньше доплеровского уширения линии

поглощения атомов исследуемого вещества, находящихся в ячейке атомизатора, из-за существенной разности температур газа в лампе и ячейке пламенного или электротермического атомизатора;

- лоренцовское уширение линии излучения лампы также значительно меньше лоренцовского уширения линии поглощения, так как этот тип уширения определяется атомными столкновениями, то есть зависит от давления газа, которое в лампе во много раз меньше, чем в ячейке атомизатора.

Ток в ЛПК составляет, в зависимости от конструкции лампы и материала катода, от 3 до 50 мА. Срок службы определяется числом отработанных А/ч и при правильном использовании (номинальные силы тока) составляет обычно 2000–5000 ч. Для ламп с катодами из легколетучих элементов (As, Bi, Hg, P, Sb, Se, Te) срок службы лампы значительно короче — 200–500 ч. При старении лампы, вызванном абсорбированием наполняющего газа внутренней поверхностью лампы, электродами и распыленным материалом катода, происходит изменение (понижение) давления в лампе. Это приводит к ослаблению интенсивности резонансного свечения, нестабильности излучения и возрастанию шумов, увеличению интенсивности излучения посторонних линий. В некоторых новых конструкциях ламп установлен электрохимический счетчик часов работы.

Наиболее сложно изготовление ЛПК для легколетучих и легкоплавких элементов. Разогревание катода при ионной бомбардировке приводит к термическому испарению атомов с поверхности катода; возможно даже расплавление катода. Поэтому для подобных элементов катод изготавливают из графита, меди или серебра (металлы с высокой температурой плавления, большим коэффициентом катодного распыления и малолинейчатым спектром излучения). В них вводится примесь легколетучего элемента, что дает возможность поверхности катода длительное время сохранять постоянный элементный состав. Однако такие лампы имеют меньший срок службы, у них очень низкий ток питания и, как следствие, относительно низкая интенсивность резонансных линий излучения.

ЛПК могут быть одно- и многоэлементными. У последних катод выполнен из сплава нескольких элементов. Применять многоэлементные лампы выгодно для серийного анализа на группу элементов (3–4), так как в этом случае сокращается время на прогрев и юстировку лампы при переходе от измерения одного элемента к другому; к тому же одна лампа дешевле, чем несколько ламп. Но многоэлементные лампы имеют следующие недостатки, по сравнению с одноэлементными:

- более короткий срок службы;
- более низкая интенсивность излучения;
- худшее соотношение сигнал/шум;
- возможны взаимные спектральные помехи от элементов, введенных в катод лампы.

В конструкцию современных ЛПК вводится магнитный или электронный опознаватель (кодированные лампы), благодаря которому автоматические атомно-абсорбционные спектрометры определяют принадлежность лампы к изучаемому элементу и производят практически полную настройку прибора на определение данного элемента.

В настоящее время лампы с полым катодом выпускаются более чем для 60 элементов, охватывающих диапазон длин волн от 193,7 нм (As) до 852,1 нм (Cs). Излучение с более короткими длинами волн в атомной абсорбции не используется из-за сильного поглощения его кислородом воздуха. При наличии соответствующего материала могут быть изготовлены лампы с полым катодом практически на любой элемент Периодической таблицы или изотоп определенного элемента, что позволяет осуществлять атомно-абсорбционный анализ на содержание данного изотопа.

Для получения стабильного сигнала требуется 5–20-минутный прогрев ЛПК (в зависимости от типа лампы и определяемого элемента). В течение этого времени наблюдается дрейф интенсивности излучения до установления равновесного значения. Иногда в период прогрева дрейф выражается в постепенном росте интенсивности. В некоторых случаях в первый период зажигания лампы наблюдается быстрый рост интенсивности, а затем медленный спад. При прогревании лампы облако атомных

паров в полном катоде достигает своей равновесной плотности. При этом меняется уровень самопоглощения резонансного излучения, а следовательно, и величина коэффициента поглощения линии.

Особенно важен предварительный прогрев ЛПК при работе с однолучевыми приборами. Однако и при работе с двухлучевыми приборами, в которых дрейф нулевой линии компенсируется измерением соотношения сигналов I_0/I с частотой модуляции в несколько сотен герц, прогрев ламп также желателен для проведения точных измерений. В однолучевых приборах, использующих для коррекции фона эффект Зеемана или эффект самообращения спектральной линии, дрейф источника излучения в первом приближении не влияет на результаты анализа, при этом только несколько меняется отношение сигнал/шум.

3.2. ДВУХРАЗЯДНЫЕ ЛАМПЫ

В лампах с полым катодом и высокочастотных лампах функции образования атомного пара и возбуждения его спектра взаимно связаны в рамках одного физического процесса. Но если эти процессы разделить (использовать 2 разряда), то появятся некоторые преимущества. В двухразрядной лампе имеются анод (1) и сквозные полые катоды (2–4), выполненные из разных металлов (рис. 3.2).

Здесь тлеющий разряд используется для образования атомных паров, а низковольтный дуговой разряд — для возбуждения их спектра. Это дает возможность повышения интенсивности ламп в 10–100 раз по сравнению с лампами с полым катодом при минимальном уширении спектральных линий. Независимое питание катодов позволя-

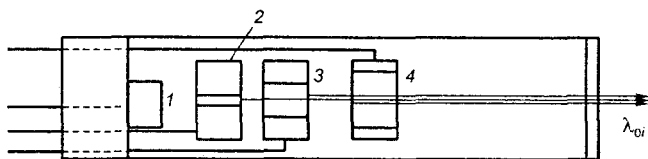


Рис. 3.2
Двухразрядная лампа

ет создавать многоэлементные лампы с набором элементов разной летучести и с разными коэффициентами катодного распыления.

Для эксплуатации двухразрядных ламп требуется специальный источник питания.

3.3. ЛАМПЫ СО СПЛОШНЫМ СПЕКТРОМ

Для учета неселективного поглощения света в атомизаторах применяются лампы, имеющие непрерывный спектр. Наиболее часто используют дейтериевый корректор фона. Источником света в корректоре является лампа, заполненная изотопом водорода — дейтерием D_2 . В лампе имеются нагреваемый катод, металлический анод и ограниченная апертура между ними. С помощью дугового разряда малой мощности (ток в несколько сот миллиампер) происходит возбуждение газа-наполнителя, который испускает интенсивное излучение в диапазоне 170–400 нм с максимумом в области 240 нм. Именно в этой спектральной области расположены резонансные линии большинства исследуемых элементов и наиболее выражены эффекты неселективного поглощения. Однако интенсивность свечения лампы быстро падает в коротко- и длинноволновой частях спектра, поэтому полную компенсацию неселективного поглощения получить не всегда удается.

В последние годы вместо дуговых дейтериевых ламп большее применение находят высокостабильные дейтериевые лампы с полым катодом. Для учета неселективного поглощения в длинноволновой области спектра (350–800 нм) применяют галогенные лампы, также имеющие сплошной спектр.

Обычное время прогрева ламп со сплошным спектром составляет не менее 10 мин.

В последнее время в атомно-абсорбционном анализе стали применяться высокоинтенсивные ксеноновые лампы (см. рис. 3.3).

Мощности этих ламп находятся в диапазоне от десятков ватт до нескольких киловатт. Это позволяет получить спектральную яркость, зачастую превышающую спек-

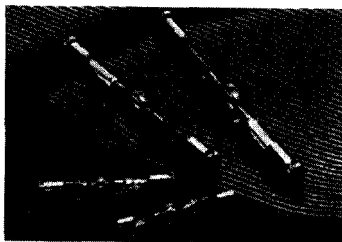


Рис. 3.3
Дуговые ксеноновые лампы

тральную яркость таких источников линейчатого излучения, как полые катоды. Использование ксеноновых ламп совместно со спектрометрами высокого разрешения, сравнимого с шириной атомной линии поглощения, и CCD-детектором позволяет реализовать многоэлемент-

ную схему атомно-абсорбционного анализа (см. п. 2.5) и тем самым устранить главный недостаток рассматриваемого метода — одновременное определение содержания только одного элемента.

Отметим, что пределы обнаружения в этом случае зачастую ниже, чем пределы для линейчатых источников излучения. Флуктуации интенсивности этих ламп довольно высоки — порядка 0,2%, что является большой величиной для атомно-абсорбционного анализа. Однако при использовании спектрометров высокого разрешения с CCD-детектором эти флуктуации автоматически компенсируются (см. п. 2.5).

3.4. ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ЛАМПЫ

Лампы с полым катодом являются самыми стабильными источниками резонансных спектральных линий, но обладают следующими недостатками:

- сравнительно низкая интенсивность резонансного излучения;
- сложные спектры излучения, так как в разряде кроме атомных линий имеются линии ионов;
- низкая надежность ламп для легколетучих и легкоплавких элементов;
- высокая стоимость.

Поэтому для легкоплавких и легколетучих элементов (Pb, As, Se, Te, Zn, Cd, Hg, Sn, Ga, Sb, Bi, Na, K и др.) все шире применяют высокочастотные безэлектродные лампы (см. рис. 3.4, 3.5).

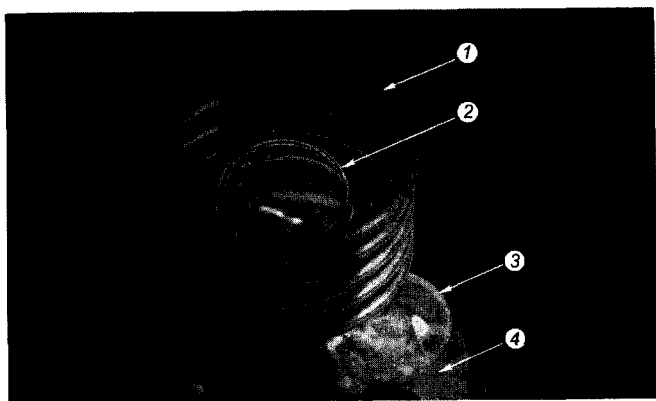
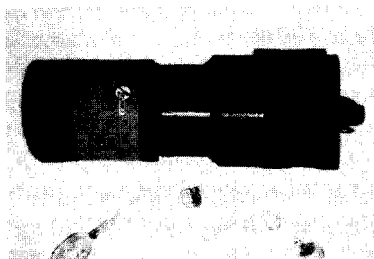


Рис. 3.4

Высокочастотная лампа (1); индукционная катушка (2); вспомогательная ВЧ-лампа с Rb, предназначенная для поджига основной лампы (3); возбуждающий полупроводниковый генератор (4)

Рис. 3.5

Высокочастотная безэлектродная лампа, смонтированная в корпусе с высокочастотным генератором. Рядом помещены различные варианты этих ламп



Высокочастотные безэлектродные лампы были предложены и созданы В. Бэлом и А. Л. Блюмом в 1961 г. В настоящее время высокочастотный безэлектродный разряд в смеси паров металла и буферного газа используется в атомно-абсорбционной спектроскопии, в оптической накачке, стандартах частоты, магнитометрах и т. д. в качестве источника интенсивных узких и стабильных спектральных линий. Подобные источники излучения представляют собой сферические или цилиндрические стеклянные или кварцевые баллоны диаметром 0,5–4 см, наполненные инертным газом (Ar, He, Kr, Xe) при давлении в несколько тор и насыщенными парами рабочего вещества. При помещении ламп в достаточно интенсивное поле

конденсатора или катушки на частоте 30–300 МГц в лампах возбуждается ВЧ безэлектродный разряд (обычно используются две частоты возбуждения — 100 МГц и 27 МГц), излучение которого и используется (см. рис. 3.4).

Под действием высокоэнергетичных ионов и выделяющегося в разряде тепла элемент или его соединение распыляется и (или) испаряется, атомизируется; так происходит возбуждение спектра введенного элемента. В данном спектре присутствуют преимущественно атомные линии. Разряд в высокочастотном электромагнитном поле происходит в тонком слое вблизи стенок баллона (скин-слой). Поскольку возбужденное излучение проходит очень тонкий слой плазмы, существенно снижается уширение линий, вызванное самопоглощением излучения возбужденными атомами испаренного в баллоне элемента. Низкому уширению излучаемых из скин-слоя спектральных линий также способствует высокая термическая однородность разряда.

Увеличение мощности возбуждения повышает испаряемость соединения элемента и, следовательно, интенсивность излучаемых спектральных линий. Однако для самых легколетучих элементов интенсивность резонансных линий может с увеличением мощности уменьшаться, так как при этом существенно возрастает парциальное давление паров элемента и его резонансная линия в значительной мере самопоглощается. Но при оптимальных значениях подведенной мощности интенсивность высокочастотных ламп в 10–50 раз выше, чем ламп с полым катодом.

Стабильность высокочастотных безэлектродных ламп значительно хуже, чем ламп с полым катодом. Срок службы высокочастотных ламп обычно составляет не менее 500 ч.

К недостаткам высокочастотных безэлектродных ламп можно отнести следующие:

- необходимость иметь дополнительный блок питания — высокочастотный генератор;
- стабильность работы ниже, чем у ламп с полым катодом;
- время прогрева для достижения оптимальных параметров излучения составляет 20–40 мин, в то время как ламп с полым катодом — 5–20 мин. Правда, эти

параметры справедливы для неселективных атомно-абсорбционных анализаторов или анализаторов с дейтериевой коррекцией. Для зеемановских спектрометров прогрев источников излучения фактически не является необходимым — при изменении интенсивности излучения меняется только предел обнаружения, а сам аналитический сигнал остается неизменным (см. п. 2.3).

Необходимо отметить, что сейчас некоторые фирмы выпускают безэлектродные ВЧ-лампы, смонтированные с высокочастотным генератором (см. рис. 3.5). Это существенно упрощает их эксплуатацию.

Баллон лампы, как правило, изготавливается из стекла или кварца, правда, в последнее время предпринимаются попытки использовать для этих целей сапфир, так как в нем отсутствуют поры, имеющиеся в кварце и, в меньшей степени, стекле. Наличие пор уменьшает ресурс лампы и затрудняет очистку поверхности баллона от газовых включений, что, естественно, сказывается на интенсивности излучения. Баллон находится в поле, создаваемом ВЧ-витками (см. рис. 3.4).

Проблемой создания эффективных и конкурентоспособных источников излучения на основе высокочастотного безэлектродного разряда занимался целый ряд исследователей в 1960–1970 гг. Было установлено, что яркость излучаемых линий в этих лампах значительно выше, чем в других источниках излучения, в том числе в полном катоде, но срок службы порой существенно ниже, чем, например, у полого катода. Кроме того, в безэлектродных ВЧ-лампах оказалось возможным эффективно возбуждать значительно меньший круг элементов — практически только легкоиспаряемые, в то же время источники света на безэлектродных ВЧ-лампах потребляли значительно большую мощность, чем лампы полого катода. Для их работы требовались весьма сложные блоки питания, поскольку в то время в генераторах использовались радиолампы. При необходимости большей выходной мощности требовались большие радиолампы, в результате источники излучения становились еще более габаритными,

чем ЛПК. Полученные результаты вызвали определенное разочарование, и лампы с полым катодом стали практически основным источником излучения для атомно-абсорбционных анализаторов, хотя в оптической накачке ВЧ-лампы продолжали широко использоваться, успешно конкурируя с лазерами. Тем не менее и в атомно-абсорбционном анализе безэлектродные спектральные ВЧ-лампы для ряда элементов эффективны, так как обеспечивают существенно более низкие пределы обнаружения. В последнее время рост требований к аналитическим параметрам атомно-абсорбционного анализа снова вызвал интерес к источникам света на безэлектродных лампах с парами металла как альтернативе ЛПК.

Сейчас в атомно-абсорбционном анализе используются в основном ВЧ-источники излучения с частотой 27 МГц. Однако они требуют наличия мощного внешнего генератора, что усложняет и ограничивает их применение. Увеличение частоты возбуждения до нескольких сотен мегагерц позволяет использовать компактные полупроводниковые ВЧ-генераторы, составляющие вместе с самими лампами единый источник излучения. Для их питания достаточно обычного постоянного источника питания с напряжением до нескольких десятков вольт. Понимание процессов, происходящих в ВЧ-лампах, использование новых вариантов наполнения позволяет постепенно продвигаться в направлении как увеличения интенсивности излучения их резонансных линий (при относительно малой реабсорбции), так и увеличения срока службы ВЧ-ламп. Этот прогресс позволил перейти для ряда элементов с полых катодов на ВЧ-источники со встроенным генератором.

Рассмотрим основные процессы в ВЧ-лампах.

3.4.1.

ПРОЦЕССЫ В ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ЛАМПАХ

Еще в 1930-х гг. было установлено, что возможно возбуждение высокочастотного безэлектродного разряда как в пучности электрического, так и магнитного полей, которые было предложено называть *E*- и *H*-разрядами соответственно. В первом случае разряд возбуждается скаляр-

ным электрическим полем, во втором — вихревым. Отмечалось, что E -разряд сравнительно легко возбуждается, существует в широком диапазоне мощностей и давлений. В отличие от него H -разряд дает большую нагрузку на автогенератор, существуя в значительно более узком диапазоне давлений и мощностей. Анализ реальной ситуации возбуждения разряда в стеклянном сосуде с индуктором в виде катушки показывает, что имеется взаимосвязь между потенциальным и вихревыми полями и E - и H -разрядами. При увеличении частоты эффективность потенциального поля возрастает, вихревого — практически не меняется. Таким образом, всегда в практически важных случаях потенциальная составляющая значительно больше вихревой. Поэтому возбуждение разряда, как правило, происходит скалярным полем. В момент включения сопротивление газоразрядного промежутка много больше, чем стенок баллона, и к нему прикладывается все потенциальное высокочастотное напряжение. После поджига разряда сопротивление плазмы оказывается сравнимым или даже меньшим, чем стенок сосуда. Кроме того, происходит поглощение мощности в материале стенок оболочки. Таким образом, после поджига E -разряда потенциальное поле прикладывается к диэлектрическому баллону, внутри которого находится плазма. В результате в диэлектрике возникает ток смещения $i_{\text{см}} = D = \epsilon\epsilon_0\omega E$, который примерно равен току проводимости в плазме $i = \sigma E$, то есть $i_{\text{см}} = i$. Это означает, что характеристики материала оболочки в значительной мере определяют параметры разряда. Если возрастает напряженность потенциального поля, то растет ток смещения $D = \epsilon\epsilon_0\omega E$ в диэлектрике, а значит, и равный ему ток проводимости через плазму. Напряжение, приложенное к плазме, определяющее ток проводимости, имеющее порядок 100 В/м при этом даже несколько уменьшается. В результате к плазме оказывается приложенной небольшая часть ВЧ-напряжения (примерно 0,001 В), создающая ток проводимости, а остальная его часть падает на стенках сосуда и пограничном слое плазмы. Очевидно, что повышение частоты E -разряда должно вести к повышению тока смещения, а значит, и тока

проводимости, и, как следствие, к росту яркости излучения плазмы. Действительно, проведенные эксперименты с источниками света в режиме E -разряда сравнительно небольшой мощности (3–5 Вт) подтверждают данный вывод для случая E -разряда. А именно, исследование интенсивности излучения линий инертного газа при повышении частоты от 150 до 750 МГц показало возрастание интенсивности излучения в 2,5 раза при сохранении потребляемой мощности (непропорциональность обусловлена изменением КПД автогенератора). В этом эксперименте при частотах выше 600 МГц можно говорить о переходе от ВЧ-к СВЧ-разряду.

Следует отметить, что плазме как источнику света не очень важно, каким образом в нее вводится мощность — все характеристики плазмы, включая распределение интенсивности и форму контура линий излучения, определяются концентрацией электронов, распределением их по скоростям, концентрацией и сортом атомов.

Контур линии излучения представляет собой в условиях низкотемпературной плазмы источника света с парами металла сумму сверхтонких компонентов. При прохождении излучения через объем лампы оно может перепоглощаться, и контур будет искажаться за счет реабсорбции. Этот процесс зависит от концентрации атомов в основном и возбужденном состояниях. Таким образом, интенсивность излучения наряду с атомными константами зависит от концентрации атомов. Концентрация атомов рабочего вещества, находящегося в насыщенном состоянии, определяется температурой конденсированного металла. Последняя задается либо термостатом, либо мощностью автогенератора, либо тем и другим одновременно. Но в любом случае важную роль играет конструкция лампы, ее крепеж, конструкция индуктора и всего источника в целом. Для постоянства интенсивности требуется стабильная температура, которая, однако, лишь постепенно устанавливается в процессе разогрева лампы (режим выхода в режим источника света).

Реоабсорбция, приводящая к уширению спектральных линий, определяется перепоглощением излучения атомов

перед выходом его из объема плазмы. При этом при повышении мощности разряда при постоянной упругости пара рабочего элемента максимум распределения атомов по объему смещается к стенкам баллона лампы. Вот почему для снижения реабсорбции необходимо повышать мощность разряда и поддерживать определенную оптимальную концентрацию атомов рабочего вещества. Это сравнительно просто сделать, используя конструкцию источника излучения с термостатом лампы, позволяющим регулировать упругость пара независимо от мощности разряда. Однако в упрощенных конструкциях источника света без термостата того же эффекта достигают конструкцией лампы и подбором ее температурного режима.

Повышение мощности разряда неизбежно поднимает проблему долговечности лампы. Срок службы лампы сильно различается в зависимости от использованного элемента. Испытания показывают, что лампы, наполненные кадмием, ртутью и селеном, сохраняют свою работоспособность более 1000 ч непрерывной работы, а наполненные цинком, свинцом, мышьяком, работают не более 300–500 ч. Некоторое (в 1,5–2 раза) повышение срока службы можно ожидать при переходе к более высоким частотам возбуждения разряда. А учитывая, что срок службы пропорционален W^α , где W — мощность в разряде, $\alpha = 1,5-2$, то повышение срока службы возможно при некотором снижении мощности разряда, жертвуя при этом интенсивностью света. Но в целом обсуждаемые сроки службы значительно ниже достигнутых в оптической накачке, где гарантируется работоспособность ламп на протяжении 100 000 ч и более. Это обусловлено тем, что в источниках света, предназначенных для атомно-абсорбционного анализа, требуется наивысшая яркость излучения ламп, что предполагает их работу в предельных по мощности и температуре режимах, и в качестве оболочки используется кварц, который хорошо растворяет различные элементы.

В настоящее время в России и за рубежом серийно выпускаются ВЧ-лампы со следующими элементами: Sn, Cd, Hg, Zn, Pb, As, Sb, Bi, Tl, Se, Te, Ge, Ga, Na, Rb. Для некоторых элементов возможны многоэлементные комбинации,

например Hg-Cd, Hg-Zn, Hg-Cd-Zn, Se-Te. Кроме того, в России выпускаются ртутные изотопные лампы (Hg^{204} , Hg^{202} , Hg^{198}), позволяющие в 2–4 раза увеличить чувствительность атомно-абсорбционного анализа при определении ртути. Подобные лампы включают встроенный ВЧ-генератор, вентилятор и сам источник. Их размеры не превышают размеры ламп с полым катодом.

3.4.2. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛЫХ КАТОДОВ И ВЧ-ЛАМП

Главным отличием современных ВЧ-ламп от ЛПК является их относительно высокая интенсивность. Поскольку фликкер-шумы как полого катода, так и ВЧ-лампы значительно ниже дробовых шумов, то увеличение интенсивности приводит к снижению относительного уровня шумов (отношение величины шума к интенсивности) и, как следствие, к снижению предела обнаружения. Предел обнаружения в этом случае пропорционален $I^{-1/2}$, где I — интенсивность резонансного излучения (см. п. 2.6).

В табл. 3.1 приведены сравнительные пределы обнаружения для ВЧ-ламп и полых катодов (ПК), полученные в одних и тех же условиях на зеемановском спектрометре МГА-915.

Таблица 3.1

Пределы обнаружения для ПК и ВЧ-ламп

Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения для ПК, пг	Предел обнаружения для ВЧ-ламп, пг
Cd	229	0,4	0,06
Zn	214	0,4	0,05
Zn	307	80	10
Hg	254	60*	25**
As	194	70	15
Se	196	150	20
Pb	283	6	2,5
Sn	286	30	2
Tl	278	15	8
Bi	307	15	12

* Для ртути естественного изотопного состава. ** Для ртути естественного изотопного состава; 10 (для Hg^{202}).

Таблица 3.2

Среднее время
работы ВЧ-ламп

Элемент	Рабочее время (ч), не менее чем
Cd	1000
Ga	
Hg	
Tl	
Zn	
Sb	600
Bi	
Te	
Se	
As	400
Pb	
Sn	
Sr	

Таблица 3.3

Средние интенсивности
ВЧ-ламп

Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность, фот/с·см ²	Напряжение питания источника излучения, В
Cd	229	$0,6 \cdot 10^{14}$	20
Hg	254	$0,6 \cdot 10^{14}$	12
Tl	278	$2 \cdot 10^{13}$	26
Zn	214	$0,6 \cdot 10^{14}$	30
Bi	307	$3 \cdot 10^{13}$	21
Te	214	$3 \cdot 10^{13}$	28
Se	196	$0,6 \cdot 10^{13}$	26
As	194	$0,6 \cdot 10^{13}$	32
Pb	283	$4 \cdot 10^{12}$	32
Sn	286	$8 \cdot 10^{12}$	28

Как видно из таблицы, использование ВЧ-ламп позволяет зачастую на порядок улучшить пределы обнаружения. При этом во столько же раз увеличивается динамический диапазон. Подобные аналитические выигрыши стимулируют в настоящее время все более широкое применение ВЧ-ламп в атомной абсорбции.

Среднее время работы ВЧ-ламп, хотя, как было сказано выше, и уступает времени работы ПК, тем не менее достаточно продолжительно (табл. 3.2).

В табл. 3.3 приведены средние интенсивности ВЧ-ламп для оптимальных режимов работы.

3.5. ДИОДНЫЕ ЛАЗЕРЫ

Перестраиваемые по длине волны диодные лазеры позволяют получить интенсивность излучения, на порядки превышающую интенсивности других источников излучения. Это преимущество в какой-то степени компенсирует сложности, возникающие при работе с диодными лазерами.

Промышленные одномодовые диодные лазеры обеспечивают мощность излучения выше 5 мВт, а в случае генерации второй гармоники излучения нелинейными кристаллами — не менее 0,1 мкВт. Даже в последнем случае реализуемые мощности почти на один порядок выше, чем обеспечивают лучшие промышленные лампы с полым катодом. Поэтому в оптимальных экспериментальных условиях, когда достигнут предел фундаментального дробового шума, минимально измеряемая абсорбция с помощью диодного лазера может составлять 10^{-6} – 10^{-8} единицы поглощения (A). Современные лампы с полым катодом обеспечивают минимально измеряемую абсорбцию лишь на уровне $A = 10^{-3}$. Применение диодных лазеров в атомно-абсорбционном анализе рассмотрено во второй главе (см. п. 2.4).

Следующий раздел, в котором рассмотрены основные принципы работы перестраиваемых диодных лазеров, предназначен для желающих получить более глубокие представления о перестраиваемых диодных лазерах.

3.5.1. ПРИНЦИП РАБОТЫ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ

Действие полупроводниковых лазеров можно рассмотреть на основе зонной теории твердого тела. В кристаллической решетке твердого тела квантовые уровни индивидуальных атомов обобщены. Зона, образованная энергетическими уровнями валентных электронов невозбужденных атомов, называется валентной зоной кристалла. Эта зона полностью заполнена электронами. Энергетически выше находится запрещенная зона, в пределах которой электроны не могут находиться. Еще выше размещается разрешенная зона — зона проводимости. Переход электрона, получившего дополнительную кинетическую энергию (например, от кванта света), из валентной зоны в зону проводимости соответствует появлению в первой зоне дырки — эквивалента положительного заряда. Для возникновения излучения кванта энергии необходим обратный переход электрона из зоны проводимости, то есть его рекомбинация с дыркой.

Примесные атомы в кристаллах полупроводников имеют свои энергетические уровни. Донорные примеси (As, Sb) имеют энергетические уровни, располагающиеся в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости. Это резко облегчает переход электронов, получивших тепловое возбуждение, с уровня примеси в зону проводимости. Акцепторные примеси (Al, Ga, In) имеют энергетические уровни, располагающиеся в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Электроны валентной зоны могут легко переходить на акцепторные уровни, оставляя в валентной зоне дырки. Полупроводники с избытком электронов проводимости относительно дырок обозначают полупроводниками *n*-типа (отрицательные носители заряда), с избытком дырок — полупроводники *p*-типа (положительные носители заряда).

В результате действия двух противоположных процессов — образования электронных дырок и их рекомбинации — в полупроводнике устанавливается равновесная концентрация электронов и дырок, зависящая от температуры (уровень Ферми). В полупроводниках *n*-типа уровень Ферми смещен в сторону зоны возбужденных состояний, *p*-типа — ближе к валентной зоне. При больших концентрациях донорной или акцепторной примеси смещение уровня Ферми соответственно вверх или вниз таково, что он оказывается в зоне проводимости или в валентной зоне. Такие полупроводники называют вырожденными.

Если в одном и том же монокристалле одна его область является вырожденным полупроводником *n*-типа, а другая — *p*-типа, то на границе возникает *p-n*-переход с большим градиентом концентрации электронов и дырок, что обуславливает переход носителей зарядов; он будет происходить до тех пор, пока возникающие объемные заряды не создадут потенциальный барьер, который электроны и дырки не смогут преодолеть. Обязательным условием такого равновесия является выравнивание уровней Ферми для обеих областей полупроводника.

Равновесие нарушится, если к области отрицательного объемного заряда (*p*-области) приложить положительный потенциал. Это понизит величину потенциального

барьера, создаст условия для перехода электронов проводимости из *n*-области в *p*-область, где они могут рекомбинировать с дырками, испуская при этом электромагнитное излучение. При обратной полярности приложенного напряжения высота потенциального барьера повышается, и *p-n*-переход будет закрытым.

В состоянии равновесия количество электронов на нижних энергетических уровнях всегда превышает количество электронов, находящихся на возбужденных уровнях энергии. Между этими уровнями происходит непрерывный обмен электронами за счет процессов излучения и поглощения энергии. В такой системе из-за высокой заселенности электронами нижних уровней вероятность поглощения внешней энергии выше, чем вероятность излучения энергии при обратном переходе электрона. Следовательно, квантовая система, находящаяся в состоянии теплового равновесия, не может усиливать падающее на нее излучение. Чтобы полупроводник мог усиливать электромагнитное излучение, нужно нарушить равновесное распределение электронов по уровням и специально создать такое распределение, когда число электронов на верхних уровнях будет больше, чем на нижних.

Если к *p*-области приложить импульсное напряжение с достаточно крутым передним фронтом, то произойдет резкое снижение высоты потенциального барьера, носители заряда устремятся навстречу друг другу, и в области *p-n*-перехода возникнет большая концентрация неравновесных носителей. Время жизни носителей заряда при рекомбинации составляет 10^{-3} – 10^{-9} с, а время их взаимодействия с колебаниями кристаллической решетки — 10^{-10} – 10^{-12} с. Поэтому неравновесные электроны и дырки быстрее передают энергию кристаллической решетке и плотно заселяют уровни: электроны — у дна зоны проводимости, а дырки — у потолка валентной зоны. Так в области *p-n*-перехода создается инверсная заселенность. Последующая рекомбинация неравновесных электронов и дырок вызывает излучение квантов, частота которых определяется разностью энергетических уровней соответствующих переходов. Для поддержания инверсной заселенности,

обеспечивающей усиление излучения вследствие вынужденных переходов, необходимо непрерывно компенсировать убывание неравновесных носителей путем инжекции электронов в n -область полупроводника. Это можно осуществить за счет внешнего источника тока. Длительность токового импульса накачки определяет длительность свечения p - n -перехода.

Для создания режима генерации помимо инверсной заселенности необходимо ввести положительную обратную связь, например помещением кристалла внутри резонатора с плоскопараллельными зеркальными стенками (типа Фабри–Перо). Отражаясь от зеркал, кванты излучения могут многократно проходить через усиливающую среду. Если до того, как квант выйдет за пределы резонатора или будет поглощен, он успеет возбудить излучение более одного кванта той же частоты, то рассматриваемая система будет работать как лазер.

Зеркалами резонатора в полупроводниковом лазере служат естественные сколотые грани кристалла. Граница раздела кристалл/воздух способна отражать до 30% излучения, что достаточно для создания сильной обратной связи и возникновения генерации излучения. При увеличении плотности тока через p - n -переход выше некоторого порогового значения, когда число фотонов, возникающих при вынужденной рекомбинации носителей заряда, превышает потери, ширина спектральной линии сильно сужается, интенсивность резко возрастает, излучение становится поляризованным, а луч — узким, то есть наступает лазерный режим когерентного излучения.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каким требованиям должны удовлетворять источники излучения, используемые в атомно-абсорбционном анализе?
2. Что такое скин-эффект?
3. Сравните достоинства и недостатки ламп с полым катодом и ВЧ-ламп при их использовании в атомно-абсорбционном анализе.
4. Какие из рассмотренных источников излучения позволяют определять наименьшее значение абсорбционности и почему?
5. Как влияет увеличение интенсивности источника излучения на предел обнаружения в атомно-абсорбционном анализе?

ЛИТЕРАТУРА

1. Bell W., Bloom A. L., Patent USA 2975330. Electrodeless Discharge Method and Apparatus. 1961.
2. Kazantsev S. A., Khutorschikov V. I. et al. Practical Spectroscopy of High Frequency Discharges. Plenum Press. N. Y., 1998.
3. Skudra A., Revalde G. Mathematical Modelling of the Spectral Profiles in the High-Frequency Discharge // JQSRT 61. 1999. № 6. P. 717–728.
4. Skudra A., Revalde G. The HF-Electrodeless Light Source Cleaning Method, In Proceedings HMT-10 // Forschungszentrum Julich. 2000. V. 15. Part. I. P. 301–305.
5. Wagner K. A., Levine K. E., Jones B. T., Simple A. Low-Cost, Multielement Atomic-Absorption Spectrometer with a Tungsten Coil Atomizer // Spectrochim. Acta B. 1998. V. 53, Iss. 11. P. 1507–1516.
6. Cabon J. Y., Lebihan A. Influence of Experimental Parameters in Electrothermal Atomic-Absorption on A-Priori Calculated Instrumental Detection Limits // Analyst. 1997. V. 122, Iss. 11. P. 1335–1341.
7. Ganeev A., Gavare Z., Khutorschikov V. I., Khutorschikov S. V., Skudra A., Stankov N. R. High frequency electrodeless discharge lamps for atomic absorption analysis // Spectrochim. Acta B. 2003. V. 58. P. 879–889.
8. Большаков А. А., Ганеев А. А., Немец В. М. Перспективы аналитической атомной спектроскопии // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 322–338.
9. Galbács G. A review of applications and experimental improvements related to diode laser atomic spectroscopy // Applied Spectroscopy Reviews. 2006. V. 41. № 3. P. 259–303.
10. Zybin A., Koch J., Wizemann H. D., Franzke J., Niemax K. Diode laser atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta Part B. 2005. V. 60. P. 111.
11. Laurila T., Oikari R., Hernberg R. Tunable diode laser spectroscopy of copper, cadmium, and indium at 325 nm // Spectrochimica Acta Part B. 2005. V. 60. № 6. P. 783–791.
12. Wang W., Fejer M. M., Hammond R. H., Beasley M. R., Ahn C. H. Atomic absorption monitor for deposition process control of aluminum at 394 nm using frequency-doubled diode laser. Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 729–731.
13. Wang W., Hammond R. H., Fejer M. M., Beasley M. R. Atomic flux measurement by diode-laser-based atomic absorption spectroscopy // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. P. 2676–2684.
14. Kluczynski P., Lindberg A. M., Axner O. Background signals in wavelength-modulation spectroscopy by use of frequency-doubled diode-laser light. II. Experiment. Appl. Opt. 2001. V. 40. P. 794–805.
15. MacAdam K. B., Steimbach A., Wieman C. A narrow-band tunable diode laser system with grating feedback and a saturated absorption spectrometer for Cs and Rb // Am. J. Phys. 1992. V. 60. P. 1098–1111.
16. Laurila T., Hernberg R. Frequency-doubled diode laser for ultraviolet spectroscopy at 325 nm // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 845–847.

17. Jung E. C., Ko K.-H., Rho S. P., Lim C., Kim C.-J. Measurement of the populations of metastable levels in gadolinium vapor by diode laser-based UV and near-IR absorption spectroscopy // Opt. Commun. 2002. V. 212. P. 293–300.
18. Leinen H., Gläßner D., Metcalf H., Wynands R., Haubrich D., Meschede D. GaN blue diode lasers: a spectroscopist's view. Appl. Phys. B. 2000. V. 70. P. 567–571.
19. Gustafsson U., Somesfalean G., Alnis J., Svanberg S. Frequency-modulation spectroscopy with blue diode lasers // Appl. Opt. 2000. V. 39. P. 3774–3780.
20. Schnürer-Patschan C., Zybin A., Groll H., Niemax K. Improvement in detection limits in graphite-furnace diode-laser atomic-absorption spectrometry by wavelength modulation technique — plenary lecture // J. Anal. At. Spectrom. 1993. V. 8. P. 1103–1107.
21. Wang W., Hammond R. H., Fejer M. M., Ahn C. H., Beasley M. R. Diode-laser-based atomic absorption monitor using frequency-modulation spectroscopy for physical vapor deposition process control // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 1375–1377.
22. Augustyniak E., Filimonov S., Lu C.-S. Investigation of thermalization process in sputtering systems by atomic absorption spectroscopy // Proc. SPIE. 1998. V. 3507. P. 192–200.

ГЛАВА 4

ПЛАМЕННЫЕ АТОМИЗАТОРЫ

4.1.

ПЛАМЕНА И ГОРЕЛКИ

4.1.1.

ПЛАМЕНА

В атомно-абсорбционной спектроскопии пламя служит высокотемпературной ячейкой для атомизации элементов пробы и является пока наиболее удобным, стабильным и экономичным способом получения атомных паров. Источником энергии для атомизации определяемых элементов в пламени являются экзотермические реакции окисления (горения) газообразных и жидких топлив (углеводороды, водород, некоторые органические растворители), протекающие в их смесях с окислительными газами: воздух и динитрооксид (закись азота — N_2O). Анализируемое вещество обычно вводят в пламя непрерывно и равномерно в виде аэрозоля его раствора. В результате испарения и атомизации поступающего аэрозоля, а также непрерывного удаления паров от предыдущей пробы, в поглощающем слое устанавливается динамически равновесная концентрация атомов.

Беличина аналитического сигнала при введении пробы в пламенный атомизатор быстро (в течение нескольких секунд) достигает максимального значения и сохраняется на этом постоянном уровне с хорошей воспроизводимостью во все время введения пробы. За значение аналитического сигнала при равномерном введении пробы берется обычно среднее значение максимального установившегося сигнала за определенный промежуток времени (время интегрирования сигнала).

Атомизация анализируемых растворов в пламени обеспечивает высокую производительность анализа и воспро-

изводимость результатов. Однако пределы обнаружения для пламенного варианта метода ограничены малой эффективностью использования анализируемого раствора, низкой концентрацией атомных паров, значительно разбавленных нагретыми до высоких температур газами пламени, и малым временем пребывания атомов в зоне, зондируемой световым пучком селективного спектрального источника.

К пламени как атомизирующей ячейке предъявляют следующие требования:

- оно должно быть прозрачным (то есть иметь высокую пропускательность) во всем необходимом спектральном диапазоне — от 190 до 900 нм;
- собственное его излучение должно быть слабым;
- эффективность атомизации элементов — максимальной;
- степень ионизации элементов — минимальной;
- стабильность горения — высокой.

Температура пламени зависит от теплового эффекта реакции горения применяемых компонентов (топлива и окислителя), их соотношения в горючей смеси и теплоемкости получаемых продуктов горения. Обычный вид температурной зависимости от исходного состава топливной смеси пламени представлен на рис. 4.1.

При определенном составе любой горючей смеси наблюдается максимум температуры пламени. Введение водного аэрозоля анализируемого раствора снижает ее на 50–100 К во всем диапазоне используемых соотношений топливо/окислитель. Изменение солевого состава пробы практически не влияет на температуру пламени. Введение органических растворителей изменяет исходное соотношение топливо/окислитель, при этом изменяются температура пламени и его термохимические свойства (рис. 4.1).

Рис. 4.1
Изменение температуры
пламени в зависимости
от соотношения
топливо/окислитель



Таблица 4.1

Максимальная температура горения некоторых пламен

Горючее	Окислитель	Температура, К
Пропан (бутан)	Воздух	2200
Ацетилен	Воздух	2700
Ацетилен	Динитрооксид	3200

Стабилизируя расход исходных газов пламени, что достигается весьма простыми механическими средствами (поступление газов из баллонов; снижение пульсации давления воздуха, производимого компрессором, с помощью промежуточной емкости — рейсивера), можно достичь весьма высокой стабильности температуры и истечения газов пламени. При этом обеспечивается стабильность условий атомизации элементов.

Качественный и количественный газовый состав исходной горючей смеси (окислитель и горючее) определяет термохимические свойства пламени: его максимальную температуру (табл. 4.1), химический состав радикалов и других индивидуальных веществ, присутствующих в газах пламени.

Наиболее часто в качестве горючего применяют ацетилен (C_2H_2), гораздо реже — пропан (C_3H_8) и смесь пропана с бутаном ($C_3H_8-C_4H_{10}$). В качестве окислителя — воздух и динитрооксид (N_2O).

Исходя из максимально возможной температуры, пламя пропан-бутан-воздух можно использовать для легко атомизирующихся элементов, соединения которых диссоциируют на атомы уже при сравнительно низких температурах. Сюда относятся щелочные элементы и металлы: цветные (Cu, Zn, Pb, Cd), некоторые черные (Co, Ni, Mn) и благородные (Ag, Au). Однако при использовании данного пламени наблюдаются наибольшие влияния сопутствующих элементов. Иногда даже буферные и химически активные добавки не устраняют эти влияния полностью. Значимой ионизации в таком пламени подвергается только цезий и рубидий. Пламя имеет высокую пропускаемость в области более 220 нм и слабую собственную эмиссию.

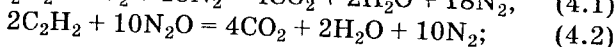
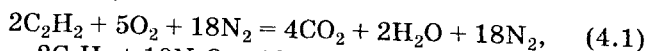
Пламя ацетилен-воздух используется наиболее широко. Оно стабильно, его стехиометрию можно регулировать в широких пределах: от сильно окислительного (с большим избытком воздуха) до сильно восстановительного (с избытком ацетилена). Пламя имеет высокую пропускную способность в области выше 200 нм, слабую собственную эмиссию (особенно окислительное) и высокую эффективность атомизации (более 30 элементов). Поэтому его рекомендуется применять для атомно-абсорбционных определений элементов, не образующих трудноразложимых (термостойких) оксидов и карбидов. Граничным показателем является энергия связи металл-кислород и металл-углерод, она должна быть не выше 5 эВ. Следовательно, определение Al, Nb, Si, Ti, Ta, Zr, редкоземельных, актинидов и некоторых других элементов невозможно в данном пламени. Помехи от присутствующих элементов меньше, чем в пламени пропан (бутан)-воздух. В этом пламени сильно ионизируются только щелочные элементы. Для его поддержания используются собственные одноцелевые и многоцелевые горелки, а также горелки для пламени ацетилен-динитрооксид.

Для определения трудноатомизируемых элементов с 1966 г. используют пламя ацетилен-динитрооксид. Оно имеет высокую пропускную способность (прозрачность) во всем диапазоне необходимых длин волн (190–850 нм), но сильную собственную эмиссию. В данном пламени можно атомизировать большинство элементов Периодической таблицы. Влияния сопутствующих элементов в нем минимальны (из трех рассмотренных пламен). Но из-за высокой температуры пламени проявляются сильные ионизационные влияния, что особенно мешает при определении легкоионизируемых элементов. Данную помеху приходится удалять введением больших количеств другого легкоионизируемого элемента (ионизационное буферирование).

Пламена ацетилен-воздух и ацетилен-динитрооксид взаимно дополняют друг друга и позволяют определять методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии более 60 элементов.

В зависимости от состава газовой смеси пламени, то есть от соотношения топливо/окислитель, различают:

- стехиометрическое пламя, которое соответствует уравнениям горения, например для общеупотребительных пламен:



- восстановительное пламя (соотношение топливо/окислитель больше стехиометрического);
- окислительное пламя (соотношение топливо/окислитель меньше стехиометрического), которое является наиболее стабильным.

Наиболее сильные изменения состава газов пламени, соответственно и их окислительно-восстановительных свойств, происходят вблизи соотношения углерода и кислорода $\text{C/O} = 1$. В углеродсодержащих пламенах по мере увеличения соотношения топливо/окислитель возрастает концентрация свободного углерода и углеродсодержащих радикалов, что повышает восстановительные свойства пламени. При дальнейшем увеличении соотношения топливо/окислитель наступает момент образования сажи, то есть массивных углеродных частиц, резко снижающих активность углерода из-за его удаления из реакционной

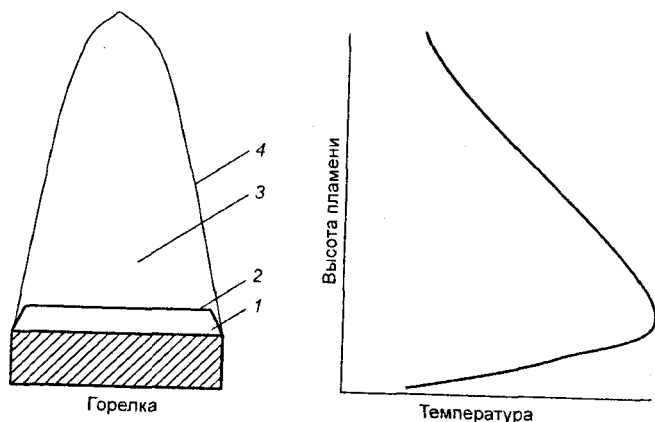


Рис. 4.2

Зоны в пламени и распределение температуры по высоте пламени

зоны. Это критическое соотношение углерод/кислород, вблизи которого для ряда элементов достигается наиболее высокая степень атомизации, а следовательно, и более высокая чувствительность измерений. Ввод проб, содержащих органические растворители, увеличивает соотношение С/О с соответствующим изменением чувствительности по сравнению с водными растворами. При повышении восстановительных свойств пламен происходит снижение их температуры (рис. 4.2).

При экспериментальном изменении состава пламени обычно варьируют только расход топлива. Это связано с тем, что распыление пробы обычно осуществляется окислителем. Если изменять расход окислителя, то, одновременно с изменением характеристик пламени (температура и восстановительная способность), будет варьироваться и расход пробы и крупность аэрозоля, что неудобно на практике.

Восстановительный режим пламени хотя и имеет меньшую температуру, но очень выгоден для атомизации элементов, образующих термостойкие оксиды. Степень атомизации элементов в разных пламенах при их одинаковой температуре пропорциональна концентрации углерода и углеродсодержащих частиц в пламени и обратно пропорциональна концентрации атомного и молекулярного кислорода. Поэтому данный режим пламени часто используется и рекомендуется в методических указаниях к приборам. Заметим, что паспортные характеристики приборов по пределам обнаружения и по значениям характеристических концентраций можно достичь только с учетом рекомендаций по составу пламени.

В атомно-абсорбционной спектроскопии используют пламена предварительно смешанных газов: исходные компоненты пламени смешиваются до горения и над горелкой появляется устойчивое (ламинарное) пламя.

В пламени можно выделить следующие характерные зоны (рис. 4.2).

Область предварительного разогрева (горения еще нет) — первичная реакционная зона (1), где происходят радикальные реакции пиролиза топлива. Здесь температура менее

1200 К, атомизация элементов мала, а собственное поглощение и шумы пламени — велики. В атомно-абсорбционном анализе эта зона не используется.

Тонкая граничная реакционная зона (внутренний конус) — здесь протекают основные реакции горения за счет поступившего окислителя (2). Именно эти химические реакции служат источником энергии нагревания газов в факеле пламени. Поверхность внутреннего конуса определяется положением фронта горения смеси. В этой зоне преобладают радикалы и молекулы с восстановительным действием: C, CN, CO, CH, H, NH. Спектральные шумы данной зоны максимальны.

Зона расширения газов пламени (3) (за счет повышенной температуры). Реакции горения здесь нет, так как весь окислитель уже израсходован.

Зона догорания остатков топлива (4) до CO_2 и H_2O (за счет диффузного поступления кислорода из воздуха).

В пламени ацетилен-воздух размеры первой и второй зоны малы (несколько миллиметров) и увеличиваются с повышением содержания топлива в горючей смеси. В пламени ацетилен-динитрооксид непосредственно над первичной реакционной зоной наблюдается вторичная реакционная зона, имеющая красную окраску («красное перо»). Она имеет более высокую температуру и высоту от 10 до 30 мм в зависимости от степени обогащения топливом. Реакционные зоны имеют максимальную температуру (рис. 4.2), что полезно для атомизации элементов, но одновременно являются основным источником помех, так как в этих зонах эффективно возбуждаются полосатые спектры молекул, особенно C_2 (так называемые полосы Свана), CN и NH, присутствующие в широком спектральном интервале.

Исходя из графика распределения температур (рис. 4.2) ясно, что эффективность атомизации элементов должна быть максимальной вблизи от поверхности горелки. Поэтому измерения необходимо вести непосредственно над внутренним конусом, чтобы помехи были минимальны, а эффективность атомизации максимальна. Именно над внутренним конусом ламинарно истекающих газов пламени его газовый состав и температура постоянны и на-

блюдается максимальное отношение величины аналитического сигнала поглощения к фону. Поскольку способность к атомизации у всех элементов различна, найти оптимальную зону для атомизации и, следовательно, измерения аналитического сигнала можно, только регулируя положение горелки по высоте относительно зондирующего луча от селективного источника света.

4.1.2. ГОРЕЛКИ

В атомно-абсорбционных спектрометрах для создания спокойного и высокостабильного (ламинарного) пламени используют горелки с предварительным смешением топлива, окислителя и аэрозоля пробы в распылительной камере. Конструкция и материал горелки должны обеспечивать:

- определенную скорость протекания газовой смеси через щель горелки;
- хорошую воспроизводимость абсорбционного и эмиссионного сигналов;
- максимальную стабильность пламени;
- высокую чувствительность измерений;
- минимальную собственную эмиссию пламени;
- отсутствие памяти к предыдущим пробам;
- отсутствие корродирования при взаимодействии с аэрозолем пробы и горячими газами пламени.

Для обеспечения стабильного режима горения пламени необходимо, чтобы скорость подачи газов уравновешивалась скоростью распространения фронта пламени (скорости горения). При меньшем соотношении возможен «проскок» пламени внутрь горелки, приводящий к взрыву и ее разрушению. При большем — происходит «отрыв» пламени: пламя гаснет и взрывоопасная смесь поступает в помещение лаборатории, что также может при наличии искры или другого пламени привести к взрыву. Для предотвращения подобных опасных ситуаций во всех современных приборах автоматика надежно следит за установкой соответствующей горелки, скоростью подачи газов и потуханием пламени (фотодатчик). При возникновении нештатной ситуации подача горючего газа прекращается.

Для атомно-абсорбционных измерений, подчиняющихся зависимости $A = \alpha Cl$, необходимо, с целью повышения чувствительности определений, иметь большое значение l — длины оптического пути в атомных парах. Поэтому определенная конфигурация пламени, протяженного в направлении прохождения зондирующего луча, задается конструкцией горелки (насадки).

Горелка выполняется из коррозионно-устойчивых материалов — нержавеющей стали или титановых сплавов. Эти материалы весьма устойчивы к кислым растворам. Внутренние стенки горелки в некоторых случаях покрывают фторопластом. Горелка имеет массивную выходную плоскость (насадку) с узкой щелью (или несколькими щелями). В этом случае ламинарный поток смеси газов позволяет получать тонкие плоские пламена с большой длиной поглощающего слоя. Когда щель горелки узкая и длинная, то эмиссия пламени минимальна.

Самым критическим параметром в горелках является площадь поперечного сечения выходной щели, так как она определяет скорость выхода газов. Как уже говорилось выше, скорость выхода газов из отверстия горелки должна уравниваться скоростью распространения фронта горения пламени. Скорость горения у каждого пламени индивидуальна и зависит от рода горючей смеси, а также ее состава.

Скорость горения наиболее высока у пламени ацетилен-динитрооксид и минимальна у пламени пропан (бутан)-воздух. Поэтому каждому пламени должна соответствовать своя горелка, имеющая определенную площадь поперечного сечения выходной щели. Если в горелке для пламени пропан (бутан)-воздух зажечь пламя ацетилен-воздух или ацетилен-динитрооксид, то произойдет взрыв, так как пламя проскочит через щель горелки в камеру смешения газов. Чтобы этого не произошло, горелки снабжают специальным ключом-опознавателем (механическим или магнитным), не позволяющим включить опасную для данной горючей смеси горелку.

При работе с медленно горящими пламенами можно использовать горелки, предназначенные для смесей с бо-

лее высокими скоростями горения. Обратное сочетание недопустимо. Так, например, используя горелку для пламени ацетилен-динитрооксид, можно работать с пламенами ацетилен-воздух и пропан (бутан)-воздух. Но данная горелка имеет меньшую протяженность выходной щели, то есть чувствительность будет несколько хуже.

Необходимо также отметить, что для высокотемпературного пламени ацетилен-динитрооксид, имеющего очень высокую скорость горения, предусматривается в целях безопасности следующая процедура зажигания:

- 1) зажигается пламя ацетилен-воздух;
- 2) задается повышенный расход ацетилена (светящееся пламя), так как в восстановительном режиме пламени ацетилен-динитрооксид скорость горения минимальна;
- 3) выжидается 10 с для установления стабильного режима горения пламени;
- 4) воздух постепенно полностью замещается на динитрооксид.

При гашении пламени операции выполняются в обратном порядке: сначала динитрооксид постепенно замещается воздухом до достижения состава ацетилен-воздух, а затем пламя гасится обычным способом.

В современных приборах операции зажигания и тушения пламени ацетилен-динитрооксид выполняются автоматически. Из-за высокой скорости горения нельзя производить регулировку распылителя при включенном пламени, так как это может привести к взрыву. Проведение контроля данной операции средствами автоматики не предусмотрено.

Необходимо отметить, что скорость горения газов пламени, определяющая безопасную скорость подачи исходных газов, задает время пребывания компонентов пробы в аналитической зоне, а следовательно, и чувствительность измерений. К сожалению, данная характеристика аналитиком на серийном приборе практически не может быть изменена.

Термическое расширение продуктов сгорания, увеличение молярного содержания газов при сгорании топливной смеси также приводят к разбавлению атомов в пламени

и более быстрому движению продуктов горения в измеряемой зоне. Таким образом, действие перечисленных факторов определяет время (обычно не более $\sim 10^{-4}$ с), в течение которого атом определяемого элемента пребывает в аналитической зоне, просвечиваемой селективным источником света. Поэтому наилучшую чувствительность при данной температуре обеспечит то пламя, которое имеет минимальное отношение объема горючей газовой смеси к объему анализируемого образца. Например, для элементов, полностью атомизирующихся при 2200 К (золото, серебро, медь и др.), пламя пропан-воздух обеспечивает лучшую чувствительность определений, чем пламя ацетилен-воздух.

Для получения ламинарного, то есть устойчивого и однородного слоя пламени, которое обеспечивает лучшую воспроизводимость определений, «щечки» горелки в выходной щели (то есть стенки щелей) должны быть строго плоскопараллельны и не иметь повреждений. Стенки щелей стабилизируют горение пламени. Это связано с охлаждением смеси реагирующих газов на стенках.

Когда вводится высокое солевое содержание растворов пробы, то при десольватации аэрозоля (испарение растворителя) в пламени возникают многочисленные твердые сухие солевые частицы, которые осаждаются на внутренних стенках горелки, вызывая резкие неоднородности в геометрии и дрейф пламени. В этом случае пламя нужно потушить и прочистить щель горелки специальной тонкой пластинкой из картона или мягкого металла, прикладываемой к прибору. Следует иметь в виду, что основные повреждения могут возникнуть именно при чистке горелки.

Считается, что максимальная концентрация растворенного вещества в анализируемом растворе при использовании однощелевой горелки не должна быть выше 2% (например, 1 г исходной твердой пробы на 50 мл), то есть 20 г/л. Особенно строгим это требование является для горелок с узкими щелями (пламена ацетилен-воздух и ацетилен-динитрооксид). Ограничения по концентрации растворов связаны с быстрым осаждением твердых частиц,

остающихся после испарения растворителя на внутренних стенках горелки. Это приводит к нарушению стабильности горения пламени и дрейфу его характеристик.

Многоцелевые горелки позволяют использовать растворы с концентрацией до 5–7% и даже, в некоторых конструкциях, до 10–12%. Это связано с применением больших и более быстрых потоков воздуха. Причем количество окислителя, требуемое для нормальной работы многоцелевой горелки, превышает его оптимальный поток через распылитель, обеспечивающий максимальную эффективность использования растворов. Поэтому для питания таких горелок используют дополнительный поток воздуха, смешиваемый с остальными компонентами горючей смеси в распылительной камере.

В трехщелевой горелке улучшается стабильность восстановительного пламени ацетилен–воздух, повышается воспроизводимость результатов. Чувствительность определения, достигаемая с помощью многоцелевых горелок, для одних элементов улучшается, по сравнению с однощелевой горелкой, а для других ухудшается. Это связано с проявлением при работе горелки двух противоположных эффектов.

Увеличение объема газовой смеси, используемой для горения, и увеличение эквивалентной площади щели приводит к существенному разбавлению атомов определяемого элемента газами пламени. Но, с другой стороны, благодаря наличию двух внешних слоев пламени возрастает температура над центральной щелью, снижается поступление воздуха из атмосферы. Это создает благоприятные условия для определения трудноатомизируемых элементов в восстановительном пламени ацетилен–воздух (Cr, Mo, Sn). Такая горелка менее критична к соотношению топливо/окислитель. Для пламени пропан (бутан)–воздух в трехщелевой горелке в несколько раз увеличивается соотношение сигнал/шум благодаря тому, что языки пламени в крайних щелях горелки экранируют внутреннее (основное) пламя от конвекционных потоков воздуха. Но при использовании трехщелевых горелок возрастают химические помехи по сравнению с однощелевыми.

Некоторые приборы комплектуются специальными горелками для эмиссионной фотометрии пламени (горелки Меккера). В насадке горелки имеется не продольная щель, а серия круглых отверстий малого диаметра, обеспечивающих компактную, близкую к цилиндрической геометрическую форму пламени. Такие горелки также могут использоваться для поддержания горения только тех газовых смесей, для которых они предназначены.

При работе с восстановительными пламенами, особенно ацетилен-динитрооксид, в пламени образуется элементарный углерод, и его твердые частицы осаждаются вдоль щели горелки, препятствуя нормальному распространению пламени. Это ухудшает воспроизводимость результатов. Поэтому такие отложения частиц углерода нужно также снимать с верхней плоскости горелки металлической пластинкой прямо во время горения.

Получение максимальной чувствительности возможно, если излучение от селективного источника света проходит строго над щелью горелки на определенной высоте. Пропускание излучения внутри пламени, но вдоль его боковой поверхности или в верхней части пламени приводит к появлению флуктуаций и ухудшению пределов обнаружения. Чтобы найти оптимальную зону измерения, горелку вместе с распылительной камерой можно перемещать по трем основным направлениям: вверх-вниз, вперед-назад, поворот относительно зондирующего луча света.

Но в некоторых случаях возникают ситуации, когда значения абсорбции уже большие и линейность градуировочного графика нарушается (см. п. 1.2). Чтобы не производить разбавление анализируемого раствора, нежелательное по каким-то причинам, горелку можно повернуть (если предусмотрено конструкцией атомно-абсорбционного прибора) на определенный (фиксированный) угол относительно зондирующего пучка света вплоть до 90° . При малых углах поворота зависимость абсорбции от угла поворота горелки очень сильная. Этот прием позволяет снизить аналитический сигнал до 8 раз (по другим данным — до 20) (рис. 4.3).

Рис. 4.3

Изменение аналитического сигнала атомного поглощения в зависимости от угла поворота горелки относительно зондирующего луча селективного источника излучения



Высокотемпературное пламя ацетилен-динитрооксид в восстановительном режиме горения, когда в пламени образуется много углерода, вызывает нагрев частиц углерода и их свечение, в том числе и в ультрафиолетовом диапазоне. Это излучение неблагоприятно воздействует на сетчатку. Для защиты глаз необходимо смотреть на пламя, особенно в районе внутреннего конуса, через защитное стекло, имеющееся на отсеке атомизатора.

4.2. РАСПЫЛИТЕЛИ И РАСПЫЛИТЕЛЬНЫЕ КАМЕРЫ

Чаще всего в атомно-абсорбционной спектроскопии анализируют растворы. В пламенном варианте метода для ввода пробы осуществляют превращение анализируемого раствора в аэрозоль путем распыления раствора окислителем. Затем для анализа отбирают аэрозоль заданной крупности, смешивают с топливом и вводят полученную смесь в пламя. Все эти функции выполняет система распылитель — распылительная камера. От ее правильного функционирования и эффективности непосредственно зависит чувствительность и воспроизводимость измерений.

Наибольшее применение в атомной абсорбции находят пневматические распылители двух основных разновидностей — концентрические и на скрещенных потоках.

4.2.1. КОНЦЕНТРИЧЕСКИЙ РАСПЫЛИТЕЛЬ

Рассматриваемый распылитель схематически изображен на рис. 4.4.

Газ-носитель (окислитель) выходит с большой скоростью через кольцевую щель между соплом распылителя (4)

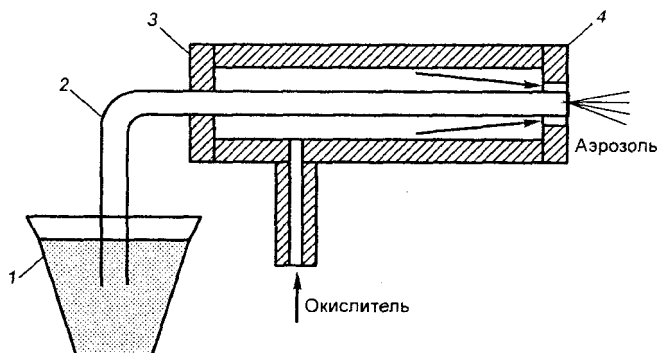


Рис. 4.4
Устройство концентрического распылителя

и капилляром (3), соединенным гибкой тонкой пластмассовой трубкой с емкостью (1), где размещается анализируемый раствор. При этом у кончика капилляра создается пониженное давление. В результате разрежения раствор из емкости подсасывается в капилляр, столбик вытягиваемой из сосуда жидкости дробится струей газа-носителя, в результате получается мелкодисперсный аэрозоль распыляемой жидкости. Распылитель (2) должен работать с максимальной эффективностью, то есть обеспечивать большое количество мелкодисперсного аэрозоля при заданной скорости потока окислителя.

Производительность распылителя зависит от давления окислителя, внутреннего диаметра капилляра, его центровки и положения конца капилляра относительно сопла распылителя, а также от плотности, вязкости и, особенно, поверхностного натяжения распыляемого раствора. Обычная скорость распыления составляет 3–6 мл/мин. Высокое качество работы пневматического распылителя может быть достигнуто только путем тщательной регулировки положения капилляра внутри сопла распылителя.

В старых, но используемых до сих пор конструкциях распылителей, две степени свободы (соосность капилляра в кольцевой щели и положение кончика капилляра относительно сопла распылителя) доступны, поэтому их настройка является достаточно сложной задачей. В лучших современных распылителях конструкцией задана строгая

соосность капилляра и сопла распылителя. Настройка такого распылителя осуществляется только продольным перемещением капилляра относительно сопла; процесс осуществляется очень быстро и проводится при подаче пробы с оценкой величины аналитического сигнала. Обычно настройка ведется до достижения максимума сигнала. После этого положение капилляра фиксируется специальным устройством (гайка, винты), и данный распылитель может работать в настроенном оптимальном режиме длительное время. Коническая струя распыляемого аэрозоля у правильно настроенного распылителя должна быть соосной с капилляром.

Такие детали распылителя, как капилляр и сопло, подвергаются в процессе работы сильнейшему воздействию агрессивных химических растворов. Корродирующее действие агрессивных (обычно кислых) растворов значительно увеличивается при протекании этих растворов с высокой скоростью и в смеси с большим количеством окислителя, что приводит к разрушению деталей и нарушению газодинамических условий распыления. При этом уменьшается производительность распылителя и увеличивается крупность аэрозоля. Даже распылитель из нержавеющей стали противостоит воздействию только слабых кислот. Поэтому зачастую капилляры изготавливают из более устойчивых металлов: Nb, Pt, Ir, сплава Pt-Ir, а сопла — из Ta или Pt с покрытием инертной полимерной пленкой. Наибольшей химической стойкостью обладают распылители, где корпус распылителя выполнен из специальной пластмассы, капилляр — пластиковый, а кончик капилляра, подверженный наибольшему повреждению, сапфировый.

В процессе работы распылитель может засориться (высокощелочные растворы, ворсинки от фильтровальной бумаги и др.). Поэтому капилляры распылителей прочищают с помощью тонких упругих проволочек, обычно прилагаемых к прибору. Их лучше вводить с задней (хвостовой) стороны капилляра, чтобы не повредить передний, самый важный участок капилляра, отвечающий за крупность аэрозоля и производительность распылителя.

После окончания работы распылитель и распылительную камеру следует обильно промывать при включенном пламени.

Крупность получаемого аэрозоля также определяет эффективность действия распылителя. Распределение частиц аэрозоля по диаметру в меньшей степени зависит от конструкции распылителя и его геометрических параметров. Крупность аэрозоля определяется в основном давлением воздуха в распылителе, что задает скорость движения газа-носителя относительно вытягиваемого из сосуда с анализируемым раствором столбика жидкости, и физическими параметрами раствора (плотность, вязкость, поверхностное натяжение). Любой пневматический распылитель генерирует полидисперсный аэрозоль с крупностью от 1 до 60 мкм. Время испарения частички аэрозоля связано с ее диаметром квадратичной зависимостью. Дисперсный состав аэрозоля, вводимого в пламя, прежде всего определяет пределы обнаружения элементов.

Для органических растворителей, имеющих существенно меньшее поверхностное натяжение, чем вода, размер частичек аэрозоля, по сравнению с водными растворами, уменьшается в 1,5–2 раза. Это обеспечивает повышение эффективности распыления и, соответственно, возрастание аналитического сигнала, снижение предела обнаружения. Однако в случае анализа органических растворов вводимый в пламя органический растворитель существенно изменяет соотношение углерод/кислород в исходной топливной смеси. Это может нарушить оптимальные условия определения элемента по составу пламени. В таком случае рекомендуется понизить расход топлива, а если этого недостаточно, то регулировкой распылителя уменьшить поступление органического растворителя в пламя.

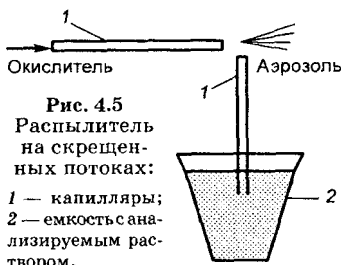
Известно, что аэрозоль крупностью свыше 10 мкм существенно увеличивает уровень шумов в пламени и практически не успевает испариться. При этом крупный аэрозоль несет основную долю расходуемой пробы и, потребляя на свое испарение энергию пламени, значительно снижает его температуру. Следовательно, для ввода аэрозоля в пламя необходимо избавиться от крупного аэрозоля.

4.2.2. РАСПЫЛИТЕЛЬ НА СКРЕЩЕННЫХ ПОТОКАХ (УГОЛКОВЫЙ, УГЛОВОЙ)

В основе конструкции распылителя на скрещенных потоках лежат два капилляра, расположенные под прямым углом друг к другу (рис. 4.5).

Выходящий через один из капилляров поток окислителя создает разрежение у кончика второго капилляра и засасывает через него раствор. Столбик раствора на выходе второго капилляра дробится струей окислителя на мелкие капли.

Характеристики распылителей на скрещенных потоках весьма близки к характеристикам пневматических распылителей. Они работают на таких же расходах пробы, также производят полидисперсный аэрозоль, требуют отделения крупных капель и предварительной тщательной настройки. Кончики капилляров распылителей на скрещенных потоках для повышения химической стойкости сейчас выполняют из сапфира.



4.2.3. РАСПЫЛИТЕЛЬНАЯ КАМЕРА

Распылительная камера служит одновременно для отбора фракций аэрозоля с нужным размером частиц, а также смешивания полученного аэрозоля с окислителем и горючим газом перед их поступлением в горелку. В распылительную камеру может также вводиться избыточное количество окислителя, необходимое для нормального горения пламени, но избыточного для целей эффективного распыления.

Для отделения от крупных частиц аэрозоля распылитель помещают в распылительную камеру (см. рис. 4.6).

Скорость выходящего из сопла распылителя потока газа в камере значительно уменьшается, и поэтому распыляемый аэрозоль за счет сил гравитации начинает осаждаться,

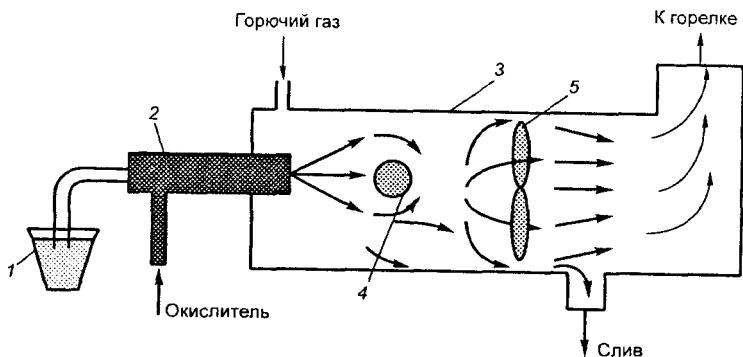


Рис. 4.6

Схема получения и введения аэрозоля в пламя с использованием распылителя и распылительной камеры:

1 — контейнер для проб; 2 — распылитель; 3 — распылительная камера; 4 — импактор; 5 — спойлер.

теряя крупные капли. При пролете пространства распылительной камеры крупные капли, обладающие большой инерционностью, первыми успевают осесть на дно и стенки камеры. Их собирают в слив отработанных растворов. Мелкие аэрозольные частицы (обычно диаметром менее 5–10 мкм) смешанным потоком окислителя и горючего газа доставляются в пламя. Такие частицы полностью испаряются в пламени, следствием чего достигается достаточно высокая степень атомизации элементов. Однако в результате потери основной массы распыленного раствора, пребывавшего в виде крупных частиц и ушедших в слив, эффективность распылительной системы в лучшем случае достигает 10%. Весь остальной потребляемый раствор идет через дренажную трубку в сливную емкость.

Сливная емкость одновременно служит гидрозатвором (сифоном) для исходных газов. Наличие гидрозатвора создает небольшой избыток давления в распылительной камере, предупреждая обратный просок пламени внутрь горелки и распылительной камеры.

Распылительные камеры изготавливают из химически устойчивых материалов: стекла, пластмасс. С целью улучшения отделения крупных частиц аэрозоля в них устанавли-

ливают препятствие для прохода крупного аэрозоля — вращающуюся отражательную турбину с лопастями (крыльчатку) или неподвижную преграду — спойлер. Удаление крыльчатки или спойлера может привести к небольшому кажущемуся увеличению чувствительности измерений, но всегда сопровождается существенным усилением шумов пламени и соответствующим увеличением пределов обнаружения.

Для повышения эффективности распыления можно успешно использовать собственный момент движения капелек аэрозоля. С этой целью в распылительной камере непосредственно перед струей аэрозоля устанавливают шарик или диск (рис. 4.6) — импактор. Ударяясь об него, капельки из струи аэрозоля, скорость которых близка к звуковой, дробятся на более мелкие частички. Этот прием дополнительного уменьшения диаметра аэрозоля снижает предел обнаружения элементов практически в 1,5–2,0 раза. Материал импактора, работающего в жестких условиях корродирующего воздействия, должен обладать высокой химической стойкостью — обычно это кварц или кислотоупорная пластмасса.

4.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛАМЕНИ

Для обеспечения необходимых требований по пределам обнаружения и правильности анализа следует обязательно учитывать протекание в атомизаторах разнообразных физико-химических и термохимических процессов. Эти процессы являются общими для методов атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной и атомно-флуоресцентной спектроскопии с использованием пламен.

При распылении анализируемого раствора образуется мелкодисперсная взвесь капелек раствора в газовом потоке (аэрозоль жидкость–газ). Аэрозоль попадает в пламя, двигается через высокотемпературные зоны, постепенно прогревается, подвергаясь многочисленным изменениям (см. рис. 4.7).



Рис. 4.7
Принципиальная схема основных физико-химических и термохимических процессов в пламени

Процесс испарения капель аэрозоля начинается еще в корпусе горелки. По мере испарения растворителя и роста концентрации солей в частичках аэрозоля происходит выделение осадков в соответствии с растворимостью присутствующих в анализируемых растворах соединений. Размер оставшихся сухих частиц аэрозоля зависит от концентрации всего растворенного вещества: чем она больше, тем крупнее будет размер сухих частичек аэрозоля, получающихся после испарения растворителя, и тем медленнее идет их плавление и испарение.

Испарение частиц в пламени должно быть полным, что обеспечивает идентичность исходного состава раствора и атомных паров в поглощающем слое. В противном случае наблюдается искривление градуировочных графиков, возникновение сильных матричных влияний и проявление значительных погрешностей определения в пламенном варианте атомно-абсорбционного анализа.

Время пребывания аэрозоля в аналитической зоне пламени определяется скоростью газовых потоков и составляет $\sim 10^{-4}$ с. Следовательно, скорость испарения частиц должна быть такой, чтобы аэрозоль успевал испариться

за столь короткий промежуток времени; это соответствует диаметру частиц аэрозоля менее 10 мкм. Таким образом, требование полного испарения накладывает ограничения на крупность вводимого аэрозоля и максимальную концентрацию растворенного вещества.

Поскольку даже после распылительной камеры аэрозоль сохраняет полидисперсность, при прохождении одного и того же участка пламени могут одновременно присутствовать остатки капель (недесольватированные капли), сухие частицы, расплавы и парообразные соединения различного химического состава.

В сухой частице аэрозоля при прогревании идет плавление и испарение легколетучих соединений, распад солей с образованием оксидов или основных солей (много свободного кислорода, кислородсодержащих анионов кислот и паров воды в составе газов пламени), обычно имеющих высокую термическую прочность (см. рис. 4.8). Одновременное присутствие в растворах соединений нескольких элементов зачастую приводит к образованию полиядерных труднолетучих оксидов, затрудняющих атомизацию и определение ряда металлов. Дальнейший прогрев частичек аэрозоля приводит к образованию паров, содержащих смесь различных химических соединений, частично распадающуюся на атомы элементов, присутствующих в пробе. Но это не единственная форма существования элементов в пламени. Из-за сложности состава всей химической системы (матричные и примесные компоненты пробы, растворитель, окислитель, горючий газ) и ее высокой температуры атомы металла способны вступать в пламенах во вторичные реакции с атомами неметаллов (кислорода, азота, серы, водорода и др.), радикалами гидроксида, анионами солей и продуктами их диссоциации. Таким образом, в пламенах возможны разнообразнейшие химические реакции, прежде всего образование оксидов, гидроксидов, карбидов, гидридов, азидов, галогенидов и других соединений. При температурах пламени многоатомные молекулы неустойчивы и их концентрация крайне низка. У многих элементов Периодической таблицы наибольшей термической прочностью обладают оксиды, карбиды, гидроксиды.

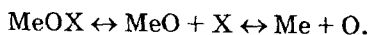
Экспериментальные характеристические концентрации различных элементов, достигнутые, например, в высокотемпературном пламени ацетилен-динитрооксид, различаются почти на 6 порядков: от 0,005 мкг/мл для магния до 1200 мкг/мл для церия. Это объясняется индивидуальными свойствами атомов и спектральных линий, а также возможным образованием в пламени термически устойчивых соединений.

Атомизация элементов в пламени протекает по двум основным механизмам:

- 1) термическая диссоциация соединений, обусловленная воздействием высокой температуры;
- 2) термохимическая атомизация вследствие взаимодействия со свободными радикалами.

Здесь необходимо отметить, что среда пламени является химически активной. Поэтому многие элементы образуют в пламени индивидуальные соединения, что снижает долю свободных атомов, участвующих в процессах атомной абсорбции и эмиссии. С другой стороны, при определенном составе пламени возможно повышение степени атомизации элементов. Эффективность образования атомов в газовой фазе зависит прежде всего от термодинамики и кинетики процессов испарения аэрозоля и атомизации элементов.

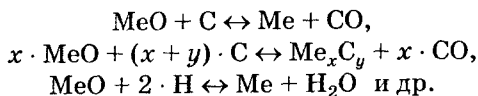
В стехиометрическом и окислительном пламени преобладает термическая диссоциация соединений:



Данные реакции разложения являются эндотермическими, поэтому степень атомизации элементов зависит прежде всего от температуры пламени. Равновесие этих реакций подчиняется закону действующих масс и определяется характеристиками пламени и концентрацией реагирующих частиц в плазме пламени. Повышение температуры пламени смещает равновесие реакций вправо. Понижение температуры пламени и (или) избыток свободного кислорода и кислородсодержащих анионов способствуют сохранению в пламени устойчивых оксидов и оксисолей.

В пламени ацетилен-воздух диссоциируют только наименее прочные молекулы монооксидов, например Ag, Bi, Cd, Cu, Zn. Монооксиды остальных элементов диссоциируют частично, а наиболее прочные оксиды (Al, B, Be, Ge, Hf, Nb, P, Sc, Si, Ta, Ti, V, W, Zr, редкоземельные элементы и актиниды) практически не диссоциируют. В более горячем пламени ацетилен-динитрооксид диссоциируют оксиды большинства элементов. Однако для Al, B, Be, Hf, Nb, P, Sc, Si, Ta, W, Zr, редкоземельных элементов и актиноидов полная атомизация не достигается. Значимое влияние на эффективность атомизации здесь определяет также образование газообразных (Be, B, Si) и конденсированных (Hf, Nb, Ta, W, Zr и др.) карбидов и конденсированного металла (W).

Термохимический механизм реакций в пламенах обусловлен взаимодействием простейших частиц: атомов, двухатомных молекул и некоторых трехатомных. При восстановительном режиме горения пламени (обогащение топливом) преобладает механизм термохимической атомизации, приводящий как к эффективному восстановлению оксидных и гидроксидных молекул определяемого элемента, так и к образованию труднорастворимых карбидов для карбидообразующих элементов. По мере обогащения пламени топливом повышается концентрация в пламени восстановителей (C, H, CO и др.), что приводит к снижению концентрации оксидов измеряемых элементов:



Как указывалось выше, при переходе к пламенам, обогащенным топливом, их температура снижается, но это происходит плавно и выигрыш в чувствительности за счет повышения восстановительных свойств пламен получается хорошим. Лишь в восстановительном режиме пламени ацетилен-динитрооксид степень атомизации таких трудноатомизируемых элементов, как Al, Be, Ge, Mo, Si, Ti, V и др., достигает заметных величин.

Изменяя стехиометрию пламени, можно воздействовать на его температуру, термохимические процессы и положение зоны по высоте пламени, оптимальной для атомно-абсорбционных измерений. Из всех инструментальных параметров, которые аналитик может оптимизировать в процессе анализа, наиболее критичными являются параметры, связанные с пламенем. Небольшие изменения условий в пламени могут значительно изменить чувствительность, а условия, оптимальные для определения одного элемента, могут быть неоптимальными для другого.

Поскольку в пламени условия близки к условиям термодинамического равновесия, а поступление пробы идет постоянно и равномерно, это позволяет достаточно точно рассчитать полный состав пламени практически при любом составе аэрозоля анализируемого раствора.

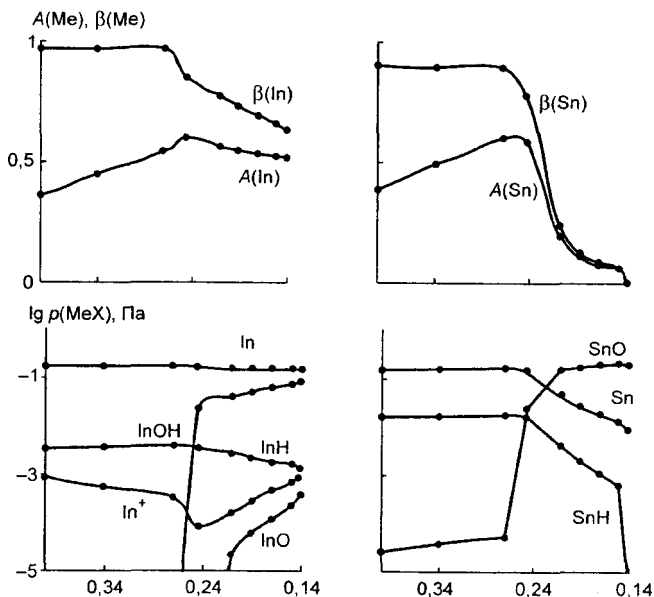


Рис. 4.8

Расчетное изменение парциального давления газообразных компонентов $p(\text{MeX})$, эффективности атомизации $\beta(\text{Me})$ и аналитического сигнала определяемых элементов $A(\text{Me})$ индия и олова в зависимости от соотношения топливо/окислитель в пламени ацетилен-воздух

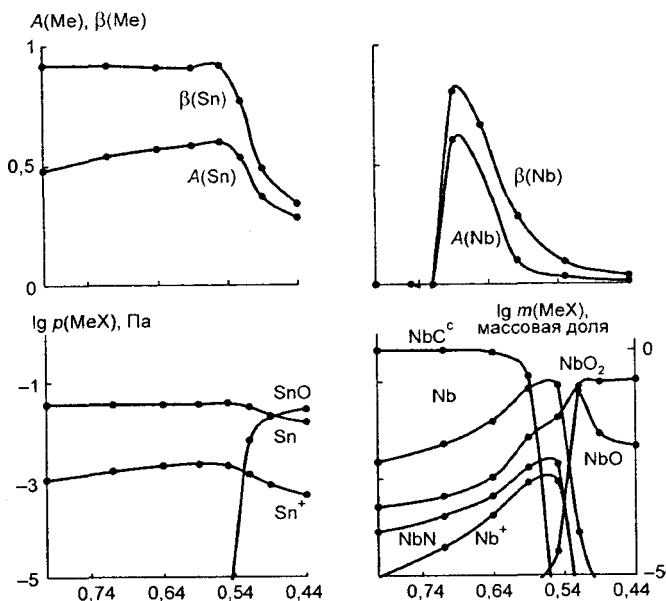


Рис. 4.9

Расчетное изменение парциального давления газообразных $p(\text{MeX})$ и массовой доли конденсированных $m(\text{MeX})$ компонентов, эффективности атомизации $\beta(\text{Me})$ и аналитического сигнала определяемых элементов $A(\text{Me})$ олова и ниобия в зависимости от соотношения топливо/окислитель в пламени ацетилен-динитрооксид. NbC^c — конденсированный карбид ниобия

Современные методы термодинамического моделирования дают возможность рассчитать температуру пламени для исходного состава газов, поведение всякого элемента в каждой матрице и в любом пламени, определить перед разработкой методики анализа оптимальный состав пламени, обеспечивающий максимальную эффективность атомизации, прогнозировать возможные термохимические влияния. Для примера на рис. 4.8 приведены результаты термодинамического моделирования атомизации индия и олова в пламени ацетилен-воздух, на рис. 4.9 — олова и ниобия в пламени ацетилен-динитрооксид.

Можно видеть, что ход аналитических сигналов $A(\text{Me})$ в зависимости от состава пламени несколько отличается от хода эффективности атомизации элементов $\beta(\text{Me})$. Это

связано с тем, что, например, при обогащении пламени топливом увеличиваются восстановительные свойства пламени, повышающие эффективность атомизации элементов $\beta(\text{Me})$, но одновременно понижается его температура T , увеличивается суммарный объем его исходных газов V_Σ и возрастает фактор изменения молярного содержания газов при горении n_T/n_{298} , определяющие концентрацию атомов определяемого элемента в газах пламени и, следовательно, значение аналитического сигнала:

$$A(\text{Me}) = \frac{\beta(\text{Me})}{(T/298)V_\Sigma n_t / n_{298}} \frac{g_{\text{Me}} \exp(-E_0/k_B T)}{Z_T(\text{Me})}. \quad (4.3)$$

Здесь $T/298$ — фактор температурного расширения газов пламени, g_{Me} и $Z_T(\text{Me})$ — статистический вес и энергия нижнего энергетического уровня аналитической линии.

Состояние равновесия в термодинамической системе определяется температурой, парциальными давлениями неметаллов (углерод, кислород, азот, водород и др.) и прочностью возможных соединений при данных температурах. Это объясняет преобладание индивидуальных соединений MeO_n , MeOH , MeC_n в пламени.

Если температура кипения или разложения соединений, входящих в состав сухой аэрозольной частицы, меньше температуры пламени, то при малых размерах частиц аэрозоля происходит полное превращение частицы в газ в доступной для наблюдения аналитической зоне пламени. Например, элементы, не образующие прочных термостойких соединений (Ag , Bi , Cd , Cu , Zn), обнаруживают максимальное атомное поглощение уже непосредственно над внутренним конусом. Если температура кипения или разложения соединений близка или несколько больше температуры пламени, то ее испарение происходит относительно медленно и сама частица перед полным испарением проходит в факеле пламени значительное расстояние. Скорость процесса испарения частиц сухого аэрозоля определяет концентрацию определяемых элементов в газовой фазе и, следовательно, предел обнаружения.

Таким образом, газовая смесь пламени состоит в основном из соединений, образованных в ходе реакции го-

рения и продуктов диссоциации воды (H_2O , CO_2 , CO , OH , O_2 , H_2 , O , H , N_2). Одновременно в пламени присутствуют молекулярные частицы, радикалы, нейтральные (в том числе возбужденные) и ионизованные атомы, причем их соотношение существенно меняется при изменении состава топливной смеси. Отметим, что по спектру излучения можно проводить пламенный атомно-эмиссионный и молекулярно-эмиссионный анализ (метод фотометрии пламени).

Ионизация атомов происходит по схеме



в соответствии с законом действующих масс

$$K_{\text{ион}} = n(\text{Me}^+)n(e^-)/n(\text{Me}), \quad (4.5)$$

где $K_{\text{ион}}$ — константа равновесия реакции ионизации, $n(e^-)$, $n(\text{Me})$ и $n(\text{Me}^+)$ — концентрации электронов, атомов и их ионов соответственно.

Ионизация определяемого элемента приводит к уменьшению концентрации его атомов и существенному ухудшению пределов обнаружения легкоионизируемых элементов в методе атомной абсорбции и атомной эмиссии.

Процессы ионизации имеют большое практическое значение, особенно в высокотемпературных атомизаторах и источниках возбуждения спектров. Ионизация в большей мере наблюдается для элементов с низкими потенциалами ионизации. Так, например, как уже отмечалось выше, атомы щелочных элементов могут почти полностью ионизироваться даже в пламени ацетилен-воздух. В высокотемпературном пламени ацетилен-динитрооксид степень ионизации щелочноземельных элементов достигает 80%. Ионизирована также значительная доля атомов редкоземельных элементов.

Процесс ионизации каждого сорта атомов характеризуется степенью ионизации — долей ионизированных атомов от общего числа атомов данного сорта в системе. В пламени устанавливается равновесие между концентрацией электронов и концентрацией ионов. Если бы в высокотемпературной газовой смеси присутствовал только один

определяемый элемент, то концентрация электронов определялась бы только температурой пламени, компонентами пламени (имеющими достаточно высокие потенциалы ионизации) и концентрацией атомов данного элемента. Но в реальной газовой смеси обычно присутствуют атомы и других элементов, имеющих также сравнительно низкие потенциалы ионизации. В этих условиях концентрация электронов определяется в основном ионизацией элемента, атомы которого характеризуются наиболее низкой энергией ионизации (легкоионизируемые элементы).

Эффективность ионизации легкоионизируемых элементов максимальна, когда концентрация данных элементов в пробах, а следовательно, и пламени, является низкой. При переходе к растворам с более высокой концентрацией элемента степень ионизации атомов уменьшается. Это обусловлено равновесием реакции ионизации (4.4) и приводит к искривлению градуировочных графиков в сторону, противоположную оси концентрации.

Если в пробах и стандартах разное количество матричных легкоионизируемых элементов, то это может привести к существенным погрешностям измерения примесных элементов из-за их различной степени ионизации.

Таким образом, в поглощающем слое пламени одновременно могут присутствовать остатки частиц аэрозоля, молекулярные соединения, радикалы, нейтральные атомы в основном и возбужденном состоянии, ионы. При постоянной скорости поступления раствора в распылитель и пламя, а также при стабильности характеристик пламени, устанавливается динамическое равновесие, обеспечивающее определенную концентрацию свободных нейтральных атомов и время нахождения их в поглощающем слое.

Резонансное излучение в таком сложном по составу облаке поглощается соответствующими свободными нейтральными атомами (селективное поглощение), что создает аналитический сигнал, и другими химическими соединениями (неселективное поглощение). В последнем случае создается сигнал помехи (фона). Наблюдается также рассеяние света на частицах и молекулах, также создающее сигнал помехи.

Выводы.

1. Эффективность атомизации в пламени любого определяемого элемента очень сильно зависит от вида пламени, исходного количественного состава газов пламени и состава вводимой пробы.

2. Степень атомизации элементов различна на разной высоте пламени.

3. В пламени возможно проявление неселективного поглощения света, приводящее к систематическим погрешностям анализа.

Поэтому можно предложить следующие практические рекомендации.

1. Для обеспечения низких пределов обнаружения необходимо подбирать оптимальный состав пламени и высоту наблюдения.

2. Состав проб и градуировочных растворов по матричным элементам (солевой, кислотный, органический) должен быть достаточно близким друг к другу. Если содержание матричных солей в анализируемом растворе менее 0,1 г/л, то почти всегда в качестве градуировочных можно использовать водные растворы только одного определяемого элемента. Однако при разработке методик анализа необходимо обязательно проверить, с какого уровня содержания матрица пробы начинает влиять на результаты определений.

Как уже говорилось выше, одним из основных достоинств метода атомно-абсорбционного анализа является высокая селективность (избирательность). Действительно, в методе практически исключено спектральное наложение используемых аналитических (резонансных) линий, как это часто встречается, например, в методах атомно-эмиссионной спектromетрии и масс-спектromетрии.

Но метод атомно-абсорбционного анализа не свободен от помех, связанных, главным образом, с различным составом градуировочных растворов и реальных проб. В атомно-абсорбционном анализе стремятся использовать возможно более простые по составу градуировочные растворы — обычно это подкисленные водные растворы определяемых элементов. В реальной же пробе присутствуют элементы

матрицы — катионы и анионы, которые определяют влияния, и порой значительные.

Максимальная величина атомного поглощения для данного элемента достигается при эффективном вводе пробы в пламя и достижении степени атомизации элемента близкой к 100%. Однако эти условия на практике почти никогда не выполняются вследствие ограничений, накладываемых на процессы получения и переноса аэрозоля, а также процессы диссоциации соединений аналита, атомизации элементов и ионизации их атомов.

Рассмотрим отдельные виды помех и влияний, с которыми сталкивается аналитик при проведении атомно-абсорбционного анализа с использованием пламенных атомизаторов.

4.3.1. ВЛИЯНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ И ПЕРЕНОСЕ АЭРОЗОЛЯ

Как уже говорилось выше, различные свойства раствора образца могут определять скорость распыления и размер капель аэрозоля: вязкость, поверхностное натяжение, плотность раствора. При изменении данных факторов может измениться скорость подачи анализируемых растворов в пламя, полнота испарения получаемых частиц аэрозоля и, в итоге, изменится величина аналитического сигнала. Увеличение количества раствора, попадающего в пламя в единицу времени, приводит к снижению температуры пламени вследствие эндотермичности процессов испарения. Но при интенсификации процесса распыления происходит рост концентрации определяемого элемента в пламени, что дает увеличение абсорбционного или эмиссионного сигнала данного элемента.

Главный вклад в помехи здесь вносит изменение концентрации в растворе основных компонентов — матрицы пробы. При увеличении концентрации матрицы испаряющийся аэрозоль образует частицы или кристаллики солей большего геометрического размера. Это приводит к затруднению испарения элемента примеси из крупных кристалликов или частиц из-за их меньшей летучести. Если матрица анализируемого вещества содержит трудноатомизи-

руемые элементы, то их влияние на аналитический сигнал (за счет рассеяния и молекулярного поглощения света, эффектов блокировки и образования химических соединений, сдвига равновесия в газовой фазе) проявляется уже при содержании матрицы в растворе 1% и менее. Совокупность нескольких различных по своей природе эффектов, обусловленных влиянием валового состава анализируемого вещества на абсорбционный сигнал определяемого элемента, иногда называют термином «матричное влияние». Как правило, величина матричных эффектов зависит от состава пробы и концентрации различных веществ в ней.

Разница растворов по концентрации кислот приводит к различию их вязкости и поверхностного натяжения. Величина вязкости воздействует на скорость распыления растворов, а поверхностное натяжение растворов определяет распределение образующихся капелек аэрозоля по их размерам и, следовательно, может изменить эффективность распылительной системы в целом и протекание процессов в пламени.

Обычно рекомендуется согласование состава анализируемых и градуировочных растворов по тем компонентам, концентрация которых в конечном растворе превышает 1%. Особенно жестко требование согласования состава формулируется в отношении применяемых растворителей. На практике необходимо всегда придерживаться общего правила: готовить анализируемые и градуировочные растворы так, чтобы они имели одинаковую кислотность (например, 0,1% по хлористоводородной кислоте или 1% по азотной кислоте и т. д.). При выполнении особо точных анализов необходимо соблюдать это требование с отклонениями не более 10% (относительных).

С другой стороны, в атомно-абсорбционном анализе наблюдается повышение чувствительности определения большинства элементов с введением некоторых органических добавок. Это связано прежде всего с увеличением дисперсности аэрозоля и эффективности распыления раствора за счет изменения плотности, вязкости и поверхностного натяжения раствора. Данный эффект нередко

используется аналитиками для снижения пределов обнаружения элементов. Кроме того, введение органических веществ изменяет состав топливной смеси пламени, сдвигающая ее в область восстановительных свойств.

Упругость паров растворителя влияет на распределение капелек аэрозоля по размерам и, следовательно, на эффективность работы всей распылительной системы и эффективность транспортировки аэрозоля в горелку. Поэтому у анализируемых и градуировочных растворов необходимо контролировать не только состав смешанных растворителей, но и температуру кипения. Это особенно важно в случае применения растворителей с низкой температурой кипения, а также при распылении растворов, подогретых до температуры, близкой к температуре кипения.

Таким образом, для ослабления подобных влияний матрицы при получении и переносе аэрозоля в градуировочные растворы необходимо вводить матричные компоненты, подобные имеющимся в пробах с точностью до 10% (относительных). Это относится к составу катионов, анионов, кислот и органических веществ, особенно при их концентрации на уровне 1% (10 г/л) и выше. Как правило, при концентрации менее 0,1 г/л подобные влияния практически не проявляются.

4.3.2. ВЛИЯНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ ПРИ ИСПАРЕНИИ ЧАСТИЦ

Время пролета частички аэрозоля между основанием горелки и областью измерения — оптической осью, очень мало, порядка $\sim 10^{-4}$ с. В присутствии мешающих компонентов такой промежуток времени оказывается недостаточным для полного испарения аэрозоля и атомизации определяемого элемента. При этом наблюдаются следующие механизмы влияний (рис. 4.10).

Тепловая блокировка — изменение скорости испарения определяемого элемента в присутствии избытка другого элемента, особенно имеющего более высокую температуру плавления и кипения (рис. 4.10, кривая 3). Например, в присутствии матрицы нитрата алюминия снижается абсорбция таких легкоатомизируемых элементов, как Си,

Рис. 4.10

Изменение аналитического сигнала определяемых элементов в зависимости от концентрации мешающих компонентов при проявлении различных типов влияний (конденсированная фаза) в процессе испарения частиц аэрозоля в пламени:



1 — косвенное влияние; 2 — отсутствие влияния; 3 — тепловая блокировка; 4 — образование труднолетучих конденсированных растворов; 5 — образование химических соединений.

Pb, Ag и др. Это связано с тем, что при испарении пробы образуется труднолетучий оксид алюминия, который физически захватывает примесные элементы, медленно испаряется сам и затрудняет испарение определяемых элементов. Причем между оксидом алюминия и определяемыми примесными элементами не образуется никакого химического соединения.

Для устранения тепловой блокировки необходим выбор растворителя и оптимизация аппаратных параметров. Наиболее благоприятны соляная, хлорная и уксусная кислоты, так как их соли легколетучи. Щелочи, серная и фосфорная кислоты оказывают депрессирующее влияние при меньших концентрациях, чем вышеуказанные кислоты. Полезным оказывается переход к более высокотемпературному пламени.

Если не удастся устранить эффекты тепловой блокировки, то нужно уравнивать концентрации макрокомпонентов в пробах и градуировочных растворах или использовать для количественных определений метод добавок.

Химическое влияние связано с образованием труднолетучего соединения определяемого и мешающего элемента, это достаточно распространенный тип влияний. Данный эффект обусловлен тем, что соединения или радикалы, в состав которых входит определяемый элемент, образуемые в процессе испарения и диссоциации аэрозоля, могут не распадаться на отдельные атомы при температуре используемого пламени. Более того, в ряде случаев такие устойчивые соединения могут образовываться непосредственно в пламени при введении в него аэрозоля

анализируемого раствора. Классическими примерами описанных влияний вследствие образования термически устойчивых соединений являются:

- снижение абсорбции для щелочноземельных элементов в присутствии алюминатов, силикатов, фосфатов и некоторых других анионов, содержащих кислород;
- низкая чувствительность определения элементов, образующих устойчивые оксиды (Al, V, W и др.);
- подавление поглощения кальция в присутствии протеинов.

Все перечисленные явления наблюдаются в пламени ацетилен-воздух. Например, многократно описаны случаи образования в пламени соединений типа алюмината кальция, алюмината магния. Это ведет к подавлению сигналов обоих элементов (рис. 4.10, кривая 5) как в методе атомной абсорбции, так и в эмиссионной фотометрии пламени.

Зависимость аналитического сигнала от концентрации мешающего элемента может иметь точку перегиба, что соответствует образованию второго типа соединения. Химическое влияние может изменять аналитический сигнал до полного связывания одного из компонентов. Для снижения подобных влияний рекомендуется переход к более высокотемпературному пламени.

Структурные влияния — определяемый элемент входит в кристаллическую решетку матрицы, образуя конденсированные растворы переменного состава между соединениями определяемого и мешающего элемента, что существенно изменяет физические характеристики их плавления и испарения (рис. 4.10, кривая 4). Поэтому степень атомизации определяемого элемента оказывается ниже той величины, которую можно было бы ожидать исходя из термохимических характеристик пламен. В стехиометрических и окислительных пламенах данный вид влияний связан с образованием конденсированных растворов «оксид в оксиде», в восстановительном режиме пламен — «металл в металле», имеющих высокие температуры кипения.

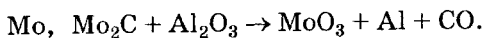
Неполное испарение частиц аэрозоля в пламени проявляется в раннем нарушении линейной зависимости аб-

сорбции аналита от его концентрации, то есть увеличении кривизны градуировочного графика. Для снижения подобных влияний рекомендуется переход к более высокотемпературному пламени.

Другая сторона этого типа влияний проявляется в следующем. Например, соли тугоплавких благородных металлов (родий, палладий, иридий, платина) легко восстанавливаются в пламенах до элементарного состояния, образуя небольшие частицы свободного металла, имеющего высокую температуру кипения (выше 2500°C). Такие частички не успевают испариться и атомизироваться в пламени, что существенно снижает чувствительность определения. Введение солей других элементов (например, сульфата натрия), обладающих более низкой температурой парообразования, разделяет в испаряемой частичке аэрозоля атомы и соединения определяемых благородных элементов, не позволяя им образовывать трудноиспаряемые частички металла. В этом случае наблюдается увеличение чувствительности определения благородных элементов по сравнению с чистыми водными растворами.

Косвенное влияние мешающего компонента через подавление другого мешающего эффекта. Например, в восстановительном режиме горения пламен ацетилен-воздух и ацетилен-дinitрооксид иногда наблюдается, что элементы, имеющие труднодиссоциируемые соединения, увеличивают абсорбцию других элементов (рис. 4.10, кривая 1).

Элементы, более труднолетучие в металлическом состоянии или в форме карбидов, чем в виде оксидов, определяются в восстановительном пламени с плохими пределами обнаружения. Это связано с тем, что еще в аэрозольных частицах они восстанавливаются до нелетучих продуктов типа Me , MeC , Me_2C , MeC_2 . Присутствие рядом оксидов других элементов способствует процессу окисления определяемого элемента до более летучего оксида, и испарение аэрозоля преобладает над процессом окисления. Например:



Здесь труднолетучие соединения Mo и Mo_2C превращаются в легколетучий оксид MoO_3 . Подобным образом в присутствии кислородных солей алюминия понижаются пределы обнаружения титана, ванадия, молибдена и других элементов.

4.3.3. ВЛИЯНИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В пламени происходят разнообразные термохимические процессы, основными из которых являются (см. рис. 4.8):

1) диссоциация соединений определяемого элемента



например: $\text{MeO} \leftrightarrow \text{Me} + 0,5\text{O}_2$ или $\text{MeOH} \leftrightarrow \text{Me} + \text{OH}$;

2) образование новых молекул



например: $\text{Me} + \text{Cl} \leftrightarrow \text{MeCl}$;

3) процессы ионизации (4.4).

Перечисленные процессы равновесны, поэтому присутствие в пламени компонентов X , Y и легкоионизируемых элементов, поставляющих электроны, смещает равновесие данных процессов. При этом изменяется концентрация свободных атомов определяемого элемента в пламени, а следовательно, меняются его степень атомизации $\beta(\text{Me})$ и аналитический сигнал (4.3).

Например, эффективность диссоциации оксидов определяется концентрацией атомарного кислорода в пламени, то есть зависит от соотношения топливо/окислитель (см. рис. 4.8, 4.9). В случае восстановительного режима горения, когда концентрация кислорода минимальна, для многих элементов обычно достигается максимальная эффективность атомизации.

Образование молекул галогенидов резко снижает абсорбцию щелочных элементов в пламенах. Согласно расчетам, в пламени ацетилен-воздух в присутствии избытка хлорсодержащих ионов щелочные металлы связываются в достаточно прочные молекулы MeCl . Парциальное давление этих молекул зависит от стехиометрии горю-

чей смеси и максимально при соотношении топливо/окислитель = 0,21–0,27. Степень влияния хлора на атомизацию щелочных элементов снижается в следующем ряду: $\text{Li} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$. Щелочноземельные элементы (Ca , Sr , Ba) в диапазоне топливо/окислитель = 0,25–0,35 связываются преимущественно также в молекулы типа MeCl . При меньшей степени обогащения пламени топливом идет образование молекул гидроксогоалогенидов типа MeONCl . Образование хлорсодержащих соединений для магния гораздо менее характерно, чем для остальных щелочноземельных элементов.

Степень ионизации элемента зависит, как сказано выше, от температуры пламени, потенциала ионизации и концентрации определяемого элемента в анализируемом растворе, потенциалов ионизации и концентрации сопутствующих элементов, стехиометрии и высоты измерения в пламени.

Элементы, способные к эффективной ионизации и эмиссии электронов при данной температуре спектрального источника, подавляют ионизацию сопутствующих элементов при совместном присутствии в анализируемых растворах, что приводит к большим погрешностям определения. Ионизационные помехи в пламени пропан (бутан)–воздух проявляются для Rb и Cs . В пламени ацетилен–воздух подобные помехи наблюдаются для всех щелочных элементов, бария и кальция. В высокотемпературном пламени ацетилен–динитрооксид ионизационные помехи наблюдаются почти для всех элементов, но наиболее значимы, если потенциал ионизации определяемого элемента менее 6,2 эВ. В данном пламени помехи, связанные с ионизацией определяемого элемента, играют наибольшую роль по сравнению с другими помехами. Для достижения лучших пределов обнаружения и правильности анализа необходимо, чтобы степень ионизации аналита была минимальной и одинаковой для градуировочных растворов и проб.

Проявление влияний в газовой фазе обычно ухудшает пределы обнаружения и точность определений. Поэтому для проведения правильных и высокочувствительных измерений необходимо, чтобы состав проб и градуировочных растворов был близок, особенно по матричным компонентам.

4.3.4. МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ УЧЕТА И УСТРАНЕНИЯ ВЛИЯНИЙ

Любой эффект, который оказывает действие на концентрацию свободных атомов в пламени, независимо от того, химическим или физическим он является по своей природе, равным образом проявляется как в методе атомной абсорбции, так и в методах эмиссионной фотометрии пламени и атомной флуоресценции. Поэтому рекомендуемые способы снижения учета и устранения влияний являются общими для этих аналитических методов. Приведем эти способы в порядке их усложнения.

1. Разбавление раствора — снижаются все влияния, за исключением ионизационных.

2. Оптимизация аппаратурных параметров. Высота зондирующего пучка света над горелкой определяет время пробега аэрозольной частицы. Поэтому при большей рабочей высоте пламени влияние уменьшается.

При окислительном пламени влияния уменьшаются благодаря высокой температуре пламени и отсутствию преждевременного восстановления и карбидообразования в конденсированной фазе. Напротив, в восстановительном пламени ацетилен-воздух, где ниже пределы обнаружения, наблюдаются химические помехи даже для таких легкоатомизируемых элементов, как Co, Fe, Mn, Ni и др. В этом случае для анализа необходимо менять стехиометрию пламени.

Использование более высокотемпературного пламени, производимое на обычной серийной аппаратуре атомно-абсорбционного анализа путем замены газа-окислителя (обычно замена воздуха на динитрооксид), увеличивает степень атомизации трудноатомизируемых элементов и снижает все влияния в твердой и газовой фазе, за исключением ионизационных влияний. Последние в высокотемпературном пламени ацетилен-динитрооксид, как уже говорилось выше, могут проявляться для большинства элементов Периодической таблицы.

Ток лампы и ширина щели монохроматора важны только при спектральных помехах и для улучшения соотношения сигнал/шум.

3. Повышение дисперсности аэрозоля. Дисперсность аэрозоля можно улучшить:

- настройкой распылителя по максимальному значению абсорбционного сигнала;
- оптимизацией положения импактора;
- добавкой органического растворителя в пробы и градуировочные растворы (глицерин, спирт, ацетон).

4. Уравнивание концентраций основных компонентов (солевой и кислотный состав, наличие органических растворителей, вводимых спектрохимических буферов) в градуировочных растворах и пробах. Это условие является обязательным при концентрации основного компонента выше 1%. В некоторых случаях для обеспечения необходимой правильности определения достаточно введение только мешающего компонента в градуировочные растворы.

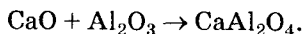
5. Введение специальных добавок — спектрохимических буферов (их вводят как в растворы проб, так и градуировочные) в виде чистых веществ. Действие спектрохимических добавок снижает влияния в конденсированной фазе.

Защитные добавки разделяют определяемый и мешающий компоненты в частице аэрозоля. Иногда в качестве такой добавки используют органические комплексообразователи (ЭДТА, 8-оксихинолин и др.), которые связывают определяемый элемент в комплекс, препятствуя его химическому взаимодействию на стадии испарения аэрозоля.

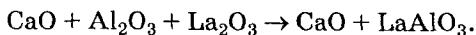
Испаряющие добавки — легколетучие, термически неустойчивые соединения типа NH_4Cl , HBF_4 и NH_4ClO_4 , которые испаряются и попадают в пламя при низкой температуре и тем самым снижают дисперсность сухого аэрозоля или взаимодействуют с определяемым элементом, переводя его в летучие соединения (хлориды, фториды, хлораты).

Освобождающие добавки обладают специфическим химическим действием. В случае образования труднолетучих химических соединений определяемого элемента, химическому влиянию наиболее подвержены щелочноземельные элементы, Al, Y, редкоземельные элементы, Sn, Zr,

V, Nb, Ta, Cr и Mo. Такие элементы, как Al, B, Si, Ti, P, V, Mo, W, образуют с определяемыми элементами устойчивые оксиды, шпинели: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, BaTiO_3 , MgAl_2O_4 , CaSiO_2 , MgZrO_3 , AlLaO_3 , AlV_2O_4 и др. Для снижения и полного подавления таких влияний вводят освобождающие добавки (избыток), которые связывают мешающий элемент и освобождают определяемый. Например, как уже говорилось выше, в пламени ацетилен-воздух наблюдается связывание кальция в присутствии алюминия:



В этом случае введение избытка солей лантана (освобождающий агент) позволяет связать алюминий в устойчивое оксидное соединение, освободив кальций для атомизации и измерения атомарного поглощения:



Действие освобождающего агента проявляется в его способности влиять на положение химического равновесия мешающей реакции. Поэтому наиболее эффективными освобождающими агентами являются те элементы, которые способны образовывать устойчивые оксиды и другие оксисоединения. Чаще всего для этих целей рекомендуется использовать лантан и стронций. Применение этих элементов одновременно благоприятно тем, что они имеют достаточно низкие потенциалы ионизации и одновременно работают как ионизационный буфер.

Освобождающий агент обычно вводится в достаточно большом количестве (0,2–1,0%; 2–10 г/л). При этом, устраняя один тип помех, легко получить другой нежелательный матричный эффект. Кроме того, введение спектроскопического буфера может вызвать высокий сигнал холостой пробы вследствие загрязнения ее определяемым элементом. Поэтому вводимый освобождающий агент зачастую необходимо предварительно очищать перед применением.

Присутствие в пламени свободного углерода или углеродсодержащих радикалов в количестве, превышающем критическую величину отношения C/O, связывает кисло-

род и повышает эффективность атомизации элементов, образующих термостойкие оксиды и другие кислородсодержащие соединения. В этом случае углерод также является эффективным освобождающим агентом. Поэтому более высокая чувствительность определения указанных элементов наблюдается в восстановительных режимах углеродсодержащих пламен.

Использование сильных комплексообразователей в некоторых случаях позволяет устранить влияния, неустранимые даже в присутствии такого эффективного освобождающего агента, как хлорид лантана: связывание кальция с протеинами при анализе сыворотки крови в пламени ацетилен-воздух. В этом случае, например, комплекс кальция с этилендиаминтетрауксусной кислотой более прочный, чем его комплекс с протеинами, но легко диссоциирующий в пламени. Таким образом, этилендиаминтетрауксусная кислота является эффективным освобождающим агентом, оказывающим свое влияние еще до поступления аэрозоля анализируемого раствора в пламя.

Иногда используют смесь различных добавок — освобождающих, испаряющих и защитных, это позволяет снизить общее количество вводимой добавки с тем же эффектом и уменьшить расход реагентов и величину сигнала холостой пробы.

Ионизационные добавки. Присутствие в пробе легкоионизируемого элемента, содержание которого заранее неизвестно и может варьироваться от случая к случаю, значительно влияет на сигнал определяемого элемента, имеющего низкий потенциал ионизации, и может привести к серьезным погрешностям анализа. Чувствительность определения легкоионизируемого элемента в матрице, имеющей малый потенциал ионизации, существенно занижена.

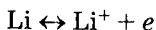
Однако ионизационные влияния сопутствующего элемента можно подавить введением в пробы и градуировочный раствор ионизационного буфера. Чувствительность определения в пламенах малых концентраций легкоионизируемых элементов (прежде всего щелочных) как по абсорбции, так и по эмиссии может быть увеличена добавлением другого легкоионизируемого элемента. Искривление

градуировочного графика легкоионизируемого элемента может быть также устранено добавлением другого элемента с малым потенциалом ионизации. Это связано с тем, что ионизацию определяемого элемента можно подавить добавлением в анализируемый и градуировочный растворы ионизационного буфера.

Введение в анализируемый раствор больших количеств щелочных металлов существенно увеличивает сигнал атомной абсорбции и эмиссии для ряда металлов, легко ионизирующихся в пламенах: щелочных, щелочноземельных, редкоземельных и некоторых редких металлов. Этот прием называется ионизационным буферированием. В качестве ионизационных буферов обычно используют соли щелочных металлов (хлориды K, Cs и Li в концентрации 0,1–1,0%). Соли лантана, применяемые часто для устранения химических помех, одновременно служат и ионизационным буфером, так как лантан обладает достаточно низким потенциалом ионизации — 5,61 эВ. Данные элементы являются донорами электронов и смещают равновесие реакции (4.4) в сторону образования атомов определяемого элемента. Например, при определении натрия наблюдается его сильная ионизация:



Добавление к пробе избытка лития также вызывает в пламени ионизацию последнего:



и создает дополнительные электроны в пламени, что будет препятствовать ионизации натрия. Еще более эффективным ионизационным буфером являются следующие за натрием щелочные металлы, обладающие меньшим потенциалом ионизации.

Графическая зависимость сигнала поглощения или эмиссии легкоионизируемого металла в горячем пламени от концентрации добавленного ионизационного буфера обычно имеет плато, когда степень ионизации аналита снижается до нуля.

6. Использование метода добавок.

7. Химическое разделение компонентов пробы.

4.4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ

Наложение и перекрытие резонансных линий различных элементов в атомно-абсорбционной спектрометрии практически не встречается. Однако, например, определению золота по резонансной линии 242,79 нм мешает присутствие высоких концентраций железа из-за наложения его спектральной линии 242,82 нм. На аналитическую резонансную линию ртути 253,65 нм накладывается линия кобальта 253,65 нм. Известны и другие подобные примеры. При измерении концентрации одного из элементов такой пары другой будет играть роль спектральной помехи, если он присутствует в большом избытке. Устранить такую помеху можно либо отделением мешающего компонента (например, выделение ртути методом холодного пара), либо использованием другой спектральной линии определяемого элемента.

Спектральные помехи особенно существенны при использовании широких щелей монохроматора, многоэлементных ламп или ламп с недостаточно чистым материалом катода. Например, присутствие в серебряном катоде примеси меди приводит к одновременному появлению в спектре лампы с полым катодом линии серебра (328,1 нм) и меди (327,4 нм). Следовательно, при достаточно большой спектральной ширине щели (более 0,7 нм) указанные линии одновременно выделяются монохроматором. Тогда возможно завышение результата при определении серебра в пробе, содержащей значительные количества меди.

В некоторых случаях происходит попадание в диапазон спектральной ширины щели монохроматора одновременно нескольких линий одного и того же элемента. Например, при спектральной ширине щели монохроматора выше 0,2 нм (обычно это минимальная спектральная ширина щели) одновременно с резонансной линией сурьмы 217,6 нм в формировании сигнала участвует нерезонансная линия сурьмы 217,9 нм. Это приводит к искривлению градуировочного графика и снижению чувствительности определения сурьмы.

Спектральную помеху называют селективной, если мешающий спектр поглощения состоит из узких линий, одна из которых полностью или частично совпадает с резонансной линией определяемого элемента. В том случае, если мешающий спектр поглощения сплошной или в виде спектральных полос, то действует неселективная оптическая помеха. Основной спектральной помехой в атомно-абсорбционных измерениях как для пламенной, так и для электротермической атомизации является неселективное поглощение. Причина неселективного ослабления — рассеяние света и сравнительно широкополосное молекулярное поглощение.

Молекулярное неселективное поглощение излучения обусловлено электронными переходами в молекулах и радикалах, возникающих в результате разложения матрицы и растворителя, а также сгорания газов пламени: SO , SO_2 , SO_3 , PO , NO , OH , CaO , CaOH , MgOH , NaCl , KBr и др. Поэтому оно проявляется только в определенных диапазонах спектра. При этом величина абсорбции молекулярных полос сильно зависит от длины волны. Это обуславливает сложность учета и коррекции данного вида неселективного поглощения света (см. п. 2.3–2.5).

Типичным примером неселективной помехи является широкополосное поглощение света самим пламенем ацетилен–воздух, особенно значительное в ультрафиолетовой области спектра. Абсорбционный молекулярный спектр радикала OH полностью или частично совпадает с аналитическими линиями некоторых элементов, а линия Bi 306 нм — с кантом полосы поглощения этого радикала. Молекулярное поглощение света в меньшей степени характерно для высокотемпературного пламени ацетилен–дinitрооксид, обеспечивающего более полную диссоциацию молекул и радикалов.

Неселективное поглощение резонансного излучения возникает также вследствие высокого содержания в пробе посторонних веществ, когда имеет место неполное испарение в пламени твердых веществ. Рассеяние света происходит на небольших твердых частичках в зоне просвечивающего пучка света и приводит обычно к завышению

результатов измерений. Рассеивающие твердые частички могут появиться и в самом пламени — это частички сажи, образующиеся в восстановительных режимах горения углеродсодержащих пламен.

Величина рассеяния существенно зависит от длины волны используемого резонансного излучения. Релеевское рассеяние света неиспарившимися частицами матрицы с размером менее $0,1\lambda$ (длины волны) проявляется в низкотемпературных пламенах при распылении растворов с высоким содержанием труднолетучих солей. Интенсивность релеевского рассеяния пропорциональна λ^{-4} . Следовательно, этот эффект наиболее существен при использовании коротковолнового излучения с длиной волны менее 350–300 нм и существенно возрастает с уменьшением длины волны резонансного излучения. Поэтому данный эффект наиболее важен для элементов, резонансные линии которых расположены в коротковолновой области, особенно в случае определения As, Se, Zn, Cd, Pb.

Иногда отмечается слабо зависящее от длины волны рассеяние на более крупных частицах с размером порядка длины волны. Это происходит при распылении растворов, содержащих 2–10% растворенного твердого вещества.

В результате рассеяния света часть интенсивности источника резонансного излучения не достигает фотоприемника, что вызывает кажущееся завышение абсорбции и, соответственно, возможное завышение результатов анализа. Кроме того, данный ложный неселективный сигнал имеет собственную шумовую составляющую, связанную с характеристиками пламени. Это приводит к появлению дополнительных флуктуаций измеряемого сигнала и ухудшает пределы обнаружения элементов.

Избавиться от составляющей шума, связанной с высоким уровнем светорассеяния, очень сложно. Использование селективных методов атомно-абсорбционного анализа, работающих с низкой частотой, например зеемановской спектрометрии с модуляцией магнитного поля (см. пп. 2.3.2), метода с дейтериевой коррекцией (см. п. 2.1), устраняя

неселективное поглощение, практически не устраняет связанные с ним шумы. Их существенное снижение возможно в таком высокочастотном методе, каким является зеемановская модуляционная поляризационная спектрометрия (см. пп. 2.3.3). Лучшим способом борьбы с этими шумами является снижение уровня рассеяния.

Если неселективное поглощение вызвано высокой концентрацией солей в распыляемых растворах, то необходимо принять меры к понижению этой концентрации. Это подразумевает, прежде всего, использование способа пробоподготовки, дающего минимальное засоление анализируемого раствора. Например, часто сплавление с солями щелочных металлов можно заменить вскрытием проб в кислотных смесях, содержащих фтористоводородную кислоту. Очень эффективным, но трудоемким способом является предварительное отделение определяемого элемента от основы пробы.

Если неселективное ослабление вызвано самим пламенем, то его можно значительно снизить оптимизацией стехиометрии пламени и выбором местоположения фотометрируемой зоны. Хотя восстановительные пламена обуславливают лучшую эффективность атомизации, но они характеризуются высоким уровнем светорассеяния. Поэтому, чтобы достичь лучших пределов обнаружения определяемого элемента, рекомендуется в каждом конкретном случае находить компромисс между чувствительностью измерений и шумом пламени.

Неселективное поглощение проявляется в смещении градуировочных графиков относительно начала координат. Необходимо отметить, что второй причиной смещения градуировочных графиков может быть поправка холостого опыта. Но последнее можно проверить, применяя для приготовления градуировочных образцов более чистые материалы. Остаточное содержание определяемого элемента в этих материалах можно также оценить методом стандартных добавок.

Аппаратурным способом обнаружения и учета неселективного поглощения является использование разнообразных корректоров фона (см. главу 2). Неселективное по-

глощение следует особенно принимать во внимание при определении элементов, линии которых находятся в области длин волн меньше 350 нм, при распылении высококонцентрированных и органических растворов.

В пламенах неселективное ослабление проявляется только для самых коротковолновых аналитических линий в случае высокой концентрации матрицы пробы и/или органических растворителей в анализируемом растворе.

4.5. ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ ПЛАМЕННОЙ АТОМИЗАЦИИ

Пламя является очень удобным высокотемпературным и высокостабильным атомизатором, обеспечивающим воспроизводимость результатов на уровне 0,2–1%. Стабильность пламени достигается простыми средствами — стабильностью расхода окислителя и горючего газа. Пламя обеспечивает высокую производительность измерений аналитического сигнала (10–20 с на 1 измерение).

Но пламя, как атомизатор, имеет и существенные недостатки.

1. Ограниченные пределы обнаружения. Это связано с низкой эффективностью распыления и транспортировки аэрозоля (в лучшем случае 4–7%), малым временем пребывания атомов в аналитической (измеряемой) зоне (менее мс), побочными реакциями, протекающими в газах пламени и приводящими к снижению эффективности атомизации элементов. Кроме того, из-за разбавления атомов определяемого элемента компонентами пробы и газами пламени, а также физического температурного расширения газов создается низкое парциальное давление атомов (низкая концентрация атомов в пламени).

2. Большой расход анализируемого раствора. Особенно этот недостаток проявляется, когда необходимо определять несколько элементов из одного раствора, так как измерения проводятся последовательно.

3. Разнообразие термохимических реакций приводит к возникновению помех при измерении абсорбции.

4. Общеупотребительные пламена малоэффективны для диссоциации и атомизации тугоплавких соединений аналита.

5. Газы пламени дают собственные молекулярные полосы поглощения и эмиссии, что может вызвать фоновые шумы и спектральные помехи.

6. Резко ограниченная возможность определения элементов в порошковых и компактных твердых пробах.

Поэтому в свое время был предложен непламенный метод атомизации — электротермический способ атомизации, когда нагрев атомизатора происходит за счет электрического тока.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Проанализируйте различие аналитических возможностей пламен, используемых в анализе.
2. Можно ли использовать горелку, предназначенную для газовой смеси динитрооксид-ацетилен, для работы со смесью воздух-ацетилен, и наоборот: можно ли использовать горелку, предназначенную для газовой смеси воздух-ацетилен, для работы со смесью динитрооксид-ацетилен?
3. Какие процессы приводят к атомизации пробы в пламени?
4. Что такое ионизационный буфер, и как он работает?
5. Чем обусловлено неселективное поглощение и неселективное рассеяние аналитического излучения?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Полужетов Н. С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967. 307 с.
2. *Прайс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976. 355 с.
3. *Брицке М. Э.* Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982. 223 с.
4. *Welz B., Sperling M.* Atomic absorption spectrometry. Wiley-VCH. 1999. 941 p.
5. *Lajunen L. H. J., Peramaci P.* Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. RSC, 2004. 342 p.
6. *Agemlan H., Aspila K. I., Chau A. S. Y.* Comparison of the performance of the single- and triple-slot air-acetylene burners for atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1975. V. 47. № 7. P. 1038–1041.
7. *Пупышев А. А., Музгин В. Н., Москаленко Н. И.* и др. Атомизация элементов в пламени ацетилен-оксид азота (I) // *ЖАХ.* 1990. Т. 45. № 12. С. 2389–2399.

8. Пупышев А. А., Музгин В. Н., Васильева Н. Л. и др. Термодинамическое моделирование атомизации элементов в пламенах ацетилен-воздух, ацетилен-оксид азота (I), пропан (бутан)-оксид азота (I) и метилацетилен-воздух // ЖАХ. 1992. Т. 47. № 8. С. 1378–1392.
9. Пупышев А. А. Использование термодинамики для описания, изучения и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров: дис. ... д-ра хим. наук. Екатеринбург, 1994. 551 с.
10. Моисеев Г. К., Вяткин Г. П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: Изд-во Южно-Уральского государственного университета, 1999. 256 с.
11. Пупышев А. А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в спектральных источниках. Учебное электронное текстовое издание. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. 85 с. Электронный ресурс: http://study.ustu.ru/view/aid_view.aspx?AidId=478.

ГЛАВА 5

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ АТОМИЗАЦИЯ

5.1. АТОМИЗАЦИЯ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ. ТИПЫ АТОМИЗАТОРОВ

5.1.1. ПЕЧЬ ЛЬВОВА

В 50-е гг. XX в. А. Уолш предложил атомно-абсорбционный количественный метод определения элементов в растворах с использованием в качестве атолизатора воздушно-ацетиленового пламени. Несмотря на весьма широкое распространение этого варианта атомной абсорбции, довольно быстро были обнаружены и его многочисленные недостатки, а именно: низкая эффективность транспортировки пробы (в виде аэрозолей) в атолизатор, малое время нахождения атомов в объеме, через который проходит аналитическое излучение, относительно большой объем пробы, необходимый для анализа, и фактическая невозможность определения элементов в твердых и порошковых пробах (см. главу 4).

Большая часть этих недостатков отсутствует в графитовом атолизаторе, предложенном Б. В. Львовым, конструкция его печи представлена на рис. 5.1.

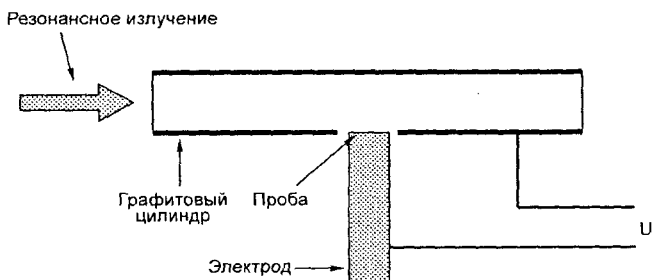


Рис. 5.1
Схема печи Львова

Графитовый цилиндр нагревался электрическим током, а проба помещалась на электрод и атомизировалась с помощью дугового разряда. С помощью этой печи были достигнуты значительно более низкие по сравнению с пламенной атомизацией пределы обнаружения.

Графитовая печь в настоящее время является самым популярным атомизатором в атомно-абсорбционном анализе с электротермической атомизацией. Это связано с одновременным сочетанием таких ее свойств, как относительно высокое удельное сопротивление (по сравнению с металлами) и, соответственно, меньший потребляемый (при одинаковой мощности) ток, высокая температура плавления графита, его химическая инертность и, конечно, доступность и дешевизна материала.

5.1.2. ПЕЧЬ МАССМАНА

Первый электротермический атомизатор для коммерческих систем, созданный Массманом, сочетает в себе простоту конструкции и удобство в работе (рис. 5.2).

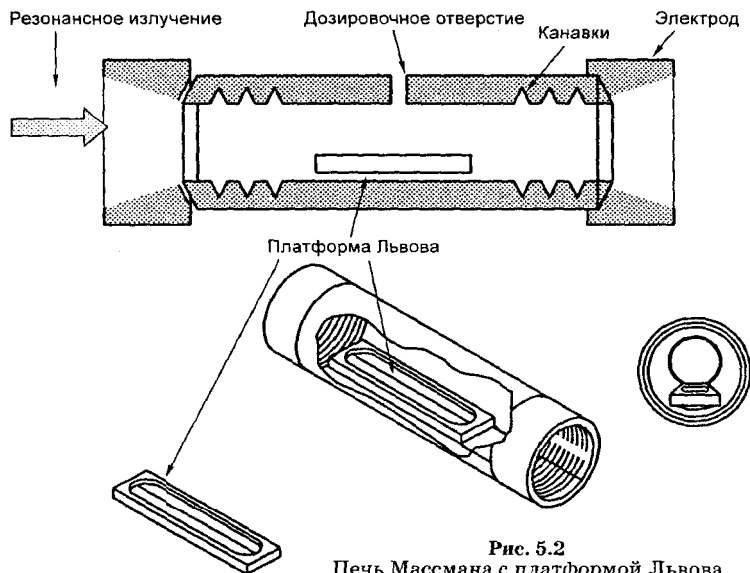


Рис. 5.2
Печь Массмана с платформой Львова

В этом атомизаторе существенно упрощен ввод пробы — вместо подвижного электрода используется дозирующее отверстие в центре печи, а сама печь нагревается электрическим током без использования дугового источника, необходимого при работе с печью Львова. Кольцевые канавки на торцах печи позволяют решить две задачи: уменьшить растекание пробы и улучшить температурную однородность внутри печи. Растекание пробы может привести к попаданию части пробы на торец атомизатора между печью и графитовыми электродами, в которые эта печь вставляется. Это приведет к неконтролируемому уменьшению аналитического сигнала и возникновению сильного эффекта памяти. Распределение температуры вдоль цилиндрической печи с постоянной толщиной стенок носит выраженный экстремальный характер с максимумом в центре печи, что связано с охлаждением торцов печи графитовыми электродами. Указанный эффект ухудшает воспроизводимость и увеличивает матричные эффекты. Использование канавок позволяет в значительной степени скомпенсировать температурную неоднородность внутри печи за счет большего электрического сопротивления на ее торцах по сравнению с центральной частью. По сравнению с печью Львова печь Массмана имеет приблизительно на порядок худший предел обнаружения, но существенно более высокую воспроизводимость.

5.1.3.

ПЛАТФОРМА ЛЬВОВА И КОНЦЕПЦИЯ STRF

Одной из основных проблем, возникающих при использовании печи Массмана, является вынос испарившихся соединений металлов без их атомизации, что проявляется в виде матричных эффектов, то есть в уменьшении аналитического сигнала. Подобный эффект наблюдается довольно часто, поскольку температуры испарения многих соединений (прежде всего металлоорганических и галогенидов металлов) меньше их температуры диссоциации. Кроме того, испарение элементов или их соединений до стабилизации температуры в атомизаторе приводит, даже в случае полной диссоциации, к уменьшению време-

ни удержания атомов и, как следствие, к уменьшению аналитического сигнала за счет их выноса газовой струей, возникающей при расширении аргона в процессе его нагрева. Поскольку атомизация происходит при постоянном давлении, то, при нагреве, в соответствии с выражением: $p = nkT$, где n — концентрация атомов аргона в атомизаторе, k — постоянная Больцмана, T — температура в градусах Кельвина, концентрация n уменьшается во много раз, что приводит к возникновению газовой струи.

Предложенная Б. Н. Львовым платформа из пирогرافита или тантала (см. рис. 5.2) позволяет задержать испарение пробы до установления теплового равновесия в газовой фазе. Это дает возможность для ряда элементов увеличить аналитический сигнал (за счет увеличения времени удержания атомов в атомизаторе), улучшить воспроизводимость и, что самое главное, существенно уменьшить матричные эффекты. Резкое уменьшение матричных эффектов при использовании платформы Львова связано со следующими процессами: поскольку температура платформы отстает от температуры стенок печи, то летучие соединения, в состав которых входит определяемый элемент, начинают испаряться в тот момент, когда температура газа в печи достаточна для их диссоциации. При отсутствии платформы указанные соединения оказываются в газовой фазе при более низкой температуре и выносятся струей аргона, возникающей при нагреве газа при постоянном давлении (давление в атомизаторе — атмосферное), не успев диссоциировать. В последнем случае резко падает или вообще исчезает аналитический сигнал. Как видно из рис. 5.3, применение платформы Львова в данном случае увеличивает сигнал приблизительно в 2,5 раза.

У. Славиным сформулирован набор требований (названный автором концепцией), предъявляемый к современному атомно-абсорбционному анализу с электротермической атомизацией. Эта концепция STPF (The stabilized temperature platform furnace — стабилизированная по температуре печь с платформой) включает:

- 1) использование платформы Львова;

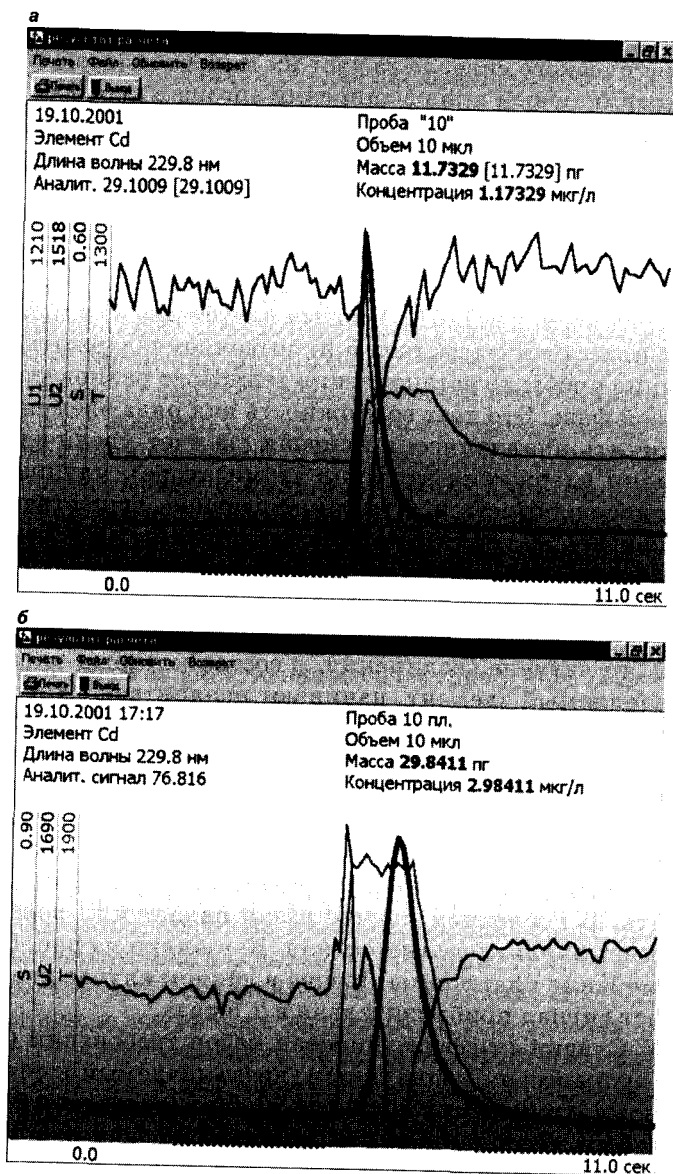


Рис. 5.3

Аналитические сигналы для 10 пг Cd, полученные без платформы (а) и с платформой (б). Зеемановский спектрометр МГА-915

2) быструю регистрацию — время между измерениями составляет 10–20 мс. Это необходимо, поскольку фронты изменения концентрации определяемых атомов и не-селективного поглощения могут быть весьма крутыми (характерное время нарастания — 50–100 мс);

3) регистрацию площади пика (см. далее п. 5.6);

4) использование модификаторов (см. далее п. 5.4);

5) графитовые атолизаторы с пиропокрывтием, что позволяет устранить потерю атомов посредством их диффузии через стенки печи во время атомизации и существенно уменьшить химические реакции с графитом;

6) быстрый нагрев печи и малую постоянную времени в системе управления нагревом. В противном случае достижение теплового равновесия, которое позволяет получить наилучшую воспроизводимость и чувствительность, окажется проблематичным;

7) остановку потока газа во время атомизации. Оптимальные скорости внутреннего обдува печи (этот обдув необходим для сушки пробы) находятся в диапазоне 0,2–0,3 л/мин. При этом время смены объема газа в стандартной графитовой печи объемом примерно 1 см³ составляет 0,2 с, а время диффузии атомов в печи находится в диапазоне 0,3–0,6 с. Поэтому без остановки потока аргона аналитический сигнал падает в 3–6 раз;

8) использование только аргона в качестве балластного газа. Лучше всего с аналитической точки зрения использовать тяжелые благородные газы, например ксенон. Коэффициент диффузии атомов в ксеноне приблизительно в 2,2 раза ниже, чем в аргоне, что пропорционально увеличивает время удержания и аналитический сигнал для того же количества атомов. Однако высокая стоимость не дает возможности применять его в аналитической практике. Отметим, что применение легких газов существенно ухудшает ситуацию, например использование гелия по сравнению с аргонном уменьшает аналитический сигнал почти на порядок. По этой же причине в атомно-абсорбционном анализе невозможно использовать вакуумные атолизаторы — время удержания атомов и, соответственно, аналитический сигнал в них в 10⁶ раз меньше, чем в аргоне;

9) использование эффекта Зеемана для коррекции не-селективного поглощения.

Отступление от перечисленных правил ухудшает качество анализа — его правильность, воспроизводимость и пределы обнаружения.

5.1.4. ПЕЧЬ С ПОПЕРЕЧНЫМ НАГРЕВОМ

Печь Массмана с платформой при работе с условиями STPF позволяет получить достаточно приемлемые аналитические параметры. Однако холодные концы печи (а при продольном нагреве они обязательно будут холодными) при анализе проб сложного состава могут привести к достаточно сильным матричным эффектам. Кроме того, на концах печи осаждаются определяемые элементы, что увеличивает эффект памяти. Поэтому в настоящее время достаточно широкое распространение получили печи с поперечным нагревом и интегрированной платформой (рис. 5.4).

В этом случае реализуется лучшая температурная однородность, что уменьшает матричные эффекты и эффект памяти, но несколько сокращается время удержания элемента (из-за уменьшения длины печи) и, соответственно, снижается чувствительность.

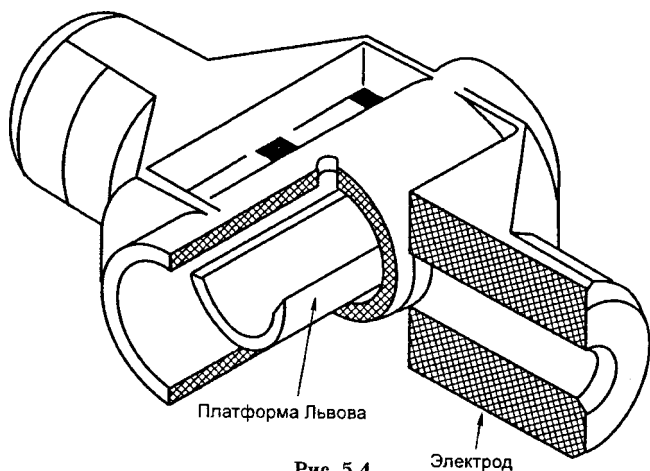


Рис. 5.4
Печь с поперечным нагревом

5.1.5. ОТКРЫТЫЕ АТОМИЗАТОРЫ

При определении элементов в порошковых и органических пробах предпринимались неоднократные попытки использования открытых атомизаторов. Последние представляют собой графитовые чашечки или стержни с центральной выемкой (рис. 5.5).

Дозировать порошковые пробы в подобные атомизаторы, конечно, значительно удобнее, чем в закрытые. Однако условия STPF в них совершенно не выполняются. Это приводит к появлению самых разнообразных влияний, существенному ухудшению правильности и воспроизводимости. Поэтому в настоящее время открытые атомизаторы используются, как правило, в исследовательских лабораториях и не применяются для рутинного анализа.

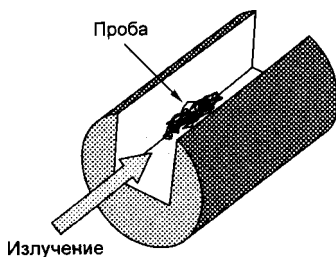


Рис. 5.5
Открытый атомизатор
в форме цилиндра

5.1.6. ДВУХСТУПЕНЧАТЫЕ АТОМИЗАТОРЫ

Еще более снизить матричные влияния позволяют двухступенчатые атомизаторы. В этом случае проба помещается в графитовый цилиндр (рис. 5.6a) или чашечку

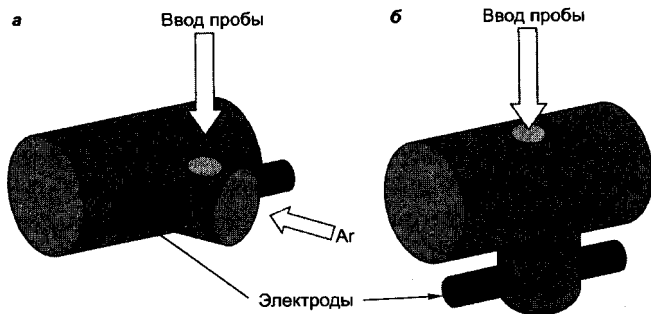


Рис. 5.6
Двухсекционные атомизаторы

(рис. 5.6б), которые нагреваются независимо от основной части атомизатора — последняя может являться печью Массмана или печью с поперечным нагревом.

Здесь нагрев дополнительной части атомизатора начинается после нагрева основной печи. Как и для платформы, испаренная проба поступает в уже разогретый и стабилизированный по температуре атомизатор.

Однако двухступенчатые атомизаторы так и не были созданы в коммерческом исполнении. Дело в том, что аналитический выигрыш по сравнению с платформой Львова в этом случае незначителен, в то же время конструкция атомизатора существенно усложняется.

5.2.

СПИРАЛЬНЫЕ И ТРУБЧАТЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АТОМИЗАТОРЫ

5.2.1.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АТОМИЗАТОРЫ

Графитовые атомизаторы, несмотря на их широкое распространение, обладают одним существенным недостатком — низким омическим сопротивлением. В результате для быстрого нагрева печи требуются весьма большие токи (до 500 А) и мощности (> 5 кВт). В связи с этим привлекательными выглядят спиральные атомизаторы, изготовленные из вольфрама, который имеет наивысшую температуру плавления (3422°C) среди всех металлов Периодической системы. Кроме того, он является хорошим проводником и относительно недорог. Из вольфрама могут быть изготовлены серийные атомизаторы с воспроизводимыми характеристиками. Химически этот металл достаточно инертен и относительно стабилен в воздухе и воде.

Мощность и ток, используемые для разогрева спиральных атомизаторов, слабо отличаются от мощности и тока, применяемых в обычной электрической лампочке. Однако за удобное питание приходится платить аналитическими характеристиками.

Действительно, спиральные атомизаторы являются фактически открытыми системами, причем они могут работать только при их непрерывной обдувке инертным газом, как

правило, аргоном с добавкой водорода, который необходим для непрерывного восстановления образующейся при атомизации окиси вольфрама, в противном случае вольфрамовый атомизатор быстро выходит из строя. Говорить при этом о выполнении условий STPF невозможно: ухудшается воспроизводимость и увеличиваются матричные влияния.

Пределы обнаружения спиральных атомизаторов для большинства элементов выше пределов обнаружения графитовых атомизаторов. Отметим, что ресурс спиральных атомизаторов (150–500 атомизаций) меньше ресурса графитовых (500–800). Поэтому спиральные атомизаторы используются относительно редко. В настоящее время на их основе выпускается атомно-абсорбционный анализатор «Спираль-17», предназначенный для определения широкого круга элементов в воде, и специализированные портативные анализаторы, ориентированные на определение одного элемента — свинца или кадмия в крови.

Трубчатые металлические атомизаторы изготавливаются, как правило, из тугоплавких металлов — W, Mo, Ta. Иногда применяют атомизаторы из платины, температура плавления которой существенно ниже точек плавления тугоплавких металлов, причем платиновые атомизаторы обладают относительно большим ресурсом (выдерживают более 500 атомизаций) и возможностью работы в присутствии кислорода и даже в воздушной атмосфере.

Пределы обнаружения для трубчатых металлических атомизаторов сравнимы с пределами обнаружения для графитовой печи. Однако для ряда элементов, особенно если они образуют прочные карбиды (например, Sc), пределы обнаружения заметно ниже.

В настоящее время трубчатые металлические атомизаторы используются относительно редко. Их питание мало отличается от питания графитовой печи, в то же время они заметно дороже графитовых. Отметим, что трубчатые металлические атомизаторы обладают одним несомненным преимуществом перед графитовыми — в них отсутствуют эффекты, связанные с взаимодействием пробы с углеродом печи. Однако этого оказалось недостаточно для их широкого применения в аналитической практике.

5.2.2.
ДВУХСЕКЦИОННЫЙ АТОМИЗАТОР
С КАТАЛИТИЧЕСКИМ ДОЖИГАНИЕМ,
ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ
В ПРОБАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Прямая атомизация проб в односекционном атомизаторе (нихромовая или вольфрамовая спираль) давно используется в атомно-абсорбционном анализе при определении ртути в горных породах. Так как непосредственное определение Hg после пиролиза пробы затруднительно из-за мешающего присутствия отходящих из пробы газов, то обычно используют промежуточное накопление Hg на золотом сорбенте (амальгамирование). Существенный недостаток этого метода заключается в том, что часть мешающих примесей осаждается на золотом сорбенте, меняя его сорбционные свойства и создавая при последующем нагревании ложный сигнал. Кроме того, при таком подходе атомизация соединений ртути может быть неполной. В основном этот способ применяется в геологии, где важнее знать изменение концентрации ртути на изучаемой площади, чем правильные абсолютные величины.

Попытки использовать односекционный атомизатор для количественного прямого анализа ртути в почвах и породах сталкиваются со значительными трудностями. При анализе проб неизвестного состава возможна неконтролируемая ошибка, связанная с отравлением золотого сорбента отходящими при пиролизе пробы газами. Для борьбы с отравлением сорбента предложена установка диффузного разделения паров Hg и мешающих газов. Однако, как указывает сам изобретатель установки, на сорбент попадает лишь 3% ртути из пробы. То есть работа установки практически сводится к 30-кратному разбавлению воздухом отходящих при пиролизе пробы газов, что влечет за собой соответствующее увеличение предела обнаружения.

Попытки применить односекционный атомизатор для биопроб показали полную его непригодность по двум причинам. Во-первых, газы и частицы, образующиеся при атомизации биопроб, настолько сильно ослабляли резонансное излучение ртути, что анализ становился невозможным. Во-вторых, эффективность атомизации была да-

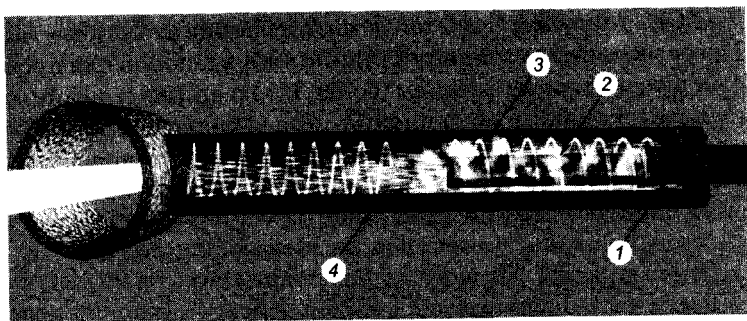


Рис. 5.7
Двухсекционный атомизатор,
предназначенный для анализа проб, содержащих ртуть:
1 — контейнер; 2 — проба; 3 — первая секция; 4 — вторая секция.

лека от стопроцентной и сильно менялась для различных биопроб, что приводило к большим ошибкам измерений. Для устранения этих эффектов в настоящее время используется двухсекционный атомизатор с каталитическим дожиганием.

Устройство состоит из испарителя, в котором происходит испарение жидких и пиролиз твердых проб, и нагретого реактора, в котором происходит окончательная атомизация и дожигание газов, содержащих органические соединения. Схема атомизатора представлена на рис. 5.7.

Пробы (почвы, донные отложения, продукты питания, биологические ткани, нефть и т. д.) помещают в небольшой контейнер объемом 300 мкл. Твердые пробы предварительно взвешивают на весах (масса навески — от 10 до 300 мг), а для жидких проб используют микродозаторы (объем пробы — от 10 до 200 мкл). Контейнер вводят в первую секцию атомизатора (ее максимальная температура составляет 750°C), где проба испаряется с частичной диссоциацией ртутьсодержащих соединений. Вместе с воздушным потоком испарившаяся проба поступает во вторую секцию атомизатора, в которой находится никромовый катализатор. Здесь происходит полная диссоциация соединений ртути и разрушение органических соединений. Из атомизатора газовый поток попадает в аналитическую кювету спектрометра (температура кюветы —

750°C), где осуществляется детектирование атомов ртути. Нагрев кюветы устраняет влияние хлорид-ионов для проб с их высоким содержанием (более 1%) и снижает величину неселективного поглощения. Для устранения остаточного неселективного поглощения совместно с подобным атомизатором используется высокоселективный зеемановский спектрометр (см. пп. 2.3.3).

5.2.2.1. ПРОЦЕССЫ ДИССОЦИАЦИИ В ДВУХСЕКЦИОННОМ АТОМИЗАТОРЕ

Назначение второй секции атомизатора — увеличение полноты выхода атомарной ртути и уменьшение неселективного поглощения в аналитической кювете. Для этого необходимо разрушить ртутные соединения, а многоатомные органические соединения матрицы пробы перевести в малоатомные. В этом случае спектры поглощения сдвигаются из видимой и ближней УФ-области в область вакуумного УФ, что резко уменьшает неселективное поглощение резонансного ртутного излучения.

Для выбора оптимальных условий анализа оценим скорость процесса диссоциации соединений, подвергшихся испарению в первой секции атомизатора, при наличии термодинамического равновесия.

Пусть t_s — время между столкновениями диссоциирующей молекулы с молекулами воздуха:

$$A_d = \frac{\exp(-E_d / kT)}{t_s}, \quad (5.1)$$

где A_d — вероятность диссоциации рассматриваемого соединения, E_d — энергия диссоциации, k — постоянная Больцмана, T — температура газа, К.

Эффективность разрушения соединений будет высока при $A_d \gg 1/t_a$, где $t_a = V/v$ — время нахождения молекулы во второй секции атомизатора; v — скорость прокачки воздуха; V — объем второй секции атомизатора, то есть при выполнении неравенства

$$t_a \gg t_s \exp(E_d / kT). \quad (5.2)$$

Для t_s при характерной для второй секции температуре около 1000 К легко получить оценку:

$$t_s = \frac{1}{Qn\sqrt{3kT/m}} = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ с},$$

где Q — газокинетическое сечение ($Q \approx 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$), n — концентрация молекул воздуха во второй секции.

Оценки, сделанные на основании выражения (5.2), показывают, что в диапазоне возможных экспериментальных условий t_a ($t_a = 0,5\text{--}2 \text{ с}$) в атомизаторе будут эффективно разрушаться соединения с $E_d < 1,8 \text{ эВ}$.

Как видно из табл. 5.1 и 5.2, где приведены энергии диссоциации некоторых соединений ртути и энергии связей в органических веществах, в атомизаторе при не очень высокой температуре (800°C) диссоциируют практически только ртутные соединения с образованием атомов ртути. Органические соединения матрицы разрушаются незначительно (энергии диссоциации 2,5–5 эВ).

Для эффективного разрушения сложных органических соединений необходимо значительно ускорить процесс диссоциации. Ускорения можно достичь тремя способами (см. неравенство (5.2)):

- 1) увеличить до $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$ температуру газа во второй секции атомизатора;
- 2) увеличить время удержания атомов ртути во второй секции;
- 3) использовать катализатор.

Повышение температуры требует применения специальных тугоплавких и коррозионно-стойких материалов, что сильно усложняет конструкцию атомизатора.

Таблица 5.1

Энергии диссоциации (E_d)
некоторых соединений ртути

Соединения ртути	E_d , эВ	Соединения ртути	E_d , эВ
HgS	1,1	Hg(CH ₃) ₂	0,8
HgCl ₂	1,0	Hg(C ₂ H ₅) ₂	0,6
HgO	0,9		

Таблица 5.2

Энергии диссоциации (E_d)
некоторых связей
в органических веществах

Связи органических веществ	E_d , эВ
C–H	2–5
C–C	3–5
C=C	4–6

Увеличение времени нахождения пробы в атомизаторе возможно или при уменьшении скорости прокачки, или при увеличении объема атомизатора. Уменьшение скорости возможно только до величины 0,5 л/мин, при меньших скоростях прокачки воздуха начинается сорбция ртути на коммуникациях. Увеличение объема атомизатора приводит к расплыванию ртутного пика, что увеличивает время интегрирования и соответственно предел обнаружения.

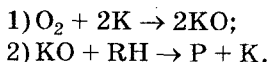
Применение катализатора позволяет ускорить процесс диссоциации с минимальными усилиями и при использовании сравнительно простой конструкции. Наиболее удобными и эффективными реакциями, ускоряющими диссоциацию соединений, являются гетерогенные каталитические реакции на нагретой поверхности металла или окисла.

5.2.2.2.

ПРОЦЕССЫ КАТАЛИЗА И ВЫБОР КАТАЛИЗАТОРА

Химические процессы протекают в присутствии твердых катализаторов при существенно более низких температурах, чем в их отсутствие. Катализатор облегчает самый трудный этап цепного процесса — зарождение цепей. Поверхность катализатора (металла или полупроводника) можно рассматривать как своеобразный полирадикал, а реакции с участием радикалов требуют меньшей энергии активации, чем реакции насыщенных молекул, вследствие чего температура протекания реакции снижается.

Одним из наиболее важных механизмов каталитического разрушения сложных молекул, определяющих в основном величину неселективного поглощения, является полное или частичное окисление молекул в результате протекания гетерокаталитических реакций окисления:



На первой стадии происходит диссоциативная хемосорбция кислорода на катализаторе К, а на второй — взаимодействие органического вещества RH с адсорбированным кислородом, приводящее к образованию продуктов

реакции Р и регенерации катализатора. Такой механизм называют механизмом попеременного восстановления-окисления поверхности катализатора.

Активность катализаторов при глубоком окислении углеводородов увеличивается с уменьшением энергии связи кислород-катализатор ($E_{\text{ок}}$). Поэтому на твердых металлических и оксидных катализаторах, характеризующихся небольшими значениями $E_{\text{ок}}$, многие органические вещества подвергаются глубокому окислению.

Для глубокого каталитического окисления органических соединений и углерода можно использовать катализаторы на основе металлов платиновой группы как наиболее активные и универсальные, однако они имеют высокую стоимость.

В известной систематике газовых гетерогенно-каталитических реакций с участием молекулярного кислорода, кроме платины и палладия, только никель и его оксид отнесены к оптимальным катализаторам полного окисления различных веществ.

Часто в качестве оценки меры активности катализаторов используют температуру достижения 80% превращения T_r исходного вещества. Отметим, что применение оксидного никелевого катализатора вместо относительно дорогостоящих платины и палладия приводит к относительно небольшому (50–100°C) увеличению значений T_r , что означает примерно одинаковую эффективность этих катализаторов. Поэтому в двухступенчатом атомизаторе используются только оксидные никелевые и хромовые катализаторы.

5.3. ПРОЦЕССЫ АТОМИЗАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРОБЫ В ГРАФИТОВОМ АТОМИЗАТОРЕ

Наиболее часто способ атомно-абсорбционной электро-термической атомизации реализуют с графитовыми печами разнообразной конструкции. Жидкую пробу (раствор или суспензию) вносят в графитовую печь через отверстие в верхней боковой части трубки с помощью микродозатора

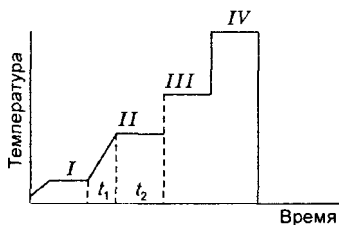


Рис. 5.8
Пример обычной температурно-временной программы нагрева для цикла электротермической атомизации.

Стадии:

I — сушка, *II* — пиролиз, *III* — атомизация, *IV* — очистка. Время набора температуры — t_1 , время поддержания температуры — t_2 .

(ручной или автоматический ввод), затем печь нагревают в соответствии с заданной температурно-временной программой. Программа нагрева обычно включает стадии сушки, пиролиза, атомизации и очистки (рис. 5.8).

Температурно-временная программа нагрева должна обеспечивать решение следующих задач:

- проведение управляемого термического разложения пробы;
- удаление максимального количества мешающих компонентов;
- эффективное доведение определяемого элемента до атомарного состояния;
- подготовку графитовой печи к следующему циклу атомизации.

Температурно-временные программы задают необходимые скорости набора температуры, значения температуры термообработки, длительности температурной выдержки, регулирование скорости подачи и вида защитного или активного газа на всех стадиях процесса. Количество стадий программы и их характеристики выбираются аналитиком на этапе разработки методики анализа. Это зависит от матричного состава конкретного вида проб и термохимических свойств определяемого элемента. Выбор оптимальной программы нагрева обеспечивает лучшие чувствительность, воспроизводимость и правильность результатов анализа при максимальном снижении влияния сопутствующих компонентов.

В конечном итоге использование тщательно разработанной температурно-временной программы нагрева позволяет определять низкие содержания элементов-примесей в сложных матрицах.

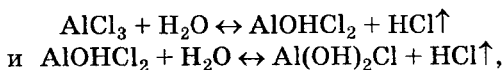
5.3.1. СТАДИЯ СУШКИ

На этой стадии цикла атомизации должно происходить полное удаление растворителя (высушивание пробы). Температура и длительность данной стадии для отдельных видов проб зависят от природы растворителя и объема образца. Удаление растворителя осуществляется за счет термических процессов испарения и кипения.

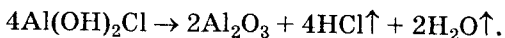
Температурно-временная программа для испарения образцов, содержащих два или более компонентов растворителя (например, сильно кислые водные растворы или смешанные органические растворители), должна учитывать различие их температур кипения. В этом случае стадия сушки проводится в несколько последовательных шагов в соответствии с повышением температуры кипения растворителей. Во время выполнения этой стадии скорость продувки внутреннего объема печи не должна быть очень большой (не более 0,3–0,35 л/мин), поскольку при больших скоростях может наблюдаться срыв вскипающей капли потоком газа и связанное с ним неконтролируемое уменьшение аналитического сигнала.

Зачастую при проведении высушивания образца протекают процессы гидролиза — обменных реакций веществ с водой, когда один или оба ее иона (H^+ и OH^-) связываются ионами растворенного вещества с образованием малодиссоциирующего или малорастворимого продукта. Степень гидролиза зависит от химической природы составляющих данную соль ионов и сильно увеличивается при разбавлении раствора и/или его нагревании (термогидролиз).

Наиболее типичным случаем в атомно-абсорбционном анализе для возможности протекания гидролиза является наличие в соли многовалентного катиона, образующего слабое основание, и одновалентного аниона сильной кислоты. При гидролизе такого вещества образуются основные соли, например:



которые в дальнейшем (при температурной обработке) разлагаются до оксидов:



Процессы гидролиза помогают удалению галогенидов, очень часто входящих в матрицу пробы, вносящих наиболее сильные матричные помехи и способствующих низкотемпературной потере определяемых элементов.

После окончания стадии сушки определяемый элемент, в зависимости от его индивидуальных свойств и состава матрицы пробы, может находиться на поверхности атомизатора в виде индивидуальных соединений и/или, чаще всего, входить в структуру матрицы пробы (обычно это соль) в виде разбавленного конденсированного раствора.

Правильно выбранный режим стадии сушки имеет очень важное значение для получения максимального и воспроизводимого аналитического сигнала.

5.3.2. СТАДИЯ ПИРОЛИЗА

На этой стадии цикла атомизации должно происходить эффективное разложение (частичное или полное) кислотных, солевых и органических составляющих матрицы пробы и максимально полное удаление этих компонентов из пространства печи без потери (или с минимальными потерями) определяемого элемента. С этой целью электротермический атомизатор нагревают до температуры 200–1800°C (зависит от определяемого элемента и матричного состава пробы).

Пиролиз — очень важная стадия температурно-временной программы, так как во многом определяет чувствительность, правильность результатов анализа и степень устранения матричных, прежде всего термохимических и неселективных, помех на последующей стадии атомизации. При реализации данной стадии для каждого вида проб программируется скорость набора температуры, предельное значение температуры стадии, время выдержки данной температуры, а также предусматривается состав

добавляемого химического модификатора, защитной или активной атмосферы.

Для простых безматричных образцов (например, при анализе питьевой воды) требуется минимальная стадия пиролиза, или она может полностью отсутствовать в температурно-временной программе. Однако для сложных матриц необходим тщательный выбор температурно-временной программы. Как и для стадии сушки, электротермический атолизатор может программироваться на несколько шагов с разными температурами и временами выдержки в зависимости от сложности образца. Скорость продувки газа через атолизатор на данной стадии обычно выбирается высокой с целью максимального удаления газообразных продуктов реакций.

На рассматриваемой стадии протекают разнообразные термохимические реакции гидролиза (с участием кристаллизационной воды), разложения, обмена, восстановления, окисления, взаимодействия с образованием новых соединений и др. в полном соответствии с температурой, а также качественным и количественным химическим составом термодинамической системы, включающей пробу (матрица, определяемые и сопутствующие элементы), вводимые химические модификаторы, материал поверхности атолизатора и его атмосфера. Необходимо подчеркнуть, что в данных термохимических процессах одновременно могут участвовать все перечисленные выше компоненты сложной термодинамической системы.

На рис. 5.9 показано полученное методом термодинамического моделирования расчетное поведение селена (при отсутствии матрицы) на поверхности электротермического атолизатора в атмосфере аргона.

В расчетах предполагалось, что селен первоначально находится в виде конденсированного оксида SeO_2^c (c — condensed), который может контактировать или не контактировать с углеродом графитового атолизатора. Согласно результатам расчетов при отсутствии контакта с углеродом (левая часть рис. 5.9) селен первоначально присутствует в термодинамической системе атолизатора в виде конденсированного оксида SeO_2 , но уже выше 250°C должны

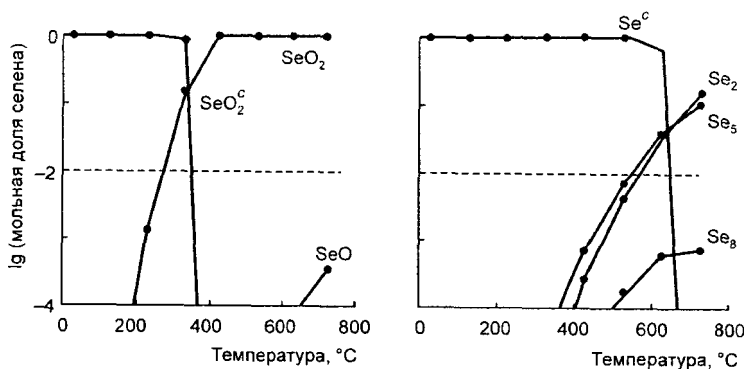


Рис. 5.9

Мольная доля селена в виде различных соединений в зависимости от температуры стадии пиролиза при контактировании (слева) и отсутствии контакта (справа) с углеродом атомизатора. Пунктиром указан уровень 1% потери селена в газовую фазу

наблюдаться значимые потери (более 1%) селена в газовую фазу в виде SeO_2 . При наличии контакта с углеродом атомизатора (правая часть рис. 5.9) должно происходить низкотемпературное восстановление SeO_2 до Se^c . Однако элементарный селен не обладает высокой термической устойчивостью и при температурах выше 500°C прогнозируются значимые потери селена в газовую фазу в виде Se_5 и Se_2 .

В зависимости от кинетики протекания указанных процессов может преобладать один из указанных механизмов потери селена на стадии пиролиза, но во всех случаях температура для селена должна быть низкой. Действительно, по экспериментальным данным различных производителей приборов для чистых растворов селена в графитовой печи установлены значения температуры стадии пиролиза в диапазоне 200–400°C.

Подобным образом можно установить термохимическое поведение на стадии пиролиза для большинства элементов Периодической таблицы. Например, теллур (рис. 5.10) при отсутствии контакта с углеродом (левая часть рисунка) должен устойчиво присутствовать в термодинамической системе атомизатора в виде конденсированного оксида TeO_2 до 650°C.

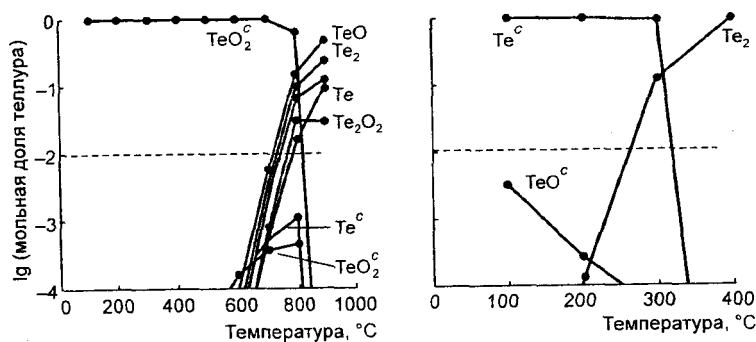


Рис. 5.10

Мольная доля теллура в виде различных соединений в зависимости от температуры стадии пиролиза при контактировании (слева) и отсутствии контакта (справа) с углеродом атомизатора. Пунктиром указан уровень 1% потери теллура в газовую фазу

При большей температуре возможны потери (более 1%) теллура в газовую фазу атомизатора в виде различных оксидов теллура и димера Te_2 . При наличии контакта с углеродом атомизатора (правая часть рисунка) должно происходить низкотемпературное восстановление TeO_2^c до Te^c . Однако элементарный теллур обладает меньшей термической устойчивостью, чем Se^c , и при температурах выше 300°C прогнозируются значимые потери теллура в газовую фазу в виде Te_2 . Вновь, в зависимости от кинетики протекания указанных процессов, может преобладать один из указанных механизмов потери теллура на стадии пиролиза, но во всех случаях температура его стадии пиролиза должна быть низкой. Согласно экспериментальным данным различных производителей атомно-абсорбционных приборов для чистых растворов теллура в графитовой печи установлены значения температуры стадии пиролиза в диапазоне 400–600°C.

Теперь рассмотрим пример для труднолетучего элемента — хрома (см. рис. 5.11).

При отсутствии контакта с углеродным слоем атомизатора конденсированный оксид хрома должен быть устойчив до 1600°C (левый рисунок). При большей температуре возможны потери (более 1%) хрома в газовую фазу

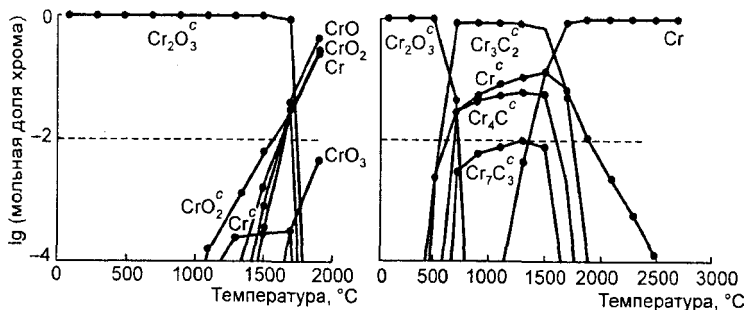


Рис. 5.11

Мольная доля хрома в виде различных соединений в зависимости от температуры стадии пиролиза при контактировании (слева) и отсутствии контакта (справа) с углеродом атомизатора. Пунктиром указан уровень 1% потери хрома в газовую фазу

атомизатора в виде различных оксидов хрома и атомарного хрома. В случае взаимодействия с углеродом атомизатора прогнозируется раннее образование конденсированных карбидов хрома (правый рисунок), среди которых должен превалировать Cr_3C_2^c . При температурах выше 1300°C прогнозируются значимые потери хрома в газовую фазу в виде атомарного Cr. Таким образом, расчетная температура стадии пиролиза по оценке должна составлять не более 1300°C . Согласно экспериментальным данным разных производителей приборов для чистых растворов хрома в графитовой печи установлены значения температуры стадии пиролиза в диапазоне $1100\text{--}1350^\circ\text{C}$.

Таким образом, в результате протекания множества термохимических реакций в сложной термодинамической системе определяемый элемент после проведения стадии пиролиза, в зависимости от собственных термохимических свойств, а также состава и свойств остальных компонентов термодинамической системы, может находиться на поверхности атомизатора в виде индивидуального соединения (металл, оксид, интерметаллид, соль, карбид, оксикарбид и др.) и/или входить в структуру остатка матрицы пробы (разбавленный твердый раствор оксидного, металлического, карбидного, солевого или другого типа).

Такие легколетучие элементы, как Ag, As, Bi, Cd, Hg, In, Pb, Se, Te, Tl и Zn, имеют очень низкие температуры

стадии пиролиза, не позволяющие при определении данных элементов эффективно отогнать матричные компоненты. Подобная ситуация наблюдается и для определяемых элементов, связанных в пробе после стадии высушивания в легколетучие соединения, например галогениды, оксигалогениды, металлоорганические соединения. Для органических матриц без использования химической модификации температура стадии пиролиза обычно составляет 400–800°C. Низкие температуры стадии пиролиза, как правило, приводят к сильному проявлению матричных эффектов.

Обычно изготовителями прибора даются рекомендации по температурам стадии пиролиза; эти температуры получены для чистых водных растворов определяемого элемента. Их можно использовать как ориентир в случае разработки методики анализа для конкретного вида проб со сложной матрицей.

Для изменения термостабильности определяемых элементов и/или матрицы, лучшего разделения селективного и неселективного сигналов поглощения в электротермической атомизации широко используется прием химической модификации, заключающийся в изменении химического состава термодинамической системы атомизатора на стадиях пиролиза и атомизации. При этом возможно введение добавок к пробе, изменение химического состава поверхности атомизатора (покрытие тугоплавкими или благородными металлами, карбидами, смесями благородных металлов и карбидообразующих элементов) (см. п. 5.4). На стадии пиролиза также можно вводить не только защитный газ, но и химически активные газы, например окислительный — воздух, восстановительный — водород, галогенсодержащие газы. Это способствует протеканию определенных термохимических реакций для термостабилизации определяемых элементов, перевода матричных компонентов в газообразное состояние и выходу их из печи при более низких температурах стадии пиролиза.

В идеале стадия пиролиза должна удалять все компоненты матрицы образца и оставлять в электротермическом

атомизаторе только определяемый элемент. Тогда на стадии атомизации должен бы наблюдаться только один пик селективного атомного поглощения определяемого элемента. Однако большинство реальных проб содержит матричные компоненты, которые имеют летучесть, близкую к летучести определяемого элемента. Если данная стадия методически проработана плохо, это ведет к сильным неселективным помехам на последующей стадии атомизации, в результате появляется неселективное поглощение, с которым могут не справиться методы его коррекции (см. главу 2).

5.3.3. СТАДИЯ АТОМИЗАЦИИ

На данной стадии за счет высокотемпературного нагрева происходят перевод определяемого элемента или его соединения из конденсированного состояния остатка пробы (после стадии пиролиза) в газовую фазу (первая фаза) и термическая или термохимическая атомизация элемента (вторая фаза). При этом создается облако свободных нейтральных атомов измеряемого элемента в ограниченном объеме атомизатора. Атомизация определяет чувствительность анализа и поэтому должна реализоваться при наиболее быстром подъеме температуры для получения максимальной концентрации атомного пара и, следовательно, лучшего значения аналитического сигнала. При полном испарении и атомизации соединений определяемых элементов механизм атомизации не влияет существенным образом на правильность и воспроизводимость аналитических определений. Температура рассматриваемой стадии различна для разных элементов и может меняться также в зависимости от матрицы образца и материала атомизатора (обычный графит, пиролитический графит, металлы, покрытия).

После стадии пиролиза определяемый элемент может находиться на поверхности атомизатора, как уже говорилось выше, в виде индивидуального соединения и/или входить в кристаллическую решетку остатка матрицы пробы. Для осуществления атомизации необходимо существ-

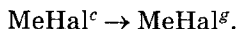
венно повысить температуру поверхности атомизатора, чтобы первоначально перевести определяемый элемент или его соединение в газовую фазу. Тогда механизм процесса поступления определяемого элемента в газовую фазу определяется температурой поверхности атомизатора, свойствами того вещества, в виде которого данный элемент присутствует после стадии пиролиза, а также качественным и количественным составом окружающей термодинамической системы: остатками матрицы пробы после пиролиза, материалом поверхности атомизатора, составом газовой фазы. Например, в защитной атмосфере аргона и при отсутствии остатков матрицы для оксидного состояния определяемого элемента после стадии пиролиза возможно:

- испарение конденсированного оксида с нагретой поверхности атомизатора в газовую фазу (g — gaseous; c — condensed) $MeO^c \rightarrow MeO^g$;
- диссоциация конденсированного оксида на нагретой поверхности до элементарного металла с последующим его испарением в газовую фазу в атомарном виде: $MeO^c \rightarrow Me^c + 0,5O_2^g \rightarrow Me^g$;
- восстановление конденсированного оксида углеродом атомизатора до элементарного металла с последующим его испарением в газовую фазу в атомарном виде: $MeO^c + C^c \rightarrow Me^c + CO^g \rightarrow Me^g$;
- образование термоустойчивых карбидов $MeO^c + nC^c \rightarrow MeC_n^c + 0,5O_2^c$;
- др. термохимические процессы.

Вероятность протекания того или иного из вышеуказанных процессов обуславливается термодинамическими свойствами конденсированного оксида определяемого элемента и кинетикой возможных реакций.

При наличии к моменту начала атомизации остатков матрицы и/или активной атмосферы механизм поступления определяемого элемента в газовую фазу атомизатора может существенно измениться, так как в термохимических процессах на поверхности атомизатора будут одновременно вновь участвовать перечисленные выше компоненты сложной термодинамической системы. Наличие

галогенидов (Hal) в остатке пробы после пиролиза обычно приводит к раннему (низкотемпературному) поступлению определяемых элементов в газовую фазу и их потере:



Присутствие труднолетучей матрицы пробы (фосфаты, сульфаты и др.), в структуру которой может внедриться определяемый элемент, образуя разбавленный конденсированный раствор, обычно задерживает появление соединений изучаемого элемента в газовой фазе атомизатора, что может привести к снижению эффективности атомизации и ухудшению чувствительности его определения. Многие элементы образуют стабильные карбиды в присутствии углерода при высоких температурах. Образование карбидов препятствует поступлению элементов в газовую фазу атомизатора и затрудняет их атомизацию. Такие элементы проявляют высокий «эффект памяти», который реализуется в значительном остаточном сигнале при повторной атомизации без добавления образца. Следовательно, пары пробы на стадии атомизации могут представлять собой достаточно сложную смесь химических соединений (зачастую термостойких) и свободных атомов. Причем состав пара в аналитической зоне атомизатора непрерывно меняется по мере повышения температуры атомизатора. Сам определяемый элемент в результате протекания первой фазы стадии может поступать в газовую фазу в виде молекулярных соединений и/или уже в виде атомов.

Во время второй фазы должна непосредственно происходить атомизация элемента. Ее эффективность будет определяться температурой газовой фазы, свойствами того индивидуального вещества, в виде которого данный элемент перешел в газовую фазу, качественным и количественным составом окружающей термодинамической системы, то есть окружающей газовой фазы. Она включает следующие наиболее значимые компоненты:

- основу защитной атмосферы (обычно это аргон);
- примеси кислорода и воды, обычно присутствующие в защитном газе;

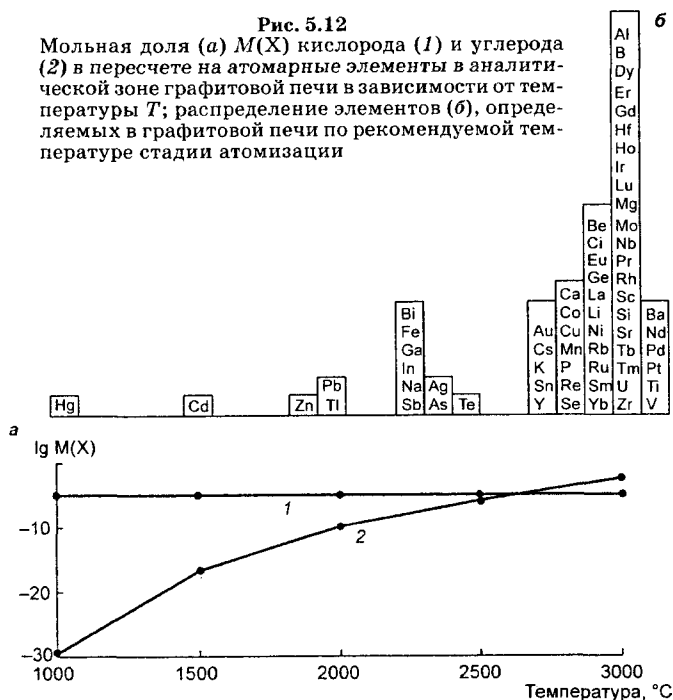
- пары углерода, создаваемые испарением материала графитового атомизатора;
- газообразные составляющие остатка матрицы пробы после пиролиза.

На рис. 5.12б сопоставлены молярные доли $M(X)$ кислорода и углерода (в пересчете на атомарные элементы) в аналитической зоне графитовой печи в зависимости от температуры нагрева.

Уровень содержания кислорода во всем диапазоне температур нагрева постоянен, так как задается примесным содержанием кислорода и воды в аргоне. Молярная доля паров углерода зависит от температуры и определяется равновесным давлением насыщенных паров над нагретым графитом. Из данного рисунка видно, что молярная доля углерода в графитовой печи при температурах менее 2500 К должна быть много меньше, чем молярная доля кислорода.

Рис. 5.12

Молярная доля (а) $M(X)$ кислорода (1) и углерода (2) в пересчете на атомарные элементы в аналитической зоне графитовой печи в зависимости от температуры T ; распределение элементов (б), определяемых в графитовой печи по рекомендуемой температуре стадии атомизации



Поскольку многие определяемые элементы на первой фазе стадии атомизации поступают в газовую фазу в виде различных оксидов, то соотношение кривых рис. 5.12б фактически определяет температурную границу восстановительных условий атомизации.

Действительно, если сопоставить элементы, определяемые в графитовой печи по рекомендуемым температурам стадии атомизации (см. рис. 5.12а), то хорошо видно, что большинство элементов (~80%) атомизируются именно при температурах выше 2500 К, когда в аргоне графитовой печи $M(C) \gg M(O)$. Однако ряд элементов (Hg, Cd, Zn, Pb, Tl) можно определять при значительно меньших температурах атомизации, когда $M(O) \gg M(C)$. Кроме того, существует группа элементов (Bi, Fe, Ga, In, Na, Sb, Ag, As, Te), которая по рекомендуемым температурным условиям атомизации попадает в промежуточную область, где $M(O) \approx M(C)$. Разделение определяемых элементов по вышеуказанным группам обусловлено именно индивидуальным поведением этих элементов в температурных услови-

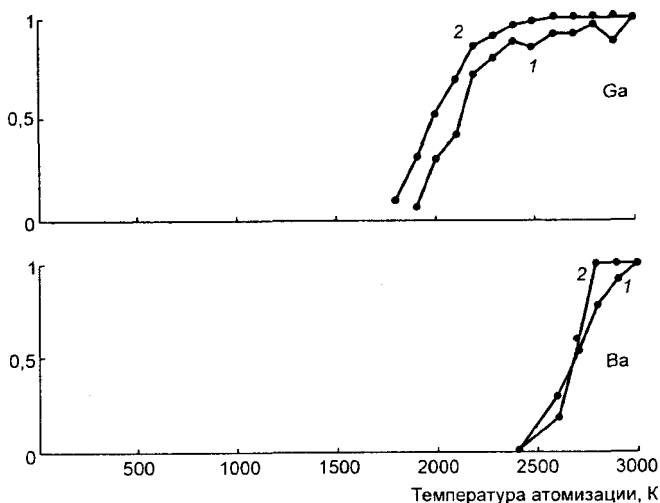


Рис. 5.13
Зависимость эффективности атомизации $\beta(\text{Me})$ галлия и бария от температуры стадии атомизации:

1 — эксперимент; 2 — расчет.

ях термодинамической системы газовой фазы графитовой печи на стадии атомизации. Проведенный с помощью термодинамического моделирования расчет температурной зависимости эффективности атомизации элементов, попадающих в газовую фазу графитовой печи в виде атомов, подтверждает вышеизложенное (рис. 5.13): расчетный ход зависимости эффективности атомизации элементов от температуры очень близок к экспериментальному.

Температура газовой фазы атомизатора обычно несколько отстает от температуры поверхности атомизатора при нагреве, а время пребывания паров определяемого элемента в аналитической зоне печи из-за процессов диффузии и конвекции мало. Поэтому для обеспечения эффективной атомизации элементов необходимо, чтобы соединение определяемого элемента находилось в контакте с поверхностью атомизатора как можно дольше. Накопление нелетучих соединений на стенках атомизатора может привести к ухудшению теплового и химического контакта определяемого элемента с поверхностью атомизатора, что обуславливает обычно снижение чувствительности определений.

Исходя из изложенного также ясно, что, поскольку не достигается полной эффективности атомизации, различия в летучести и термической устойчивости соединений определяемого элемента в пробах и градуировочных растворах могут привести к существенным погрешностям анализа. Температурно-временное смещение сигнала атомного поглощения при изменении условий атомизации свидетельствует о различии процессов образования атомов.

Температуры атомизации, обычно используемые на стадии атомизации в электротермических атомизаторах (2000–3000°C), близки к температурам пламен ацетилен-воздух и ацетилен-динитрооксид, наиболее часто применяемым в атомно-абсорбционном анализе. Как указано в п. 4.4, для многих элементов в этих пламенах наблюдаются существенные ионизационные помехи, которые необходимо учитывать и устранять. В электротермических атомизаторах типа графитовой печи ионизационные помехи несколько меньше. Это связано прежде всего

с образованием свободных электронов, возникающих как при диссоциации легкоионизируемых примесей, так и из-за термоэлектронной эмиссии с поверхности графита. Отметим, однако, что высокая концентрация электронов в атомизаторе, обусловленная влиянием термоэлектронной эмиссии, присутствует только вблизи стенок атомизатора.

Как и для пиролиза, изготовители атомно-абсорбционных приборов с электротермической атомизацией рекомендуют температуры атомизации, установленные для чистых водных растворов. В зависимости от матрицы эта температура может варьироваться в диапазоне $\pm 200^\circ\text{C}$ и выше.

Оптимальная температура стадии атомизации для элементов в водной матрице или в матрице минеральных кислот должна быть минимальной температурой, дающей максимальный сигнал атомного поглощения. При меньшей температуре происходит неполная атомизация определяемого элемента, что ведет к ухудшению пределов обнаружения. При большей температуре улучшения пределов обнаружения не происходит, так как скорость потерь атомных паров из атомизатора также увеличивается с ростом температуры. Потери атомных паров происходят из-за диффузии, конвекции и расширения газа в атомизаторе, а коэффициент диффузии атомов и степень расширения газа увеличивается с температурой. В результате имеется температура, выше которой повышение скорости атомизации определяемого элемента с температурой уже не преобладает над повышением скорости его ухода из аналитической зоны. При использовании более высоких температур атомизации достаточно интенсивно идет разрушение материала электротермического атомизатора и резко сокращается срок его жизни. Кроме того, уменьшается величина аналитического сигнала за счет увеличения коэффициента диффузии и уменьшения времени удержания атомов в атомизаторе. Величина сигнала поглощения зависит от скорости нагрева. Легколетучие элементы (например, кадмий) достигают максимума сигнала поглощения при скорости нагрева $\sim 1000^\circ\text{C}/\text{с}$, в то время

как для средне- и труднолетучих элементов необходима скорость нагрева выше $2000^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Обычно для менее летучих элементов наиболее значительное улучшение чувствительности наблюдается при максимальной скорости подъема температуры данного электротермического атомизатора. Рекомендуются на стадии атомизации в общем случае использовать скорость подъема температуры выше $2000^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Многие современные спектрометры имеют скорость разогрева $6000\text{--}8000^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Быстрый разогрев атомизатора на стадии атомизации дает возможность определяемому элементу испаряться так быстро, что все его атомы участвуют в образовании аналитического сигнала, который формируется и достигает своей максимальной величины по амплитуде до начала процесса удаления атомов из аналитической зоны атомизатора в результате конвекции и диффузии. Например, в импульсном вольфрамовом спиральном атомизаторе скорость нагрева достигает $20\,000^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

На стадии атомизации желательно, чтобы атомные пары определяемого элемента максимально долго находились в аналитической зоне (длительное время пребывания), где происходит измерение, то есть в газовой фазе печи, просвечиваемой селективным источником света. Поэтому применяют минимальный поток защитного газа или вообще останавливают внутренний поток газа (так называемый режим газ-стоп). В этом случае достигается максимальный сигнал атомного поглощения. Без остановки потока защитного газа аналитический сигнал слабее в 3–6 раз.

Вместо инертного газа можно вводить альтернативный или химически активный газ. Для трудноатомизируемых элементов в некоторых методиках анализа на стадии атомизации используют сильный восстановитель — водород, способствующий повышению эффективности атомизации элемента. Для карбидообразующих элементов типа Si, V, Mo температура и время стадии атомизации являются очень важными параметрами для минимизации эффекта памяти. Замена графита на тантал резко повышает чувствительность определения карбидообразующих элементов.

Если определяемый элемент не полностью испаряется и удаляется на стадии атомизации и последующей стадии

очистки, то, в результате, возможно увеличение сигнала этого элемента при последующих циклах атомизации. Проблемы эффекта памяти решают либо повышением температуры, либо времени, либо обоих параметров одновременно.

При использовании платформы Львова скорость нагрева при атомизации должна быть максимальной, а температура — превышать температуру атомизации в отсутствии платформы. Это необходимо для эффективной диссоциации соединений, испарившихся с платформы. Большая скорость нагрева обеспечивает минимальные матричные влияния и максимальную амплитуду сигнала поглощения.

Регистрация аналитического сигнала начинается на шаге подъема температуры атомизации и продолжается до завершения этой стадии. В приборах с зеемановской коррекцией неселективного ослабления с модуляцией магнитного поля (см. пп. 2.3.2.) включение электромагнита автоматически связано с началом команды считывания сигнала.

5.3.4. ОЧИСТКА ПЕЧИ (ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОТЖИГ)

На этой стадии температурно-временной программы печь выдерживают при температуре атомизации или, если эта температура недостаточна для полного удаления матрицы или устранения эффекта памяти, при более высокой температуре (не менее 2700°C для графитового и 2800°C для вольфрамового атомизаторов) в течение нескольких секунд при продувке печи аргоном. При этом происходит очистка печи от нелетучих остатков проанализированной пробы, чтобы избежать загрязнения вводимых при последующих измерениях проб. Если после проведения цикла температурно-временной программы матрица полностью не удаляется с поверхности электротермического атомизатора, то после нескольких циклов атомизации происходит накопление остатков матрицы, которые могут влиять на правильность анализа. Большая масса остатка может в некоторой степени перекрывать пучок света и, главное, препятствовать контакту дозируемых образцов с поверх-

ностью атомизатора, что может изменить механизм пиролиза и атомизации определяемого элемента. Поэтому здесь необходима максимально высокая температура и максимальный внутренний поток защитного газа, чтобы удалить все загрязнения из графитовой печи.

5.4. МОДИФИКАТОРЫ И МЕХАНИЗМЫ ИХ ДЕЙСТВИЯ

При полном испарении и атомизации соединений определяемого элемента механизм атомизации не влияет существенно образом на правильность и воспроизводимость аналитического измерения. Однако при анализе реальных проб существенное изменение энергий активации сухих остатков растворов, образование карбидов и летучих соединений элементов и ряд других процессов могут привести к возникновению упомянутых выше матричных эффектов. Как правило, величина матричных эффектов зависит от состава пробы и концентрации различных веществ в ней. Для их уменьшения и устранения используют два приема (зачастую совместно).

Проба, помещенная в печь, до стадии атомизации нагревается до температуры 400–1500°C — осуществляется пиролиз пробы, при этом матрица частично или полностью разрушается, что существенно уменьшает матричные эффекты. Однако многие сравнительно летучие элементы, такие как Cd, Pb, Zn, Bi, Tl и ряд других, и элементы, образующие летучие соединения — металлоорганические или галогениды, — могут частично или полностью испаряться в процессе пиролиза.

Уменьшение же температуры пиролиза приводит к появлению матричных эффектов. Чтобы удержать эти элементы на поверхности печи, желательно увеличить их энергии активации. Этого можно добиться с помощью соединений, называемых модификаторами, вводимых в атомизатор перед или вместе с пробой. Некоторые из них позволяют добиться и более эффективного разрушения матрицы пробы. В настоящее время в качестве модификаторов применяется множество соединений, но наиболее

эффективными из них являются две сравнительно небольшие группы. Первая из них (и основная) — каталитические модификаторы — соединения Pd, Pt, Ni и относительно редко используемые соединения Rh, Ru, Os, Ir. Вторая — элементы, образующие высокотемпературные оксиды: Mg, Ca, La и др. Применение модификаторов первой группы приводит к образованию интерметаллических соединений, что увеличивает энергию активации определяемых элементов. В этом случае необходимо на 300–400°C повысить температуру атомизации пробы, в противном случае аналитический сигнал можно не зарегистрировать вовсе.

Если в состав пробы входит большое количество органических соединений, то модификаторы первой группы работают и как катализаторы, переводящие матрицу пробы в оксиды (при достаточном количестве кислорода — в ряде случаев для глубокого окисления пробы во время пиролиза для внутренней продувки печи вместо аргона используют воздух или кислород). При этом из печи выводятся элементы, образующие газообразные оксиды, — C, H, S.

Модификаторы второй группы фактически образуют тугоплавкие керамики, запекающие элементы пробы на поверхности печи. Следовательно, и в этом случае увеличивается энергия активации для определяемого элемента и появляется возможность увеличением температуры пиролиза устранить матричные эффекты.

В последнее время в качестве модификаторов стали применяться карбиды тугоплавких элементов ZrC, TaC, WC, позволяющие получить комбинированный эффект, а именно: не только уменьшить матричные влияния, но и существенно увеличить ресурс графитового атомизатора. Указанные модификаторы называют постоянными, поскольку они сохраняют свои свойства, пока печь не выйдет из строя. Однако по своей эффективности они уступают восстановленному палладию.

При анализе ряда объектов как модификаторы используются органические соединения — прежде всего аскорбиновая кислота, соли ЭДТА и лимонная кислота. Основная их функция — уменьшение концентрации свободно-

го кислорода во время атомизации, что позволяет увеличить чувствительность определения элементов, образующих очень прочные оксиды.

Еще раз подчеркнем, что палладий является наиболее универсальным и эффективным (за редким исключением) модификатором.

Модификаторы обладают еще одним полезным свойством — они могут в какой-то степени выполнять функцию платформы Львова. В этом случае задерживается переход в газовую фазу определяемого элемента до достижения температурной стабильности за счет конечной скорости термохимических реакций разложения интерметаллидов на поверхности печи. Примеры использования модификаторов представлены в главе 7.

В заключение раздела отметим, что в принципе возможно получить правильный результат и при наличии матричных эффектов. Для их корректного учета можно использовать специально разработанные стандарты, состав которых идентичен составу пробы; в ряде случаев — метод добавок. Однако подобные подходы работают только при достаточно стабильном составе пробы, например их можно применять в технологическом контроле каких-либо изделий. Если же состав пробы сильно меняется, то использование стандартов и метода добавок фактически неприемлемо — ошибка может достигать очень больших величин. Подчеркнем, что современная атомно-абсорбционная аналитическая аппаратура и методики позволяют в большинстве случаев устранить матричные эффекты. Только при их отсутствии можно быть уверенным в правильности анализа.

5.5. ОБРАБОТКА АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ

До сих пор среди аналитиков распространены два подхода к измерению аналитического сигнала при электротермической атомизации в условиях, когда невозможно получить стационарную концентрацию определяемых атомов в атомизаторе. Первый (традиционный) подход

связан с измерением величины пика аналитического сигнала, то есть измеряется максимум аналитического сигнала за время атомизации, второй — с измерением площади пика S_{int} :

$$S_{\text{int}} = \int_0^{\tau} S_a(t) dt, \quad (5.3)$$

где τ — время интегрирования, S_a — мгновенный аналитический сигнал (см. выражение (2.4)).

Для измерения по величине пика аналитического сигнала необходимо, чтобы: 1) все атомы некоторое время находились в зоне, через которую проходит резонансное излучение или 2) временные зависимости для стандартных растворов и проб были совершенно одинаковы. Первое условие может быть реализовано только для относительно длинной графитовой кюветы без дозирочного отверстия, а второе, по-видимому, невыполнимо. Поэтому использование в качестве аналитического сигнала величины пика может привести к существенной и неконтролируемой ошибке, которая отсутствует у варианта, связанного с измерением площади S_{int} . Остается, правда, открытым вопрос об отношении сигнал/шум (S/N) для обоих вариантов регистрации аналитического сигнала. Действительно, регистрация по максимуму пика, проигрывающая интегральной в воспроизводимости и правильности, может дать выигрыш в отношении S/N и, тем самым, в пределе обнаружения.

Рассмотрим самый благоприятный для регистрации максимума случай, когда в момент начала атомизации концентрация атомов в кювете мгновенно достигает максимального значения C_0 , а затем убывает по экспоненте с постоянной времени τ_a , и сравним отношение S/N для случая интегральной регистрации аналитического сигнала и при регистрации по максимуму. Будем считать, что основной вклад в шум дает дробовая составляющая. Для уровня шума ΔS_a мгновенного сигнала $S_a(t)$, определенно соотношением (2.4), можно получить следующее соотношение, связывающее его величину с интенсивностью падающего излучения:

$$\Delta S_a = \frac{1}{\sqrt{I_0}}, \quad (5.4)$$

здесь полагалось, что в отсутствие поглощающих атомов $I_a \approx I_r = I_0$.

Пусть t_1 — время измерения «нулевого» аналитического сигнала до и после пика атомизации, тогда для шума S_n сигнала S_{int} будет справедливо выражение:

$$S_n = \sqrt{\frac{\tau}{2t_1 I_0} (\tau + 2t_1)}. \quad (5.5)$$

Если $t_1 \gg \tau$, то выражение (5.5) упрощается:

$$S_n = \sqrt{\frac{\tau}{I_0}}. \quad (5.6)$$

В этом случае для S/N имеем

$$(S/N)_{int} = \frac{\int_0^\tau S_a(t) dt}{\sqrt{\frac{\tau}{I_0}}} = \frac{C_0 \tau_a (1 - \exp(-\tau/\tau_a))}{\sqrt{\frac{\tau}{I_0}}}. \quad (5.7)$$

Аналогично в случае регистрации пика можно получить следующее выражение для отношения S/N :

$$(S/N)_{max} = C_0 \sqrt{I_0 \tau_d}, \quad (5.8)$$

где τ_d — постоянная времени системы детектирования, причем $\tau_d \ll t_1$ и $\tau_d \ll \tau_a$. Сравнение отношения S/N для этих способов измерения конечного аналитического сигнала дает следующее выражение:

$$F = \frac{(S/N)_{int}}{(S/N)_{max}} = \frac{\tau_a (1 - \exp(-\tau/\tau_a))}{\sqrt{\tau_d \tau}}. \quad (5.9)$$

Зависимость $F = F(\tau)$ приведена на рис. 5.14.

Как видно из рисунка, интегрирование сигнала позволяет достичь приблизительно в 2 раза лучшего отношения сигнал/шум (при $\tau/\tau_a = 1-4$, при больших значениях отношение сигнал/шум ухудшается) по сравнению с регистра-

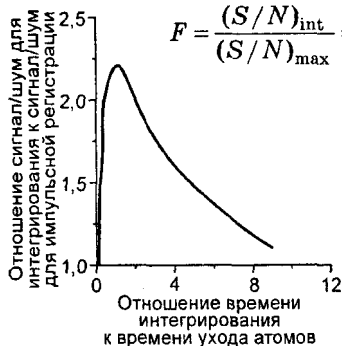


Рис. 5.14
Зависимость $F = F(\tau)$

цией пика. Отметим, что интегрировать сигнал при $\tau / \tau_a > 4$ не имеет смысла, поскольку в этом случае фактически все атомы уже покинули аналитическую зону. Следовательно, использование регистрации по максимуму пика аналитического сигнала не является оправданным. Подобный подход иногда используется в аналитической практике исключительно благодаря традициям и привычкам аналитиков.

5.6. КАК СТРОИТЬ ГРАДУИРОВОЧНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ

Построение градуировочной зависимости кажется простой задачей, однако эта простота обманчива. Большинство компьютерных процедур построения градуировочных зависимостей проводят прямую по методу наименьших квадратов вида: $A(n) = C \cdot n^p$, где p — величина, меньшая 1. Отличие p от 1 автоматически означает, что в области малых n полученные значения будут завышены, а в области больших — занижены. Кроме того, подобная градуировка неприменима на нелинейном участке зависимости $A = A(n)$.

Более правильный подход заключается в построении 2–3 точек на линейном участке зависимости (для концентраций, много превышающих предел обнаружения) с обязательным включением в градуировку точки (0,0), определении точки, начиная с которой наблюдается отклонение от линейности и аппроксимации нелинейного участка сплайном.

5.7. ДИНАМИЧЕСКИЙ ДИАПАЗОН, ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО РАСШИРЕНИЯ

Метод ААА с электротермической атомизацией обладает по сравнению, например, с методами ICP MS, ICP ES довольно существенным недостатком — сравнительно узким динамическим диапазоном. Минимально обнаруживаемая оптическая плотность D находится в диапазоне от $5 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ ($A = 0,8 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-3}$), которая для хоро-

шо сконструированных оптических систем определяется дробовыми шумами и, соответственно, интенсивностью источника излучения. Максимальная величина D определяется сразу несколькими факторами — наличием нерезонансного излучения, попадающего на фотокатод ФЭУ, присутствием сверхтонкой структуры в линиях излучения и поглощения, наличием лоренцовских крыльев линии излучения, неоднородностью радиального распределения атомов в атомизаторе. Максимум D , когда еще возможны аналитические измерения (если не прибегать к использованию специальных процедур, на которых остановимся ниже), как правило, находится в диапазоне 1,5–4 ($A = 0,6–1,6$). Следовательно, динамический диапазон измеряемых концентраций составляет всего $5 \cdot 10^2–10^4$. Заметим, что для методов ICP ES и ICP MS динамический диапазон составляет $10^5–10^7$, что, конечно, существенно облегчает и упрощает процедуру анализа.

Расширить динамический диапазон, в принципе, можно несколькими приемами.

1. Если использовать высокоинтенсивный источник широкополосного излучения и спектрометр высокого разрешения с аппаратной функцией пропускания более узкой, чем атомная линия поглощения, то, регистрируя поглощение на крыле линии, можно за счет уменьшения чувствительности увеличить верхнюю концентрационную границу динамического диапазона. Высокое разрешение, как правило, несовместимо с высокой светосилой, поэтому подобный подход ухудшает пределы обнаружения. Однако в последнее время в связи с появлением спектрометров высокого разрешения подобный подход становится все более привлекательным.

2. Аналогичных результатов можно достичь, применяя магнит с перестраиваемым магнитным полем, у которого в ходе измерений устанавливаются последовательно три значения магнитного поля. Первому и третьему соответствуют используемые в этом методе коррекции значения магнитной индукции 0 и 0,8 Тл. Второй — дополнительный — позволяет, как и в предыдущем варианте, поднять верхнюю границу динамического диапазона за счет

снижения чувствительности. В рассматриваемом варианте используются две градуировочные зависимости. Соответствующее увеличение динамического диапазона составляет приблизительно один порядок. Надо иметь в виду, что вариант с тремя значениями магнитного поля ухудшает отношение S/N и, соответственно, пределы обнаружения. Кроме того, страдает временная гомологичность аналитического и опорного сигналов (см. пп. 2.3.2).

3. Уменьшить предел обнаружения и, следовательно, расширить динамический диапазон в сторону малых концентраций можно с помощью многократного ввода пробы в печь с последующей ее сушкой. Фактически речь идет о накоплении пробы в атомизаторе. В этом случае вместо максимально возможного объема для однократного ввода (40–50 мкл) можно ввести значительно больший с пропорциональным снижением предела обнаружения и соответствующим расширением динамического диапазона. Ограничением объема в данном случае служат два фактора — увеличение времени анализа и появление матричных эффектов при накоплении сухого остатка в атомизаторе. Кроме того, надо иметь в виду, что подобное расширение динамического диапазона полезно только для проб с низким содержанием определяемого элемента. Для высоких содержаний подобная процедура бесполезна.

4. Еще один вариант расширения динамического диапазона — управление системой атомизации с помощью самого аналитического сигнала. В этом случае атомизатор по достижении некоторого заданного значения аналитического сигнала выключается и включается вновь, когда сигнал становится меньше этого уровня. При этом пик атомизации растягивается во времени, что позволяет детектировать элементы при их количествах в атомизаторе, значительно превышающих максимально возможные при обычных режимах атомизации. Ограничением в данном случае служит перегрев атомизатора, который возможен при длительностях атомизации более 10–15 с. С помощью такого подхода можно приблизительно на порядок увеличить верхнюю границу динамического диапазона. Из самого принципа этого варианта понятно, что последний

работоспособен только для высокоселективных методов анализа, прежде всего зеемановской спектроскопии.

5. Для ряда распространенных элементов — таких, например, как Са, Ва и Al, — можно использовать их резонансные ионные линии, которые находятся относительно недалеко от резонансных атомных линий. В этом случае, как правило, источник излучения должен работать в форсированном режиме для обеспечения достаточной интенсивности ионной линии. При температуре печи выше температуры атомизации T_a в атомизаторе находятся свободные атомы, которые частично ионизованы, причем степень ионизации определяется потенциалом ионизации атома E_i и температурой печи T . Тогда вероятность ионизации атомов A_i при температуре $T > T_a$ будет определяться следующим выражением:

$$A_i = A_0 \exp(-E_i/kT). \quad (5.10)$$

Отметим, что эффективная ионизация для упомянутых элементов начинается при температурах выше T_a . Из выражения (5.10) видно, что изменением температуры T можно менять чувствительность метода в широких пределах, не увеличивая, а даже снижая эффект памяти, то есть для каждой задаваемой температуры будет существовать своя градуировочная зависимость. Используя 2–3 значения температуры печи (и соответственно 2–3 градуировки), можно достичь динамического диапазона 10^4 – 10^5 . Воспроизводимость аналитического сигнала в этом случае будет в значительной степени зависеть от воспроизводимости температуры. Однако стабильность поддержания температуры печи во время атомизации для современных спектрометров достаточна для достижения воспроизводимости 8–12%, что приемлемо для решения многих аналитических задач. На рис. 5.15 для примера приведены зависимости аналитического сигнала для атомной ($\lambda = 442$ нм) и ионной ($\lambda = 395$ нм) линий кальция от температуры атомизации (анализатор МГА-915).

Как видно из рисунка, в то время как для атомной линии наблюдается обычная зависимость с плоской вершиной, для ионной зависимость имеет экспоненциальный

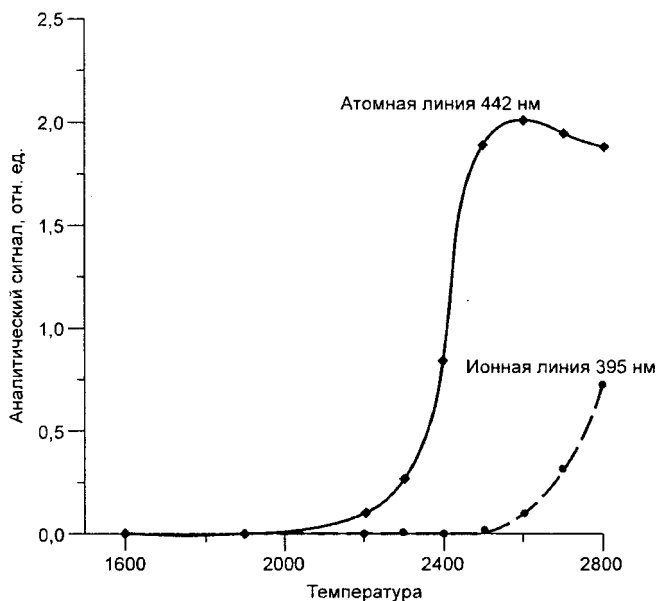


Рис. 5.15

Зависимости аналитического сигнала для атомной и ионной линий кальция от температуры атомизации

характер с очень быстрым ростом сигнала при температуре, превышающей 2600°C.

6. Один из самых эффективных способов расширения динамического диапазона — использование диодных лазеров. В этом случае динамический диапазон достигает 5 порядков за счет снижения пределов обнаружения. Верхняя граница динамического диапазона при этом не меняется.

7. Расширить динамический диапазон можно и с помощью чисто компьютерных процедур. Рассмотрим две из них. Первая, предложенная Б. В. Львовым, связана с процедурой восстановления концентрационного профиля для значений A , больших значения абсорбционности, соответствующей точке перегиба градуировочной зависимости. Вторая разработана для зеемановского метода коррекции неселективного поглощения, основанного на модуляции поляризации.

5.8. ЛИНЕАРИЗАЦИЯ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

В случае излучения, которое не поглощается определяемыми атомами, а также присутствия сверхтонкой структуры в линиях излучения и поглощения, при наличии лоренцовских крыльев линии излучения и неоднородности радиального распределения атомов в атомизаторе вместо выражения (1.10) следует использовать более сложное:

$$I_{tr} = \int I(\lambda) \exp\{-\iint [\sigma(\lambda, x, r)n(x, r) + \alpha(x, r)] dx dr\} d\lambda + \\ + \int I_{nr}(\lambda) \exp\{-\iint \alpha(x, r) dx dr\} d\lambda, \quad (5.11)$$

где $\sigma(\lambda, x, r)$ — сечение поглощения, x — продольная координата, r — безразмерная радиальная координата в атомизаторе, λ — длина волны, $n(x, r)$ — концентрация атомов в атомизаторе, $I_{nr}(\lambda)$ — часть резонансного излучения, которое не поглощается детектируемыми атомами, $\alpha(x, r)$ — коэффициент неселективного поглощения. Интенсивность падающего излучения в данном случае $I_0 = \int I(\lambda) d\lambda$. При использовании зеемановской коррекции неселективного поглощения для селективного I_a и неселективного I_r сигналов получим

$$I_a = \int I(\lambda) \exp\{-\iint [\sigma_a(\lambda, x, r)n(x, r) + \alpha(x, r)] dx dr\} + \\ + \int I_{nr}(\lambda) \exp\{-\iint \alpha(x, r) dx dr\} d\lambda = I_{a1} + \varepsilon I_0, \quad (5.12)$$

$$I_r = \int I(\lambda) \exp\{-\iint [\sigma_r(\lambda, x, r)n(x, r) + \alpha(x, r)] dx dr\} d\lambda + \\ + \int I_{nr} \exp\{-\iint \alpha(x, r) dx dr\} d\lambda = I_{r1} + \varepsilon I_0, \quad (5.13)$$

где ε — параметр, характеризующий рассеянное в монохроматоре и попавшее на фотодетектор излучение, которое не поглощается определяемыми атомами.

В зеемановской схеме с модуляцией магнитного поля выражение для аналитического сигнала A_H будет иметь вид

$$A_H = -\log \frac{I_a}{I_r} = -\log \frac{I_{a1} + \varepsilon I_0}{I_{r1} + \varepsilon I_0}. \quad (5.14)$$

Из выражений (5.11) и (5.14) следует, что зависимость аналитического сигнала от концентрации поглощающих атомов должна носить экстремальный характер. Экстремум возникает в тот момент, когда аналитическое излучение I_a полностью поглощено, а опорное I_r начинает поглощаться определяемыми атомами. Точка перегиба градуировочной зависимости (rollover) играет важную роль в процедуре линеаризации.

В варианте с модуляцией поляризации аналитический сигнал формируется следующим образом (см. (2.3.12)):

$$A_p = -\frac{b}{2\ln 10} \ln \frac{b - (I_a - I_r)/(I_a + I_r)}{b + (I_a - I_r)/(I_a + I_r)} = -\frac{b}{2\ln 10} \ln \frac{b - U_1/U_2}{b + U_1/U_2}, \quad (5.15)$$

$$\text{где } U_1 = \frac{I_a - I_r}{I_0}, \quad U_2 = \frac{I_a + I_r}{I_0}.$$

Окончательные выражения для интегральных сигналов с модуляцией поля S_H и с модуляцией поляризации S_p будут иметь вид

$$\begin{aligned} S_H &= \int A_H dt, \\ S_p &= \int A_p dt. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Для метода с модуляцией магнитного поля для величин абсорбционности ниже точки перегиба откорректированное значение абсорбционности A_L будет иметь вид

$$A_L = (1 - 10^{-A_r}) \cdot \log \frac{10^{A_r} - 1}{10^{(A_r - A_z)} - 1}, \quad (5.17)$$

а выше точки перегиба

$$A_L = (1 - 10^{-A_r}) \cdot \log \frac{10^{A_r} - 1}{10^{0,01} - 1} + \frac{R^*(1 - 10^{A_r})}{1 - R^*} \cdot \log \frac{10^{A_r} - 1}{10^{A_z + 0,01} - 1}, \quad (5.18)$$

где A_L — линеаризованная абсорбционность, $A_r = A_{r0} + 0,01$ — эмпирически определенная точка перегиба (A_{r0} — экспериментально определенная точка перегиба), R^* — относительное дифференциальное сечение поглощения, A_z — абсорбционность для неселективного поглощения.

Выражения (5.17) и (5.18) означают, что в точке перегиба аналитическое и опорное излучения меняются местами. При массах введенного элемента $m > m_r$ (масса элемента, соответствующая точке перегиба) интенсивность аналитического излучения перестает зависеть от m (при этом она отлична от нуля, поскольку фотодетектором регистрируется не только резонансное, но и нерезонансное излучение), в то же время опорное излучение еще достаточно долго (приблизительно 1 порядок) является линейной функцией m . В рассматриваемой процедуре провал сигнала, наблюдаемый после точки перегиба, инвертируется и с помощью полуэмпирической первой части выражения (5.18) подгоняется под линейную зависимость для $m > m_r$. Однако платой за линеаризацию является существенное увеличение систематической ошибки для $m > m_r$. Отметим, что точки перегиба при возрастании и убывании концентрации атомов в атомизаторе могут существенно отличаться. Это, по-видимому, связано с неоднородностью атомного облака в пространстве и во времени.

Рассмотренный механизм линеаризации позволяет учесть влияние нерезонансного излучения на вид градуировочной зависимости. Учет лоренцовских крыльев и сверхтонкой структуры линии излучения и поглощения в рамках этой процедуры не является корректным.

Для метода с использованием модуляции поляризации при наличии нерезонансного излучения вместо сигнала U_2 необходимо использовать $U_2 + \varepsilon$, где ε — как и ранее параметр, характеризующий рассеянное в монохроматоре излучение, в данном случае — доля нерезонансного излучения в сигнале U_2 (для сигнала U_1 величина ε автоматически вычитается); ε определяется в результате следующей процедуры.

Введем функцию $p(n)$, где n — концентрация определяемых атомов в аналитической зоне атомизатора:

$$p(n) = \frac{U'_1(n)}{U'_1(0)} = \frac{Q_a \exp(-Q_a n l) - Q_r \exp(-Q_r n l)}{\Delta Q}. \quad (5.19)$$

В выражении (5.19) предполагалось, что линия излучения существенно уже линии поглощения, что, как

правило, выполняется. В этом случае, если ввести сигнал $U = \ln \frac{b - U_1/U_2}{b + U_1/U_2}$ (см. (2.3.12)), то для сигналов U , U_1 , U_2 будут справедливы выражения

$$\begin{aligned} U_1 &= b[\exp(-Q_a nl) - \exp(-Q_r nl)], \\ U_2 &= \exp(-Q_a nl) + \exp(-Q_r nl) + \varepsilon, \\ U &= -\ln \frac{2\exp(-Q_a nl) + \varepsilon}{2\exp(-Q_r nl) + \varepsilon}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Пусть в точке n_1 функция $U_1 = U_1(n)$ достигает максимума, в точке n_2 существует максимум функции $p = p(n)$, а в точке n_3 — максимум функции $U = U(n)$. В максимумах этих функций соответствующие производные равны нулю:

$$U_1'(n_1) = 0, \quad p'(n_2) = 0, \quad U'(n_3) = 0. \quad (5.21)$$

Из выражений (5.19–5.21) легко получить выражение для ε_0 :

$$\varepsilon = \frac{2[-p(n_2)]^q}{p(n_3)},$$

где $q = n_3/n_1$.

Используя измеренный в эксперименте временной профиль концентрации $n = n(t)$ из зарегистрированных временных зависимостей $U = U(t)$, $U_1 = U_1(t)$, $U_2 = U_2(t)$, можно получить зависимости $U = U(n)$, $U_1 = U_1(n)$, $U_2 = U_2(n)$, на основании которых вычисляется значение ε_0 и строится градуировочная зависимость. Однако, как и для рассмотренной выше процедуры (при модуляции магнитного поля), линеаризация для метода с модуляцией поляризации приводит к возрастанию ошибки. Оценки показывают, что ошибка в определении ε может достигать 10%, что соответствует ошибке в определении A 20–25% (при $\varepsilon = 5\%$, $A = 1,5$). В то же время для нелинейной градуировочной зависимости при экспериментальной погрешности 5% при тех же значениях A ошибка в ее определении составляет 15–20%. В этом случае смысла в подобной линеаризации, по-видимому, нет. Для $A < 1$ применение этой процедуры приводит к реальной линеаризации и расширению (в 2–3 раза) динамического диапазона.

Еще один важный момент, влияющий на правильность измерения для рассмотренных процедур линеаризации, связан со стабильностью величины ε . При работе источников излучения величина ε в большей (для ВЧ-источников) или меньшей (для полых катодов) степени меняется, что может привести к появлению еще одного трудноконтролируемого источника ошибок.

Чем же рассмотренные механизмы линеаризации градуировочных зависимостей могут быть полезны в аналитической практике? В ряде случаев (но отнюдь не во всех) можно уменьшить количество экспериментально получаемых градуировочных точек и тем самым снизить трудоемкость градуировки. Кроме того, опять же в ряде случаев, удается в 2–4 раза увеличить динамический диапазон.

Однако применять процедуру линеаризации необходимо весьма осторожно, иначе можно увеличить систематическую ошибку вплоть до 10–20% (а иногда и более).

5.9. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Как показано в главе 1, чувствительность атомно-абсорбционного метода в общем случае определяется не законом Бугера–Ламберта–Бэра, а более сложным выражением (1.10). Если интенсивность источника излучения по какой-то причине меняется, а форма контура линии излучения не изменяется, то чувствительность остается постоянной. Однако при изменении формы контура (подобные изменения в первую очередь связаны с самообращением линии излучения) чувствительность может измениться, причем достаточно существенно — на десятки и более процентов. Проконтролировать форму линии излучения достаточно сложно, так как для этого необходимы спектральные приборы высокой разрешающей силы, например интерферометр Фабри–Перо. Однако при работе на атомно-абсорбционном анализаторе можно использовать значительно более простой подход — измерить зависимость аналитического сигнала для одинаковой

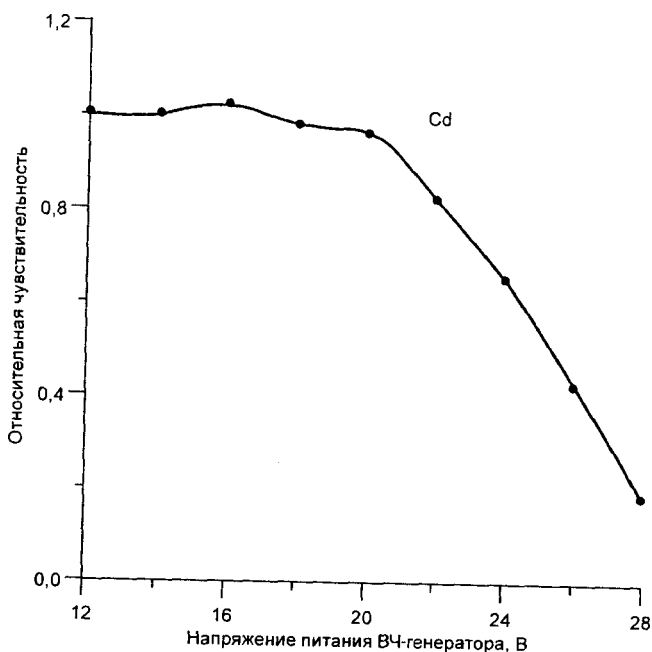


Рис. 5.16
Зависимость аналитического сигнала
от напряжения питания ВЧ-генератора для Cd

массы используемого элемента от тока полого катода или напряжения питания ВЧ-генератора (если используется ВЧ-лампа). На рис. 5.16 для примера приведена экспериментально полученная зависимость аналитического сигнала от напряжения питания ВЧ-генератора для кадмия (анализатор МГА-915).

Допустимыми режимами в данном случае являются все вплоть до $U = 20$ В (оптимальным, конечно, является значение $U = 20$ В, поскольку в этом случае реализуется максимальная яркость источника). Как видно из рисунка, при больших значениях U чувствительность быстро падает. Кроме того, при $U > 20$ В чувствительность становится функцией, зависящей от температуры источника излучения, которая может с большей или меньшей скоростью дрейфовать, что может привести к неконтролируемым изменениям чувствительности в процессе измерения.

5.10. АБСОЛЮТНЫЙ АНАЛИЗ

В принципе, атомно-абсорбционный анализ является абсолютным методом — по измеренной площади аналитического сигнала S_{abs} , атомным константам, температуре в атомизаторе T можно определить количество атомов в печи N и, соответственно, искомую концентрацию определяемого элемента в растворе. Для S_{abs} будет справедливо выражение:

$$S_{abs} = \int A(t)dt = \frac{\sigma g_1}{\ln 10} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \tau N / (Z(T)S), \quad (5.22)$$

где g_1 и E_1 соответственно — статистический вес и энергия нижнего атомного уровня используемого перехода, $Z(T)$ — сумма по всем электронным состояниям, $\tau = L^2/8D$ — время удержания атомов в атомизаторе (D — коэффициент диффузии), S — площадь сечения атомизатора, k — постоянная Больцмана.

Если давление в атомизаторе атмосферное (а обычно при таком давлении и работают анализаторы), то

$$D = D_0(T/273)^n,$$

где D_0 — коэффициент диффузии при 273 К, n — величина, зависящая от состава балластного газа.

Насколько же абсолютный анализ может быть использован в серийно выпускаемых атомизаторах? Основные требования, позволяющие его применить, следующие.

1. Отсутствие матричных влияний.
2. Постоянная температура во всем аналитическом объеме во время измерения.
3. Уход атомов из аналитического объема только посредством диффузии.
4. Одинаковые чувствительности (для одного элемента) для одних и тех же конструкций атомизатора.

Первое и второе условия плохо реализуются в стандартных графитовых атомизаторах; существенно лучше — в двухступенчатых атомизаторах, которые, однако, не производятся серийно. Третье условие удовлетворительно выполняется в печи Массмана (с продольным нагревом) и плохо — в печи с поперечным нагревом, так как

из-за открытости торцов печи наблюдается конвективный вынос определяемых атомов. Сравнение характеристических масс для однотипных анализаторов в разных лабораториях показало, что характерный разброс значений — порядка 20%. Одно из возможных объяснений этому эффекту — самообращение резонансных линий излучения в применяемых источниках (методы борьбы с этим эффектом см. в п. 5.9). Однако самая главная проблема заключается зачастую в весьма приблизительном знании констант, необходимых для вычисления сечения поглощения σ (силы осциллятора f и ширины линии поглощения $\Delta\lambda_a$) и характеристической массы m_0 , а также коэффициента диффузии D . Неопределенность в значениях σ достигает 20–40%, а для коэффициента диффузии — даже 50%. Поэтому, несмотря на ряд успехов в применении абсолютного анализа (в частности, для определения Cd в ряде объектов) и потенциальную его полезность для аналитиков (существенное сокращение времени на градуировку), в настоящее время этот подход в широкой аналитической практике не используется.

5.11. ИОННО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Содержание некоторых элементов в объектах анализа может меняться в очень широком диапазоне. Например, концентрации Ca и Al в различных водах могут достигать десятых процента, в то же время существует множество задач (прежде всего технологических), где требуется определение этих элементов на уровне нескольких мкг/л. Из-за высокой распространенности Ca и Al и высокой чувствительности ААА с электротермической атомизацией на резонансных атомных линиях этих элементов рутинная работа с Ca, Al и рядом других элементов требует разбавления пробы в 10^2 – 10^4 раз, что предъявляет очень высокие требования к чистоте воды, реактивов, посуды и воздуха. Ионно-абсорбционная спектрометрия для этих элементов является гибким инструментом, позволяющим легко менять чувствительность метода изменением тем-

пературы атомизации и тем самым подстраиваться под требуемый для анализируемого объекта диапазон определяемых концентраций (см. п. 5.7).

Конечно, список элементов, которые можно определять с помощью ионно-абсорбционной спектрометрии, не очень широк. Они должны иметь потенциал ионизации, не превышающий 6,2 эВ, в противном случае степень ионизации даже при максимально возможной в электро-термической атомизации температуре 2950°C незначительна. Кроме того, как и в атомной спектрометрии, резонансные длины волн ионов этих элементов должны находиться в доступной области спектра, то есть иметь длины волн более 190 нм. Таким образом, речь идет о Ca, Sr, Ba, Al, Tl, In, Ga, U и о редкоземельных металлах.

Рассмотрим основные процессы, происходящие с ионами в графитовой печи. Концентрация ионов в атомизаторе при отсутствии значимого электрического поля в аналитической зоне будет определяться следующими выражениями:

$$\frac{dn_a}{dt} = -n_a/\tau_a - A_{oi}(T)n_a + A_{ie}(t)n_e + A(T)(N_0 - N(t))/V + n_i/\tau_i + A_{im}n_m - A_{mi}n_{mi}, \quad (5.23)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = -n_i/\tau_i - n_i/\tau_{io} + A_{oi}(T)n_a - A_{ie}(t)n_e - A_{im}n_m + A_{mi}n_{mi}, \quad (5.24)$$

где n_a и n_i — количество атомов и ионов в газовой фазе соответственно, τ_a — время диффузии атомов через отверстия атомизатора, τ_i — время амбиполярной диффузии иона на стенку атомизатора, τ_{io} — время амбиполярной диффузии через отверстия атомизатора, $A(T) = A_0 \exp(-E_a/kT)$ — вероятность перехода атома с поверхности атомизатора в газовую фазу, A_0 — коэффициент Аррениуса, E_a — энергия активации, k — коэффициент Больцмана, N_0 — количество определяемых атомов на поверхности атомизато-

ра, $N(t) = \int \frac{n_a dt}{\tau_a}$, $A_{oi}(T)$ — вероятность ионизации атомов,

$A_{ie}(t) = \sigma_r n_e v_e$ — вероятность ион-электронной рекомбинации, $n_e = n_i$ — концентрация электронов, σ_r — сечение

рекомбинации, v_e — скорость электронов, $A_{im} = \sigma_m n_m v_m$ — вероятность несимметричной передачи заряда атомам другого сорта, A_{mi} — вероятность обратного процесса, n_m — концентрация этих атомов, n_{mi} — соответствующих ионов, v_m — соответствующая скорость, σ_m — сечение.

При высоких температурах, когда

$$A_{oi}(T) \gg 1/\tau_i, 1/\tau_{io}, A_{ie}(t), A_{im}, A_m, \quad (5.25)$$

концентрация ионов n_i выше концентрации атомов n_a . В этом случае n_i практически не зависит от состава пробы, поскольку скорость ионизации значительно превышает скорости остальных процессов, но концентрация атомов в значительной степени определяется последними двумя членами в выражении (5.23). Поэтому легкоионизируемые элементы матрицы могут менять концентрацию атомов в печи. Если неравенство (5.25) не выполняется, то концен-

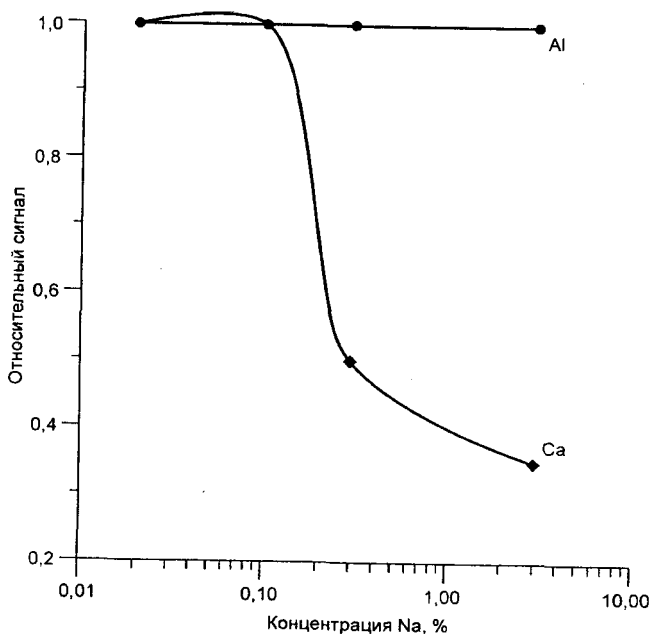


Рис. 5.17

Зависимости аналитических сигналов ионов Ca и Al как функция концентрации Na в пробе

трация ионов становится зависящей от концентрации электронов n_e , концентрации атомов и ионов матрицы n_m и n_{mi} соответственно и, следовательно, от концентрации легко-ионизируемых элементов в пробе.

Из рис. 5.15 видно, что чувствительность в ионно-абсорбционной спектрометрии можно менять в широких пределах, изменяя температуру атомизации. Тогда удается существенно расширить динамический диапазон определяемых концентраций, что облегчает работу с реальными пробами. При высоких температурах чувствительность для ионной линии Са приближается к чувствительности для атомной. Это связано с тем, что большая часть атомов Са при температуре 2900°С ионизуется. Подобный эффект, но при более низких температурах, наблюдается и для Ва, поэтому определять его содержание в реальных пробах выгоднее и удобнее с помощью его ионной линии.

Матричные эффекты исследовались с помощью введения в атомизатор соединений Na — NaCl и NaHCO₃ (два различных соединения использовались для того, чтобы выявить возможное влияние Cl на аналитический сигнал). На рис. 5.17 представлены зависимости аналитических сигналов для ионов Са и Al от концентрации Na в пробе.

Поскольку для кальция $n_a \gg n_i$, то с увеличением концентрации Na за счет процесса несимметричной передачи заряда от ионов Са к атомам Na количество ионов в аналитической зоне уменьшается и аналитический сигнал падает (при $C_{Na} > 0,03\%$). Для Al ситуация обратная: $n_a \ll n_i$ и, следовательно, аналитический сигнал практически не зависит от концентрации Na.

Отметим, что обратные процессы передачи заряда от ионов Na атомам Са и Al малоэффективны, поскольку энергии ионизации Al и Са превышают энергии ионизации Na. Кстати, в этом случае аналитический сигнал практически не зависит от состава матрицы. Использование пиролиза для Са позволяет поднять максимально допустимую концентрацию Na до $C_{Na} = 0,3\%$. В случае Al можно работать с $C_{Na} = 3\%$. Следовательно, эти два элемента можно определять по ионным линиям напрямую, например в крови, без всякой пробоподготовки.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. На какие аналитические параметры атомно-абсорбционного анализа и каким образом влияет платформа Льюова?
2. Сформулируйте принципы концепции STPF. С позиции этой концепции сравните печь с поперечным нагревом и спиральный атомизатор.
3. Какие стадии включает процедура измерения содержания элементов в атомно-абсорбционном анализе с электротермической атомизацией?
4. Какие функции выполняют модификаторы?
5. Какие методы используются для расширения диапазона определяемых концентраций?

ЛИТЕРАТУРА

1. *L'vov B. V.* Atomic Absorption Spectrochemical Analysis. London: Adam Hilger, 1970.
2. *Massmann H.* Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphitkuvette // Spectrochim. Acta. Part B. 1968. V. 23. № 4. P. 215–226.
3. *Slawin W., Manning D. C., Carnrick G. R.* The stabilized temperature platform furnace // Atom. Spectrosc. 1981. V. 2. P. 137–145.
4. *Welz B., Sperling M.* Atomic absorption spectrometry // Wiley-VCH. 1999. 941 p.
5. *Xiadeng H., Bradley T. J.* Tungsten devices in analytical atomic spectrometry // Spectrochim. Acta. 2001. V. 57 B. P. 659–688.
6. *Атнашев Ю. Б.* Металлические электротермические атомизаторы. Обзор // Завод. лаборатория. 1989. Т. 55. № 9. С. 37–43.
7. *Ganeev A. A., Sholupov S. E.* Zeeman atomic-absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization // Spectrochim. Acta 1995. V. 50 B. P. 1227–1236.
8. *Ганеев А. А., Шолупов С. Е., Сладнев М. Н.* Зеемановская модуляционная поляризационная спектрометрия как вариант атомно-абсорбционного анализа: возможности и ограничения // ЖАХ. 1996. Т. 51. С. 855–864.
9. *Welz B.* High resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 381. P. 69–71.
10. *Berglund M., Baxter D. C.* Methods of calibration in the direct analysis of solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. 1992. V. 47 B. P. 1567–1573.
11. *Ганеев А. А., Погарев С. Е., Рыжов В. В., Шолупов С. Е., Древалъ Т. В.* Новый метод прямого и оперативного определения ртути в нефтях, газоконденсате и биопробах // Журн. экол. химии. 1995. Т. 4 (3). С. 123–128.
12. *L'vov B. V.* Electrothermal atomization — the way toward absolute methods of atomic absorption analysis // Spectrochim. Acta. 1978. V. 33 B. P. 153–160.
13. *Slavin W., Manning D. C., Carnrick G. R.* Quality-assurance procedure for graphite furnace atomic absorption spectrometry // Talanta. 1989. V. 36. P. 171–184.

14. *L'vov B. V.* Recent advances in absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta.* 1990. V. 45 B. P. 633–641.
15. *Пунышев А. А., Музгин В. Н.* Методические вопросы термодинамического моделирования атомизации элементов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // *ЖАХ.* 1993. Т. 48. № 5. С. 774–794.
16. *Пунышев А. А., Васильева Н. Л., Каленникова Н. В., Музгин В. Н.* Температурная зависимость эффективности атомизации элементов в графитовой печи // *ЖАХ.* 1994. Т. 49. № 10. С. 1083–1091.
17. *Пунышев А. А., Музгин В. Н.* Термодинамическое моделирование ионизации элементов в графитовой печи // *ЖАХ.* 1994. Т. 49. № 10. С. 1077–1082.
18. *Tsalev D. L., Slaveykova V. I.* Chemical modification in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Advances in Atomic Spectroscopy.* V. IV / Ed. J. Sheddon. Greenwich, Connecticut: JAI Press Inc., 1998. P. 27–150.
19. *Tsalev D. L., Slaveikova V. I., Mandjukov P. B.* Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta Rev.* 1990. V. 13. № 3. P. 225–274.
20. *Алемасова А. С.* Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. Донецк: Изд-во ДонГУ, 1997. 297 с.
21. *Majidi V., Xu N., Smith R. G.* Electrothermal vaporization, part 1: gas phase chemistry. Review // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55. P. 3–35.
22. *Majidi V., Smith R. G., Xu N. et al.* Electrothermal vaporization, part 2: surface chemistry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55. P. 1787–1822.
23. *Пунышев А. А.* Механизм действия неорганических химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // *Украинский химический журнал.* 2005. Т. 71. № 9–10. С. 17–25.
24. *Пунышев А. А., Обогрелова С. А.* Термохимическое поведение селена в графитовой печи на стадии пиролиза в присутствии палладиевого и магниевого химических модификаторов // *Аналитика и контроль.* 2000. Т. 4. № 5. С. 412–436.
25. *Tsalev D. L., Slaveykova V. I., Lampugnani L., D'Ulivo A., Georgieva R.* Permanent modification in ETAAS: Advances, anticipations, and reality // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55. P. 473–490.
26. *Темердашев З. А., Бурылин М. Ю.* Атомно-абсорбционное определение легколетучих и гидридообразующих элементов. Краснодар: Типография «Арт-Офис», 2007. 217 с.

ТЕХНИКА ХОЛОДНОГО ПАРА И ГИДРИДОВ

Настоящая глава посвящена технике и методологии аналитических устройств, используемых совместно с атомно-абсорбционными анализаторами (в ряде случаев совместно с ICP ES, ICP MS и флуоресцентными анализаторами). В этих устройствах соединения таких элементов, как Se, As, Bi, Sb, Pb, Sn, Ge, Te, а в последние годы Cd, In, Zn, Tl, Cu, Ni, Zn, Au, Ag и даже Pt, с помощью раствора боргидрида натрия (NaBH_4) и ряда других соединений восстанавливаются в растворах до гидридов. Гидриды током аргона переносятся по капилляру из реакционного резервуара в какую-либо ловушку или в графитовую кювету либо вводятся непосредственно в пламенный атомизатор. Использование ловушек позволяет одновременно решить две задачи — накопить определяемый элемент и отделить его от матрицы.

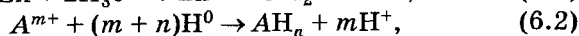
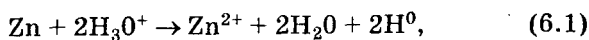
В пламенных атомно-абсорбционных анализаторах, а также в ICP ES и ICP MS анализ производится непосредственно в потоке, в этом случае гидриды атомизируются в пламени или индуктивно связанной плазме. Подобные системы успешно используются и для восстановления ртути в растворах, с последующей ее транспортировкой в ртутный атомно-абсорбционный анализатор (метод холодного пара), поэтому они называются «ртутно-гидридные приставки».

Основным достоинством ртутно-гидридных приставок является относительно большой объем анализируемой пробы — до 50 мл и, как следствие, низкие пределы обнаружения (см. табл. 6.1). Кроме того, использование гид-

ридов позволяет практически полностью устранить матричные эффекты. Главным недостатком метода является ограниченный круг элементов, образующих летучие гидриды. Однако, несмотря на это ограничение, ртутно-гидридные приставки к атомно-абсорбционным анализаторам уже давно выпускаются серийно, а многочисленные методики позволяют анализировать широкий круг объектов.

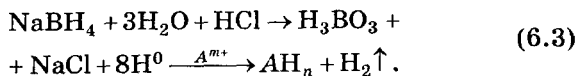
6.1. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ГИДРИДОВ

Для образования летучих гидридов используются несколько соединений и реагентов, позволяющих получить возникающий в процессе реакции свободный водород, необходимый, по одной из версий, для образования гидридов. Основными реагентами являются Zn/HCl , $\text{SnCl}_2/\text{HCl}-\text{KI}$, $\text{Mg}/\text{HCl}-\text{TiCl}_3$ и наиболее часто используемое соединение — NaBH_4 . Применение последнего позволило существенно расширить круг элементов, для которых доступен данный метод. Реакции, формирующие гидриды, можно представить следующим образом:

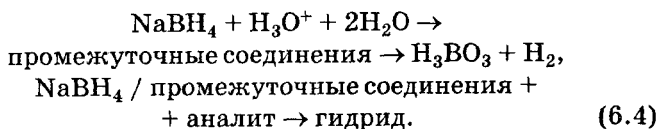


где A^{m+} — аналит.

Реакция с участием боргидрида натрия:

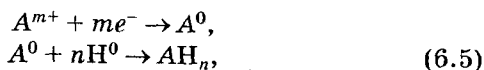


Ряд исследований показал, что, возможно, существует другой механизм формирования свободных гидридов (не через образующийся в растворе свободный водород). В соответствии с этой гипотезой гидриды формируются через промежуточные боргидридные соединения:



Отметим, что проведенные в последние годы исследования с NaBD_4 показали, что последний механизм формирования гидридов существенно эффективнее механизма, в котором главным действующим лицом является образующийся в процессе реакции атомарный водород.

Гидриды могут быть также получены электрохимически в прикатодном пространстве электрохимической ячейки. В этом случае происходят две последовательные реакции:



где H^0 является абсорбированным атомом водорода или атомом, восстановленным из H_3O^+ или H_2O .

6.2.

ВВОД ЛЕТУЧИХ ГИДРИДОВ В ПЛАМЯ

Прямой ввод летучих гидридов на примере AsH_3 был впервые реализован Е. Дальтоном и А. Маланоски в 1971 г. Однако существенный аналитический выигрыш от использования гидридов был получен несколько позже. Применение различных ловушек, позволяющих накопить анализируемый элемент, а также кварцевого атомизатора, нагреваемого пламенем, позволило на несколько порядков снизить пределы обнаружения.

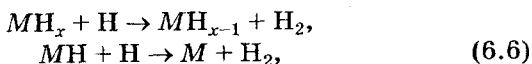
Отметим, что при использовании ловушек скорости реакций (6.1)–(6.5) не влияют на величину аналитического сигнала, поскольку из раствора в ловушку переносится в форме гидрида весь определяемый элемент. При непосредственном введении гидридов в пламя скорости реакций, приводящих к образованию гидридов, напрямую влияют на аналитический сигнал. Впрочем, на скорость образования гидридов в растворе влияют множество факторов, в частности концентрации ионов Cl^- , Br^- , I^- , тип используемой кислоты, добавка определенных реагентов и др.

Используемый при прямом введении гидридов в пламя кварцевый атомизатор увеличивает время удержания атомов в аналитической зоне, что пропорционально увеличивает чувствительность метода. Существенным моментом является то, что для атомизации гидридов достаточна

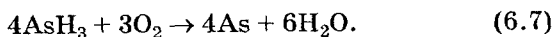
температура 500–700°C, что легко реализуется в кварцевом атомизаторе при нагреве его пламенем.

Одним из возможных механизмов атомизации в кварцевом атомизаторе является термическая диссоциация гидридов. Однако было обнаружено, что в чистом аргоне не происходит атомизация арсина, в то время как в пламени при той же температуре арсин эффективно атомизируется. Кроме того, сравнение температур атомизации, полученных в результате термодинамических расчетов и экспериментов, свидетельствует о существовании других эффективных механизмов атомизации:

1. Реакции со свободными водородными радикалами:



2. Реакции взаимодействия гидридов с кислородом:



Отметим, что процессы (6.6)–(6.7) существенно снижают температуру атомизации.

6.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ГИДРИДОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРОБЫ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

Накопление гидридов в графитовой печи позволяет решить сразу несколько проблем, присутствующих при непосредственном вводе гидридов в пламя. В этом случае:

- устраняется влияние скорости реакции образования гидридов на аналитический сигнал;
- устраняется влияние состава газовой фазы на скорость атомизации гидридов;
- увеличивается чувствительность определения за счет накопления определяемого элемента в печи.

Чтобы этот метод хорошо работал, необходимо добиться высокой эффективности осаждения гидридов в графитовой печи. В противном случае не только уменьшается чувствительность определения, но также ухудшаются точность и воспроизводимость метода (за счет изменения

эффективности сорбции определяемого элемента на стенках печи от измерения к измерению).

Эффективность осаждения гидридов на поверхности графитовой печи, как правило, невелика — порядка 10%. Для существенного увеличения эффективности используют двухслойные покрытия: благородный металл (Pt, Pd) и высокотемпературный карбидообразующий металл (W, Zr). В этом случае при вводе, например, As и Se на поверхности графитовой печи при температурах 400–600°C возникают эффективные реакции, приводящие к образованию соединений вида $Pd_mAs_nO_1$ и PtSe. Эти реакции способствуют увеличению эффективности осаждения до 60% (без учета потерь на транспортировку гидридов от реакционной ячейки к графитовой печи). Роль тугоплавких металлов (W, Os и др.) в увеличении эффективности осаждения гидридов на поверхности графитовой печи в настоящее время не совсем ясна. Скорее всего, они образуют относительно устойчивые соединения с участием определяемого элемента и углерода. Отметим, что вариант Pt + W более удобен, чем Pd + Zr, поскольку не требует регулярного введения модификаторов в печь. Покрытие Pt + W может эксплуатироваться при умеренных температурах атомизации (не более 2400°C) вплоть до разрушения самой графитовой печи.

Увеличить эффективность осаждения гидридов в атомизаторе удастся и с помощью электростатического осаждения аэрозолей в графитовой печи (см. об этом далее пп. 7.3.2). Для As, Se и Sb в этом случае достигнуты следующие, достаточно высокие эффективности осаждения: 80, 71 и 62% соответственно. Механизм осаждения, по-видимому, связан с сорбцией гидридов на поверхности водных аэрозолей, образующихся при прокачке аргона через реакционную ячейку с последующим осаждением заряженных аэрозолей на поверхности атомизатора.

На рис. 6.1 схематически изображено устройство ртутно-гидридной приставки с накоплением гидридов в графитовой печи.

Для работы в полностью автоматизированном варианте используются два серийных автосэмплера. Первый

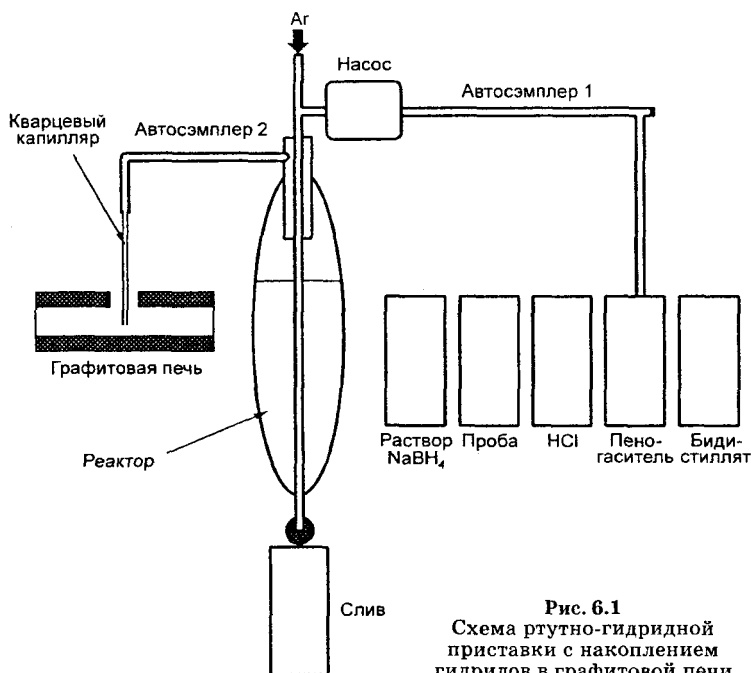


Рис. 6.1
 Схема ртутно-гидридной
 приставки с накоплением
 гидридов в графитовой печи

позволяет вводить необходимые растворы и пробу в реактор; второй, используемый в атомно-абсорбционном спектрометре для дозирования проб и модификаторов в печь, необходим для ввода и вывода из атолизатора кварцевого капилляра, через который гидриды вводятся в графитовую печь.

6.3.1. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ СЕЛЕНА И МЫШЬЯКА

Рассмотрим работу ртутно-гидридной приставки на примере определения селена в моче. Прямое определение в моче селена и многих других элементов без использования такой приставки затруднено из-за высокого уровня фосфатов и хлоридов в пробе, присутствие которых существенно уменьшает аналитический сигнал. Процедура определения Se в моче заключается в следующем.

1. Для увеличения эффективности осаждения гидрида селена в атомизаторе графитовая кювета с платформой Льюва предварительно платинируется следующим образом. Печь с платформой Льюва осторожно помещается в 1%-ный раствор гексахлорплатиновой кислоты. Затем печь вставляют в атомизатор для проведения сушки, пиролиза и атомизации. Процесс платинирования проводится 3–5 раз, после чего печь готова к работе. Использование платины позволяет существенно увеличить эффективность осаждения Se — с 10 (без платины) до 40%. Использование двухслойного покрытия печи (платина + карбид вольфрама) позволило еще больше увеличить эффективность накопления — до 60%. В этом случае печь 2–3 раза помещалась в раствор вольфрама с последующей сушкой и прогревом при температуре 2000°C.

2. В реактор ртутно-гидридной приставки с помощью автосэмплера ртутно-гидридной приставки вводится 2%-ный раствор соляной кислоты.

3. Вводится пеногаситель (диэтиловый эфир) для того, чтобы избежать выплескивания пробы из реакционного сосуда.

4. В реактор ртутно-гидридной приставки добавляется 1%-ный раствор боргидрида натрия в 0,1%-ном растворе гидроксида натрия.

5. В течение 2–3 минут производится продувка реактора аргоном для устранения фоновое Se из вспомогательных растворов.

6. Кварцевый капилляр с помощью автосэмплера атомно-абсорбционного спектрометра вводится в графитовую печь.

7. Вводится проба. Соединения селена восстанавливаются до селеноводорода, ток аргона переносит образовавшийся селеноводород по капилляру из реактора в графитовую кювету, на разогретых до температуры 500°C стенках которой происходит его реакция с образованием соединения PtSe.

8. Поток аргона через приставку останавливается.

9. Кварцевый капилляр с помощью автосэмплера атомно-абсорбционного спектрометра выводится из графитовой печи.

10. Запускается стандартная процедура атомизации (см. п. 5.3).

Аналогичная процедура используется и при определении мышьяка в морской воде. Использование ртутно-гидридной приставки позволяет (при оптимальных экспериментальных условиях) получить фактор концентрирования около 1000. При объеме пробы 10 мл предел обнаружения составляет 1,5 нг/л (среднее содержание мышьяка в морской воде около 1 мкг/л). Для определения общего мышьяка перед восстановлением до арсина весь мышьяк переводится в пентавалентный персульфат (УФ-облучение или нагревание). Для восстановления используется NaBH_4 . Без перевода всех форм в As(V) восстанавливаются до гидрида следующие частицы (гидридо-активные): As(III), As(V), монометиларсин, диметиларсин.

6.4. МЕТОД ХОЛОДНОГО ПАРА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ, СТОЧНЫХ ВОДАХ И ДРУГИХ ЖИДКОСТЯХ

В настоящее время для определения ртути в воде (питьевой, природной, сточной) в основном используют атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный анализ, причем атомизацию проб проводят методом холодного пара (ХП). Это связано с относительно низкими (0,001 мкг/л и ниже) концентрационными пределами обнаружения для этого метода, что определяется возможностью использования больших (50–100 мл) объемов жидких проб и растворов.

Метод холодного пара включает окислительное разрушение органических соединений в пробе (этап пробоподготовки) и, как и при формировании гидридов, последующее восстановление атомарной формы ртути раствором дихлорида олова (SnCl_2) или боргидрида натрия (NaBH_4). Образовавшаяся атомарная ртуть выделяется из раствора и потоком газа переносится или прямо в аналитическую кювету, или в накопительную ячейку, в которой часто используется золотой сорбент.

Главными достоинствами метода холодного пара являются, как и при анализе гидридов, возможность использования относительно большого объема пробы как с накоплением ртути в ловушке, так и без, и отделение матрицы от определяемого элемента. Однако в этом методе есть и свои недостатки. Одной из серьезных проблем является трудоемкость процедуры пробоподготовки, необходимой для обеспечения полноты выхода ртути из растворов. Важной проблемой является эффект «памяти» в реакционном сосуде, коммуникациях и в аналитической кювете.

Определение концентрации ртути в воде можно разбить на следующие этапы:

- 1) отбор пробы;
 - 2) консервация и хранение;
 - 3) пробоподготовка;
 - 4) измерение на анализаторе.
- Рассмотрим эти этапы подробнее.

6.4.1. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Ошибка при определении валовой концентрации ртути в воде возникает в основном на этапе отбора проб. Это можно объяснить тем, что в реальных пробах существенная доля ртути находится во взвеси. В речной воде концентрация ртути во взвеси может на 5 порядков превышать концентрацию растворенных форм ртути. Понятно, что практически невозможно обеспечить однородность проб со взвесью при их отборе. Поэтому лучше определять ртуть во взвесьях, а потом рассчитывать ее концентрацию в воде. Кроме погрешности, связанной с однородностью пробы, достаточно часто происходит загрязнение пробы посудой для отбора и хранения, реактивами для консервации и т. д., что приводит к завышению концентрации (особенно при концентрациях ниже 10–20 нг/л). Для примера приведем рекомендации по отбору и хранению проб питьевой воды (согласно нормативным документам).

Отбор проб питьевой воды производится согласно ГОСТ 24481-80 «Вода питьевая. Отбор проб», из источников водоснабжения и сточных вод — ГОСТ 17.1.3.02-77, НВН 33-5.3.01-85

«Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод» или другими нормативными документами, утвержденными и применяемыми в установленном порядке.

Объем отбираемой пробы составляет не менее 300 см^3 . Консервацию пробы производить из расчета 1 см^3 концентрированной азотной кислоты и 1 см^3 раствора KMnO_4 концентрации 50 г/дм^3 на 200 см^3 пробы. Срок хранения законсервированной пробы — 3 дня.

Отметим, что концентрация ртути в водных растворах, как правило, снижается даже при их кратковременном хранении. Правильный выбор материала контейнера для хранения проб и реактивов для их консервации практически полностью предотвращает потери ртути даже при очень длительном хранении проб (год и более).

Исследования, проведенные с помощью изотопной метки (использовался изотоп ^{203}Hg , с энергией испускаемых γ -квантов 279 кэВ), позволили определить потери ртути при использовании разных способов хранения пробы. Потери ртути при хранении в контейнерах емкостью 5 мл (отношение площади к объему — $500 \text{ см}^2/\text{л}$) из полиэтилена, полипропилена, кварца и стекла изучались на стандартных образцах с высокими концентрациями ртути (30 и 1000 мкг/л). Стандартные образцы приготавливались в пяти различных средах: 1-й — в дистиллированной воде, 2-й — в растворе HNO_3 с концентрацией $0,5 \text{ М}$, 3-й — в растворе HCl с концентрацией $0,5 \text{ М}$, 4-й — в растворе с $2\% \text{ HCl}$ и $2\% \text{ H}_2\text{O}_2$, 5-й — в растворе с $5\% \text{ HCl}$, $2\% \text{ HNO}_3$ и $2\% \text{ H}_2\text{O}_2$. Оказалось, что только в 4-м и 5-м растворах отсутствуют потери ртути во всех исследованных контейнерах при длительном (около 2 месяцев) хранении. До 12% ртути терялось в стандартных образцах с концентрацией 30 мкг/л , приготовленных в 1–3-м растворах, при хранении во всех исследованных контейнерах. Особенно большие потери (около половины всей ртути) наблюдались при хранении стандартных образцов в 1-м и 2-м растворах в контейнерах из полиэтилена.

Реальные пробы воды, как правило, можно хранить длительное время, консервируя их только азотной кислотой, поскольку в реальных пробах речной, морской, сточной воды, в отличие от стандартных образцов, находится

значительное количество различных ионов, которые адсорбируются стенками контейнера сильнее, чем Hg^+ . Этот эффект резко уменьшает осаждение Hg^+ на стенках. Например, пробы морской воды с очень низкой концентрацией ртути (1,85 мкг/л), подкисленные азотной кислотой, хранились при комнатной температуре в плотно закрытых литровых бутылках из боросиликатного стекла (отношение площади к объему — $3000 \text{ см}^2/\text{л}$) больше 2 лет без заметных потерь ртути.

В стеклянных контейнерах можно стабильно хранить растворы с концентрацией ртути $\geq 0,1$ мкг/л по крайней мере полгода, если растворы содержат 5% (объемных) HNO_3 и 0,02% (массовых) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

В полиэтиленовых контейнерах растворы можно хранить по крайней мере 10 дней, но концентрацию бихромата калия следует увеличить в 5 раз. Такая консервация будет пригодна также для природных и сточных вод.

6.4.2. ПРОБОПОДГОТОВКА

Пробоподготовка в методе ХП, как правило, является определяющим и в то же время самым трудоемким этапом. Неправильный выбор способа пробоподготовки (в частности, отказ от нее) может в сотни раз занижить измеренную концентрацию из-за неполного перевода связанной ртути в ионную форму (особенно при определении ртути в пробах с большой долей органических веществ). Для проб с большой концентрацией органических соединений для перевода ртути в ионную форму проводят минерализацию пробы, используя различные кислоты и окислители (особенно часто применяют H_2SO_4 , KMnO_4 , HClO_4 , HNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). К сожалению, эта так называемая процедура мокрого сжигания требует добавления к объему пробы сравнимого с ним объема реактивов, что приводит, во-первых, к резкому увеличению сигнала от холостой пробы даже при использовании реактивов высокой чистоты, а во-вторых, к снижению чувствительности из-за разбавления пробы. Особенно трудно бороться с высоким содержанием ртути в холостой пробе.

Ниже в качестве примера пробоподготовки, применяемой для проб воды с высокой долей органических веществ, приведена процедура минерализации проб перманганатом-пероксибисульфатом калия. Согласно стандарту ИСО 5666-83 «Качество воды. Анализ общей ртути методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (метод 2)» минерализация применима для определения содержания общей ртути в природных, промышленных сточных водах и водах хозяйственно-бытового назначения.

Подготовить две параллельные пробы. Отмерить мерным цилиндром и поместить в две термостойкие конические колбы по 50 см^3 исследуемой пробы. Добавить к 50 см^3 пробы по 5 см^3 концентрированной серной кислоты и $1,7 \text{ см}^3$ азотной кислоты, затем добавить $7,5 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 (50 г/дм^3), если интенсивная фиолетовая окраска не удерживается, то добавить еще не более $7,5 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 . Затем добавить 4 см^3 раствора $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (50 г/дм^3), раствор тщательно перемешать. Дальнейшую подготовку можно вести двумя путями (в качестве холостой пробы использовать дистиллированную воду, приготовленную путем описанной пробоподготовки):

а) греть колбы в течение 2 часов на водяной бане при 95°C , охладить и довести дистиллированной водой до метки, зафиксированной до начала нагревания;

б) оставить колбы в вытяжном шкафу на 12–18 часов.

Для проб с малой долей органики (питьевые и часть природных вод) можно совсем обойтись без минерализации. Тогда в качестве восстановителя следует применять щелочной раствор дихлорида олова. Щелочной восстановительный раствор показывает практически 100%-ную раскрываемость ртути для растворенных форм ртути в водных пробах. Доказано, что пробы мочи можно анализировать без пробоподготовки, если использовать щелочной раствор. Однако для водных проб со взвешенными частицами (нефильтрованные пробы) раскрываемость падает (обычно до 80–90%). Для сточных неочищенных вод с большой долей органических веществ раскрываемость может снизиться до 20–50%.

Достаточно часто применяют минерализацию с использованием ультрафиолетового облучения (УФО). В последнем

случае в пробу добавляются минимальные количества реактивов, что позволяет существенно снизить сигнал от холостой пробы. Отметим, что УФО-минерализация применима для определения содержания общей ртути в морской воде, питьевых водах и водах, предназначенных для производства напитков.

Ниже в качестве примера приведена процедура минерализации проб УФО с использованием фотолизной камеры ФК-12М в соответствии со стандартом ИСО 5666-83 (качество воды).

Подготовить две параллельные пробы. Отмерить мерным цилиндром и поместить в две кварцевые пробирки по 20 см^3 исследуемой пробы. Добавить к 20 см^3 пробы по $0,2\text{ М см}^3$ раствора соляной кислоты и $0,02\text{ см}^3$ 30%-ной перекиси водорода. Кварцевые пробирки помещают в отверстия в панели корпуса фотолизной камеры. Включить УФ-лампу на 60 минут. После УФО пробирки вынуть (следует вынимать только после их остывания) и долить дистиллированной водой до метки, зафиксированной до начала нагревания. В качестве холостой пробы использовать дистиллированную воду, приготовленную путем описанной выше пробоподготовки.

При выборе эффективной процедуры пробоподготовки необходимо контролировать полноту выхода ртути из реальных проб. Для контроля можно использовать другие методы анализа, в частности ИСП-ЕС или ИСП-МС, различные методы минерализации, стандартные образцы с матрицей, как у реальных проб. Следует помнить, что широко используемый метод добавок, являясь лишь необходимым условием правильности МВИ, не может гарантировать полноту выхода ртути из проб.

6.4.3. ИЗМЕРЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ КЮВЕТЕ

В широко распространенных в России ртутных атомно-абсорбционных анализаторах «Юлия-2», АГП-01 и их модификациях используется предварительное накопление ртути на золотом сорбенте. После отжига сорбента с помощью обычного варианта неселективной атомной абсорбции измеряется количество накопленной ртути в аналитической

кювете. Низкая чувствительность и плохая селективность являются основными недостатками этих анализаторов. Поэтому при определении ртути в воде приходится использовать большие объемы пробы или проводить концентрирование, например выпаривать пробу. Высокая влажность при анализе воды и летучие органические соединения часто вызывают ложные сигналы, поскольку при накоплении ртути на сорбенте также накапливаются вода и органические соединения, которые при десорбции ртути тоже десорбируются, формируя ложный сигнал. Этих недостатков лишен атомно-абсорбционный анализатор RA-915+. Многоходовая аналитическая кювета (оптическая длина пути — 9,6 м) анализатора позволяет определять ртуть в воде с очень низкими пределами обнаружения. Использование оригинальной схемы зеemanовской коррекции неселективного поглощения делает возможным при анализе воды методом ХП

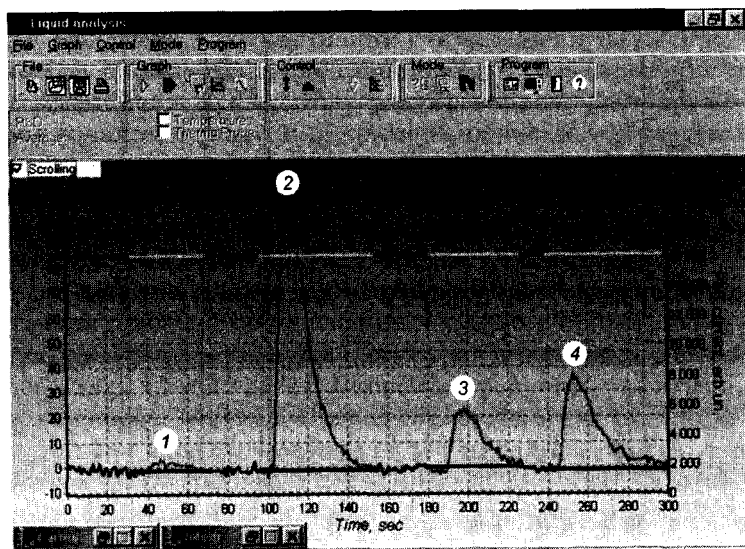


Рис. 6.2

Динамика выхода ртути при определении ртути в воде зеemanовским ртутным спектрометром RA-915+:

кривая 1 — 1 мл холостой пробы (концентрация 4 нг/л); кривая 2 — 1 мл градуировочного раствора 200 нг/л; кривая 3 — 1 мл сточной воды (концентрация 41 нг/л); кривая 4 — 2 мл сточной воды (концентрация 39 нг/л).

применять различные процедуры минерализации (на результат анализа, благодаря высокой селективности анализатора, не влияют водяной пар и другие летучие соединения пробы). Процедура измерений на анализаторе RA-915+ с приставкой РП-91 (рис. 6.2) с использованием многоходовой кюветы крайне проста.

1. В реакционный сосуд приставки вводится 4 мл восстановительного раствора (хлорид олова в кислой или щелочной среде).

2. После стабилизации аналитического сигнала включается интегрирование и в реакционный сосуд вводится проба.

3. Вводится проба (если проба пенится, добавляется капля силиконового масла), восстановленная ртуть потоком воздуха переносится в аналитическую кювету анализатора RA-915+.

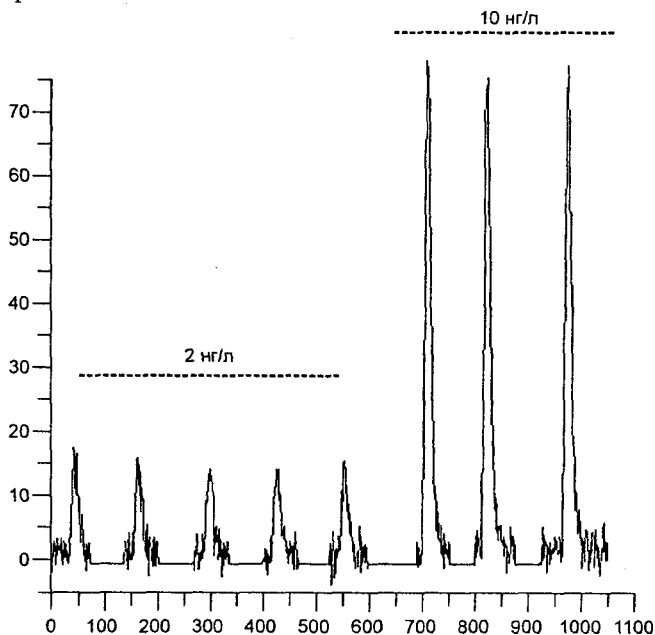


Рис. 6.3

Временные зависимости аналитического сигнала при анализе водных градуировочных растворов ртути (2 и 10 нг/л) зеemannовским ртутным спектрометром RA-915+. Время, с

Таблица 6.1

Результаты измерений проб стандартных растворов
с концентрацией 2 и 10 нг/л и холостых проб

2 нг/л	10 нг/л	Холостая проба, нг/л
1,70	10,3	0,21
1,60	10,1	0,02
2,10	10,2	0,24
2,18	9,87	0,44
2,10	10,2	0,04
2,17	9,92	-0,05
Среднее = 1,98 Сходимость = 13%	Среднее = 10,09 Сходимость = 2%	Среднее = 0,15 СКО = 0,18 ПО = 0,6

4. После возвращения аналитического сигнала на базовую линию интегрирование завершается, проба сливается.

При расчете концентрации учитывают сигналы от холостой пробы. Контроль стабильности градуировочного коэффициента проводят по градуировочному раствору перед началом работы. Для примера на рис. 6.3 приведены формы аналитических сигналов для относительно малых объемов анализируемой воды (1–2 мл).

Как видно из рисунка, ртуть полностью выходит из раствора за 40–45 с.

В качестве иллюстрации высокой чувствительности и низких пределов обнаружения в табл. 6.1 приведены результаты определения для двух градуировочных растворов ртути (2 и 10 нг/л). Скорость прокачки — 4 л/мин, объем пробы — 10 мл. Предел обнаружения метода по результатам анализа холостых проб составил 0,6 нг/л, что позволяет определять фоновые содержания ртути практически в любой пробе воды.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Охарактеризуйте основные достоинства и недостатки гидридного метода анализа.
2. Какие соединения используются для образования гидридов и восстановления ртути?

3. Какие процессы вызывают атомизацию гидридов в кварцевом атомизаторе?
4. Сравните метод определения ртути с накоплением на золотом сорбенте и прямое определение ртути с помощью зеемановского спектрометра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cabon J. Y., Cabon N. Determination of arsenic species in seawater by flow injection hydride generation in situ collection followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry: Stability of As (III) // *Analytica Chimica Acta*. 2000. V. 418. Issue 1. P. 19–31.
2. Matusiewicz H., Sturgeon R. E. Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace // *Spectrochim. Acta Part B*. 1996. V. 51. Issue 4. P. 377–397.
3. Ramesh K. A., Riyasuddin P. Mechanism of volatile hydride formation and there atomization in hidryde generation atomic absorption spectrometry // *Analytical Sciences*. 2005, V. 21. P. 1401–1410.
4. Yang Li-Li, De Quing Zhang. In situ preconcentration and determination of arsenic in botanical samples by hydride generation-graphite furnace atomic absorption spectrometry with Pd-Zr as chemical modifier // *Analytica Chimica Acta*. 2003. V. 493. P. 91–97.
5. Camero R. M., Sturgeon R. E. Hydride generation-electrostatic deposition-graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of arsenic, selenium and antimony // *Spectrochim. Acta*. 1999. V. 54B. P. 753–762.
6. Ганеев А. А., Носова Е. Б., Иваненко Н. Б., Иваненко А. А., Молодкина Е. В., Яковлева Е. М. Атомно-абсорбционное определение селена в крови, сыворотке крови и моче // *Экологическая химия*. 2006. Т. 15. Вып. 2. С. 124–129.
7. Baxter D. C., Frenc W. Critical comparison of two standard digestion procedures for the determination of total mercury in natural water samples by cold vapour atomic absorption spectrometry // *Analyt. Chim. Acta*. 1990. V. 236. P. 377–384.
8. Daniels R. S., Wigfield D. C. Cold vapour mercury atomic absorption spectrometry // *Sci. Total Env.* 1989. V. 89. P. 319–341.
9. Международный стандарт. Качество воды. Анализ общей ртути методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. М.: Стандарт, 1987. 17 с.
10. Антонович В. П., Безлуцкая И. В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды // *Журн. аналит. химии*. 1996. Т. 51. № 1. С. 116–123.
11. Лапердина Т. Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000, С. 156.

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ

7.1. ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОБАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА С ПОМОЩЬЮ ЗЕЕМАНОВСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Почему из ряда селективных методов атомно-абсорбционного анализа предпочтительнее именно зеемановская спектрометрия? Остальные варианты селективной атомной абсорбции (за исключением метода с использованием источника сплошного спектра и спектрометра высокого разрешения — см. п. 2.5) при анализе проб сложного состава неэффективны. Они или недостаточно селективны (в частности, метод с дейтериевой коррекцией), или обладают слишком высокими пределами обнаружения и узким динамическим диапазоном (метод Смита-Хифти — см. п. 2.2). Недостаточная селективность означает, что устранить возможную аналитическую ошибку нужно разбавлением пробы, увеличивая тем самым предел обнаружения, или пробоподготовкой с помощью экстракции или минерализации пробы.

В то же время интерес представляет прямое, то есть без использования или с минимальным использованием каких-либо реактивов определение содержания элементов в пробах сложного состава (в почве, крови, моче, волосах, углеводородном сырье и др.), так как устраняется возможность загрязнения пробы определяемым элементом, снижаются пределы обнаружения, увеличивается производительность анализа и уменьшается его стоимость. Более того, при анализе проб сложного состава процедура пробоподготовки зачастую является основным источником ошибок. Действительно, при содержаниях элементов

порядка нескольких мкг/л легко загрязнить пробу в процессе многостадийной пробоподготовки как применяемыми реактивами, так и лабораторной посудой. Также легко потерять определяемые элементы на стенках посуды при испарении в результате нагрева, осаждении при проведении химических реакций.

Метод атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией, проигрывающий при анализе сравнительно чистых растворов методам ICP ES и ICP MS по производительности, а последнему методу — и по пределам обнаружения, при анализе проб сложного состава позволяет существенно упростить процедуру пробоподготовки. Впрочем, во многих случаях от нее можно вообще отказаться. Из многоэлементных методов только нейтронно-активационный анализ в ряде случаев позволяет проводить прямое определение широкого круга элементов в пробах сложного состава с удовлетворительными пределами обнаружения. Однако данный метод отличает сравнительно большая длительность и стоимость анализа, что не дает возможности сделать его рутинным и широко распространенным.

Среди перечисленных объектов по значимости и сложности анализа выделяются биопробы — кровь, моча, волосы, а также продукты питания и углеводородные пробы — природный газ, нефть, нефтепродукты.

В данной главе рассмотрены аналитические вопросы, связанные с определением содержания различных элементов в атмосферном воздухе, природном газе, питьевой и морской воде, почвах, биологических пробах, нефти и нефтепродуктах.

7.1.1. ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В БИОПРОБАХ

7.1.1.1. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

Достаточно давно установлена биологическая роль (биологическая активность и токсичность) элементов, постоянно присутствующих в организме человека в макроколичествах (H, C, N, O, Ca, S, P, Na, Fe, Zn, Cl) и микроколичест-

вах (Mn, K, V, Mg, Co, Cu, Mo, J). По мере усовершенствования методов анализа выявляется биологическая роль других элементов (Ni, Cr, Se, As и др.) с низкими содержаниями в организме (менее 1 мг/кг). Кратко остановимся на биологической роли некоторых из перечисленных элементов.

Рост интереса к проблеме влияния микроколичеств элементов, содержащихся в организме человека, на его физическое и психическое здоровье привел к появлению статистически обоснованных исследований, в которых выявлены корреляции между уровнем умственного развития детей и содержанием свинца в их крови, состоянием кровеносной и иммунной систем и содержанием в крови и моче свинца и ртути и т. д.

В частности, обнаружено, что увеличение содержания свинца в крови ребенка старше 5 лет со 100 до 200 мкг/л снижает коэффициент умственного развития IQ на 2 пункта. Профессор Д. М. Рогер, президент ассоциации «Нейронаука и общество», изучая несколько десятилетий причины агрессии и наркотической зависимости, пришел к выводу, что свинец, постепенно воздействуя на мозг и нейронные функции, вызывает антисоциальное поведение. Исследования, проведенные на индивидуальном уровне, показали, что правонарушители имеют статистически значимо больший уровень свинца. Свинцовая интоксикация уменьшает всасывание витаминов группы В.

Министерство здравоохранения США в 1991 г. снизило значение предельно допустимого содержания свинца в крови детей с 250 до 100 мкг/л и приняло успешно реализуемую программу массового обследования школьников на содержание свинца в крови. Для проведения подобного обследования необходимо сочетание высокой производительности метода анализа и сравнительно низких пределов обнаружения (не хуже 5–10 мкг/л).

Для получения полной картины, характеризующей влияние свинца на организм человека, необходима разработка новых методов определения свинца и его соединений в объектах биосферы и биосубстратах населения.

Показано, что у 44% детей в городах России могут возникать обусловленные свинцом проблемы в поведении

и обучении, 9% детей нуждаются в лечении и примерно 0,01% — в неотложном медицинском вмешательстве. Отметим, что свинцовое отравление занимает первое место среди профессиональных заболеваний в России.

Содержание меди в крови человека составляет от 800 до 1500 мкг/л и остается без заметных изменений до глубокой старости. Медь находится в крови в составе эритроцитов, эозинофилов и базофилов (гранулярных лейкоцитов). Наибольшее влияние этот микроэлемент оказывает на процесс дыхания клетки, так как входит в состав цитохромоксидазы — фермента, непосредственно переносящего электроны с окисляемых субстратов на кислород. Порфириновые соединения меди служат звеном при синтезе гемоглобина. Медь необходима и для всасывания железа в кишечнике. Ионы меди воздействуют на метаболизм таких витаминов, как B_1 , С, А. Исследования многих ученых показали, что медь необходима в таких физиологических процессах, как гемопоэз, пигментация и кератизация кожи и волос, воспроизводительная функция.

Существенное увеличение содержания меди в моче свидетельствует о заболевании надпочечников. А дефицит меди является усугубляющим фактором при развитии эндемического зоба (медь нужна для усвоения больших доз йода). Очень важен этот элемент для повышения иммунобиологической устойчивости и сопротивляемости организма. Однако избыток меди в пище грудных детей может привести к серьезным нарушениям в развитии ребенка.

Марганец выступает в качестве Q-фактора энзимов. В зависимости от метаболизма конкретного человека может фиксироваться различная активность его ферментов и, соответственно, различная концентрация Mn. При инфаркте миокарда и язвенной болезни двенадцатиперстной кишки его уровень всегда повышен, а у больных первичным раком и циррозом печени низок. Кроме того, пониженное в 3 раза по сравнению со средним уровнем содержание марганца связано с возникновением эпилепсии. Возможно, дефицит марганца вызывает также патологии репродуктивной функции и опорно-двигательного аппарата.

Общеизвестно, что **кальций** в организме используется для постройки скелета. При его недостатке резко снижается прочность скелета, кости становятся хрупкими, переломы срастаются очень медленно. Однако роль кальция не ограничивается постройкой скелета. Ионы этого металла, содержащиеся в крови, обеспечивают ее свертываемость на воздухе, а также возбуждают сердечную деятельность, регулируют четкую работу центральной нервной системы. Пониженное содержание ионов кальция в крови ведет к ослаблению памяти, снижению интеллекта.

В 1989 г. британский медицинский журнал «The Lancet» опубликовал исследования, согласно которым потребление воды, содержащей **алюминий**, увеличивает риск нейрональных расстройств на 50%. Значительные содержания алюминия были найдены у пожилых пациентов, страдающих потерей памяти. У людей, страдающих почечной недостаточностью, наблюдается повышение содержания Al в плазме крови, что ведет к алюминиевой демении, а также к снижению прочности костей.

В последнее время все большее внимание врачи-диагносты уделяют исследованию влияния **селена** на организм человека. Селен относится к эссенциальным, то есть жизненно необходимым элементам, его недостаток в организме приводит к возникновению различных заболеваний. Антиоксидантная способность селена предупреждает изменения в клеточных мембранах, развивающиеся в результате перекисного окисления липидов при многих патологических состояниях. Известно, что некоторые соединения селена замедляют карциногенезы. Экологические исследования, проводимые в США, выявили корреляционную связь для лиц обоего пола между низким уровнем потребления селена и повышенным риском заболевания раком. Во многих странах приняты программы восполнения селенового дефицита населения путем добавок этого элемента в различные продукты питания. Основная проблема заключается в том, что большие дозы селена вредны не меньше, чем его дефицит. Последствия передозировки селена различны: от ломкости ногтей и секущихся волос до серьезных неврологических заболеваний и летального исхода.

Отметим, что близость суточных доз необходимого потребления ряда микроэлементов и токсических доз (зачастую разница не превышает одного порядка) требует высоких точностей при определении содержания элементов в биопробах.

Подчеркнем еще раз, что почти все аналитические методы по тем или иным причинам не годятся для прямого определения содержания элементов в пробах сложного состава, особенно с органической матрицей. Исключением является атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией и зеемановской коррекцией неселективного поглощения. В настоящее время этот метод стал одним из самых популярных для определения элементов в биопробах.

7.1.1.2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ

Если биопробы не являются жидкими, то для их анализа удобно использовать открытый атомизатор. В частности, при прямом определении Mn, Pb и Cd в биопробах применяют специально разработанный атомизатор, имеющий вид чашки, над которой измеряют величину атомного поглощения. Однако наличие существенных матричных эффектов и низкая воспроизводимость затрудняют широкое применение подобных открытых атомизаторов.

Методики быстрого (с предварительным введением модификаторов и разбавлением пробы) и довольно чувствительного определения элементов в крови существуют для кадмия, свинца и ряда других элементов. Свинец определяют не только с использованием электротермической атомизации в графитовой печи, но и в спиральном вольфрамовом атомизаторе с использованием анализаторов с зеемановской коррекцией неселективного поглощения. Применение спирального атомизатора для определения других элементов в биопробах проблематично из-за относительно высоких пределов обнаружения и существенных матричных эффектов, характерных для этого варианта ААС.

При определении свинца для частичной компенсации матричных эффектов используется градуировка по стандартным образцам крови. Разработанные методики были успешно использованы в США для массового обследования детей школьного возраста.

В настоящее время при анализе биопроб широко используется серийно выпускаемый зеэмановский атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915 с электротермической атомизацией в графитовом атомизаторе (о принципе его действия см. пп. 2.3.3). В качестве примера рассмотрим подробнее результаты использования этого анализатора для определения ряда элементов в биопробах. Режимы работы МГА-915 приведены в табл. 7.1, в табл. 7.2 — режимы термической обработки пробы и модификаторы, применяемые для устранения матричных влияний при определении Pb, Mn, Cu, Cr, Zn, Se, As, Cd, Ca, Al и Ni в моче и крови, а в табл. 7.3 — пределы обнаружения МГА-915 для ряда элементов.

Пробы крови и мочи (10–20 мкл) с помощью микродозатора вводили в графитовую печь с платформой Львова, как без каких-либо добавок, так и вместе с модификаторами (PdNO_3). Пробы волос разлагали в концентрированной азотной кислоте (100 мг волос в 90 мкл HNO_3).

Таблица 7.1

Режимы зеэмановского спектрометра МГА-915

Режимы	Температура, °C	Время, с	Скорость потока аргона, мл/мин
Сушка	20–1100	0–60	300, 500
Пиролиз 1	20–1100	0–60	300, 500
Пиролиз 2	1100–2950	0–60	300, 500
Пауза	20	1–10	0
Атомизация	1100–2950	0–10	0
Пауза	20	1–10	0, 500, 300
Очистка	1100–2950	0–10	500, 300
Охлаждение атомизатора в потоке аргона	20	0–60	500, 300

Таблица 7.2

Режимы термической обработки пробы и модификаторы, применяемые для устранения матричных влияний

Элемент	Объект	λ , нм	Температура пиролиза, °С	Время пиролиза, с	Модификатор	Разбавление	Температура атомизации, °С	Время атомизации, с
Mn	Кровь	279,5	500	10	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0,2%	1:2	2200	1,7
Pb	Кровь	283,3	500	20		1:4	2400	2,0
Pb	Моча	283,3						
Cu	Кровь	324,7	600	10	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0,2%	1:10	2500	1,5
Cr	Кровь	357,9						
Ni	Моча	232,0	600/1600	8/4		1:1	2700	1,6
Co	Моча	242,5	600/1600	8/4		1:1	2600	1,6
Se	Кровь	196,0	500	20	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0,2%	1:2	2600	1,8
Zn	Кровь	309,0	400	10		1:2	2200	2,5
Cd	Моча	228,9						2,5
Hg	Кровь	253,7	300	10	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0,5%	1:4	2100	2
Hg	Вода	253,7			$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0,5%	1:1	1700	1,5
Ca I	Кровь	442,3	600	10			2650	2,5
Ca II (ион)	Кровь	396,7	600	10			2850	2,5
Al	Кровь	309,3	600	10			2700	2,5

При работе со сложными пробами встает вопрос: как ценой минимальных усилий добиться удовлетворительных аналитических результатов — умеренного неселективного поглощения (например, в случае использования анализатора МГА-915 — не более 98%), отсутствия матричных эффектов и, как следствие, низких пределов обнаружения, мало отличающихся от пределов обнаружения для чистых растворов? Для этого, как правило, выполняют следующие процедуры.

Регистрируют зависимость неселективного поглощения и аналитического сигнала от температуры пиролиза.

Таблица 7.3

**Пределы обнаружения некоторых элементов
для анализатора МГА-915**

Эле- мент	Длина волны, нм	Концентрацион- ный предел обнаружения (V = 40 мкл), мкг/л	Эле- мент	Длина волны, нм	Концентрацион- ный предел обнаружения (V = 40 мкл), мкг/л
Ag	328,1	0,012	Mo	313,3	0,35
Al	309,3	0,07	Na	589,0	0,1
As	194,0	0,4/0,001*	Ni	232,0	0,25
Au	242,8	0,3	Pb	283,3	0,1
Ba	493,4**	0,5	Pd	244,8	0,25
Be	234,9	0,06	Pt	265,9	3
Bi	306,8	0,4	Rh	343,5	0,3
Ca	442,0	0,05	Ru	349,9	1,2
Cd	228,8	0,0025	Sb	217,6	0,1/0,0003*
Co	242,5	0,15	Se	196,0	0,4/0,001*
Cr	357,9	0,04	Sn	286,3	0,1
Cu	324,7	0,06	Sr	460,7	0,04
Fe	248,3	0,1	Te	214,3	0,4/0,001*
Hg	253,7	0,25/0,001*	Tl	276,8	0,3
Li	670,8	0,3	V	306,6	0,7
Mg	285,2	0,008	Zn	213,9	0,001
Mn	279,5	0,02			

* С ртутно-гидридной приставкой (см. главу 6). ** Ионная линия.

В ряде случаев на этой зависимости может существовать плато. Тогда величина неселективного поглощения, конечно, меньше критической (в противном случае невозможно получить воспроизводимый аналитический сигнал). Если величина неселективного поглощения больше критической величины, то необходимо увеличивать температуру пиролиза и (или) уменьшать объем вводимой пробы, последнее нежелательно, так как приводит к ухудшению предела обнаружения.

Наличие плато косвенно свидетельствует об отсутствии матричных эффектов. Однако для того чтобы убедиться

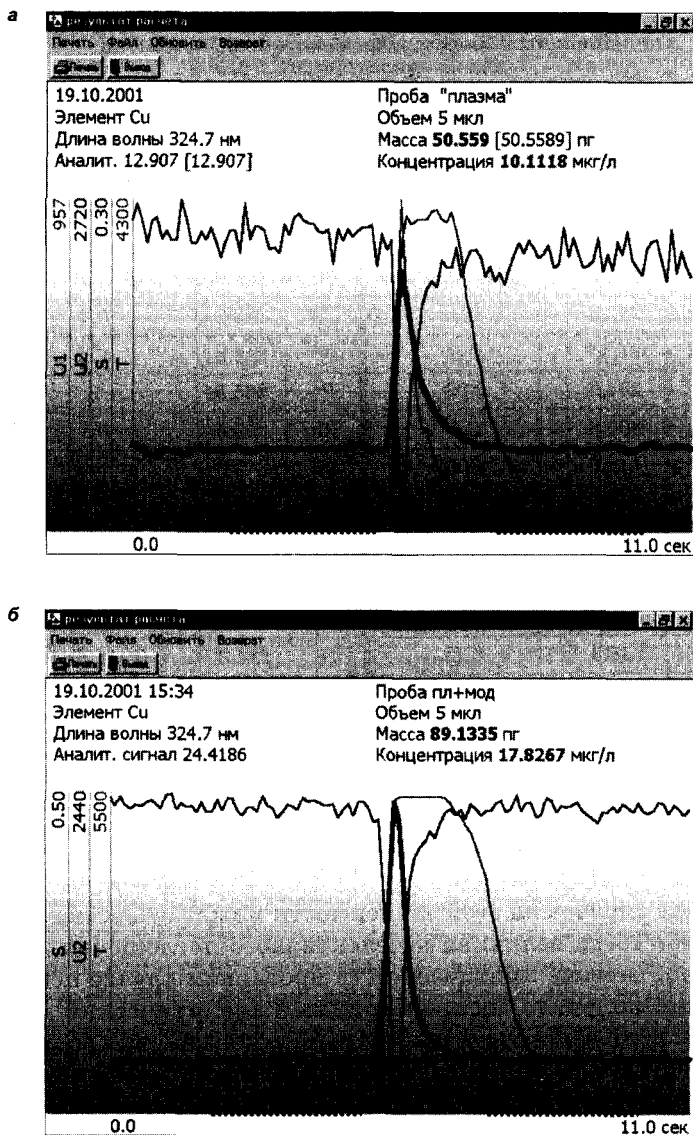


Рис. 7.1

Определение меди в плазме крови: аналитические сигналы при отсутствии (а) и наличии (б) модификатора. Температура пиролиза — 600°C

в этом, необходимо использовать метод добавок — добавить к пробе раствор с известным содержанием определяемого элемента. Если увеличение аналитического сигнала при введении дополнительного количества атомов определяемого элемента меньше ожидаемого, а при увеличении температуры пиролиза величина аналитического сигнала падает (за счет перехода во время пиролиза в газовую фазу некоторого количества атомов пробы), то необходимо использовать модификатор (см. п. 5.5). Одним из наиболее эффективных модификаторов является раствор PdNO_3 . Введение до ввода пробы 10–20 мкл 0,2–0,5% раствора PdNO_3 позволяет на 300–500°C увеличить температуру пиролиза (без потерь определяемого элемента), эффективно разрушить матрицу пробы и существенно уменьшить матричные эффекты. Для иллюстрации сказанного приведем виды аналитических сигналов, полученных при определении Cu в плазме крови в отсутствие и при наличии модификатора (рис. 7.1).

Как видно из рисунка, совместное применение пиролиза и модификатора позволяет существенно увеличить величину аналитического сигнала.

Существенным ограничением для максимальной массы пробы в данном случае служит не только величина не селективного поглощения, но и появление в электротермическом атомизаторе углеродного остатка при массе навески $m > 10$ мг. При $m = 10$ мг углеродный остаток не накапливается или накапливается достаточно медленно — не менее чем за 50–100 определений.

Высокоселективный метод ЗМПС (анализатор МГА-915) оказался весьма эффективен при разработке стандартных образцов крови для разных аналитических методов.

Таблица 7.4

Определение свинца в стандартных образцах крови

№ СО	Определенное содержание элемента в стандартном образце, $C_{\text{сп}}$ (мкг/л)	Паспортное содержание элемента в стандартном образце, $C_{\text{пасп}}$ (мкг/л)
694	8,5	10,0
1094	18,2	16,5
1098	49,6	51,3

В табл. 7.4 приведены результаты, полученные при определении свинца в стандартных образцах крови. Из таблицы видно хорошее совпадение определенных и паспортных значений содержаний.

7.1.1.3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В КРОВИ И МОЧЕ

Определение селена как в крови, так и в моче — достаточно сложные аналитические задачи. На их примере подробно рассмотрим весь набор приемов, используемых в атомно-абсорбционном анализе с электротермической атомизацией.

В анализе использовались зеэмановский атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915 производства ООО «Люмэкс». Отбор проб крови производился в соответствии с требованиями клинических лабораторных исследований.

Объем отбираемой пробы крови — 1 см^3 . Пробы хранились в полиэтиленовой посуде в морозильной камере холодильника (температура -18°C). Из-за высокой вязкости крови перед анализом производилось ее четырехкратное разбавление бидистиллированной водой. Разбавленная проба крови с помощью дозатора вводилась в графитовую кювету атомизатора. Вместе с пробой в атомизатор также вводился модификатор — раствор нитрата палладия, с концентрацией 10 г/дм^3 . Затем автоматически выполнялись операции сушки, пиролиза, атомизации и очистки печи, после чего печь остужалась.

Оптимизация параметров процесса анализа селена в пробах крови. Результатом оптимизации является выбор таких параметров процедур сушки, пиролиза, атомизации пробы и такого объема модификатора, которые позволяют реализовать полноту выхода анализируемых атомов при максимальном объеме пробы и минимальном неселективном поглощении, поскольку неселективное поглощение ухудшает предел обнаружения. При 100% атомизации устраняется неконтролируемая погрешность, связанная с изменением состава пробы. Кроме того, в этом случае можно обойтись без использования стандартных образцов

крови для построения градуировочной зависимости, то есть можно применять градуировочную зависимость, построенную по водным растворам. Поскольку пиролиз не позволяет полностью устранить матричные эффекты, то в анализе использовался модификатор — нитрат палладия (см. п. 5.4). Исследование зависимости интегрального аналитического сигнала при определении селена в пробах крови от вводимого объема модификатора позволило установить оптимальный объем модификатора — 20 мм^3 (концентрация Pd в модификаторе — 10 г/дм^3).

Оптимизация температуры пиролиза. На рис. 7.2 представлена зависимость величины интегрального аналитического сигнала от температуры пиролиза при определении селена в пробах крови.

Как видно из рисунка, недостаточная температура пиролиза не позволяет полностью разрушить органическую матрицу, завышенная приводит к частичной потере определяемого селена. Также на основании рис. 7.2 можно определить, что при температуре пиролиза 700°C наблюдалось наибольшее значение интегрального аналитического сигнала.

Оптимизация температуры атомизации. На рис. 7.3 представлена зависимость величины аналитического сигнала от температуры атомизации при определении селена в пробах крови.

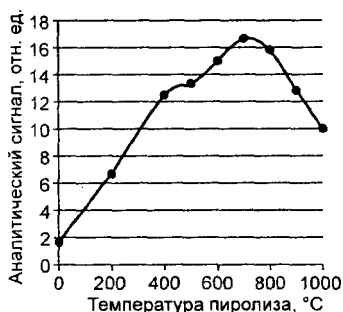


Рис. 7.2

Определение Se в крови. Зависимость аналитического сигнала от температуры пиролиза

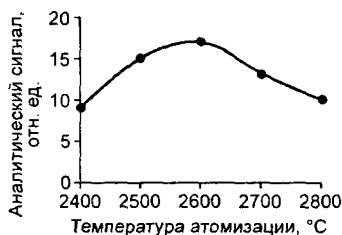


Рис. 7.3

Зависимость величины аналитического сигнала при определении селена в крови от температуры атомизации

Таблица 7.5

Оптимальные параметры анализа для проб крови

Процесс	Время, с	Температура, °С	Процесс	Время, с	Температура, °С
Сушка	30	120	Очистка	2	2700
Пиролиз	20	700	Охлаждение графитовой кюветы	70	—
Атомизация	2	2600			

Низкая температура атомизации (меньше 2600°C) уменьшает эффективность атомизации селена. Завышенная приводит к увеличению коэффициента диффузии атомов и, как следствие, к уменьшению времени их удержания, что уменьшает аналитический сигнал. Из рисунка видно, что оптимальная температура атомизации составляет 2600°C.

В табл. 7.5 приведены оптимальные параметры процесса анализа.

Содержание селена в моче находится в диапазоне 0,01–20 мкг/л, что в десятки раз ниже его содержания в крови (3–100 мкг/л). В то же время матричные эффекты для мочи существенно сильнее, чем для крови. При анализе мочи наблюдается очень высокая депрессия аналитического сигнала и очень высокий уровень неселективного поглощения. И то и другое связано с высокими концентрациями хлоридов и фосфатов в моче. В то же время из-за низкого содержания Se в моче разбавление пробы невозможно. В этих условиях применение модификатора не позволяет полностью устранить матричные эффекты — эффективность атомизации в данном случае невысока и, главное, нестабильна, а высокая величина неселективного поглощения в несколько раз увеличивает пределы обнаружения, которые становятся выше фонового содержания Se в моче. Поэтому для определения Se в моче использовался гидридный метод (см. п. 6.3), тем более что, как видно из табл. 7.2, пределы обнаружения Se при прямом вводе пробы недостаточно низки на фоновом уровне даже при отсутствии матричных эффектов. В то же время гидридный метод, в принципе, позволяет решить эту задачу для всех проб. В этом случае гидрид селена переносится

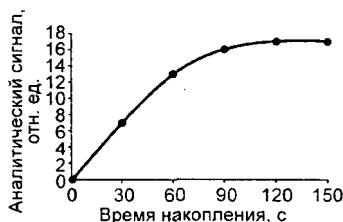
потоком аргона из реакционной ячейки в графитовую печь, находящуюся при температуре, достаточной для диссоциации гидроксида.

Оптимизация параметров анализа селена в пробах мочи заключалась в выборе времени накопления гидроксида селена в электротермическом атомизаторе при температуре 400°C , соответствующей температуре разложения гидроксида селена и температуре атомизации пробы. Основным требованием являлась полнота переноса селена током аргона и полнота выхода анализируемых атомов в процессе атомизации.

Оптимизация времени накопления. На рис. 7.4 представлена зависимость аналитического сигнала при определении селена в пробах мочи от времени накопления.

Из рисунка видно, что при времени накопления, превышающем 120 с, практически весь гидрид селена переносится из реакционной ячейки в атомизатор. Оптимальная температура атомизации при накоплении гидроксида селена в печи была несколько ниже оптимальной температуры при анализе крови и составила 2500°C . Практически такие же оптимальные параметры были получены при определении мышьяка в моче.

Рис. 7.4
Зависимость величины аналитического сигнала от времени накопления гидроксида селена в атомизаторе



Рассмотренная методика была использована для анализа мочи и крови у детей, проживающих в загрязненном и курортном районах Санкт-Петербурга. Кроме Se в моче определялись As и Hg (методика определения ртути в моче представлена в п. 7.3). В крови определялся только селен. Было обнаружено, что у детей с пониженным коэффициентом физического развития (КФР) содержание токсичных элементов (As, Hg) в крови и моче выше, чем у детей с высоким КФР (см. рис. 7.5).

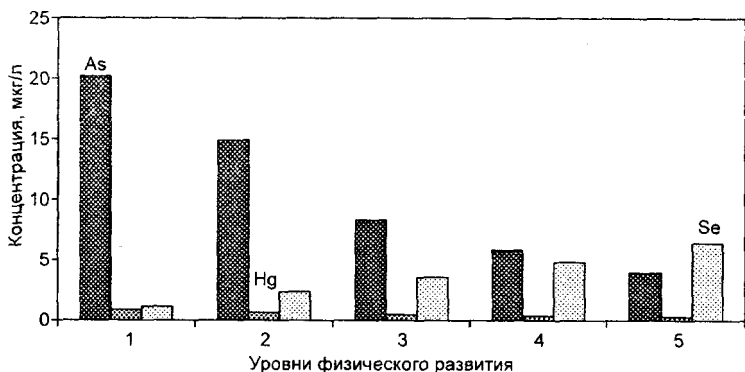
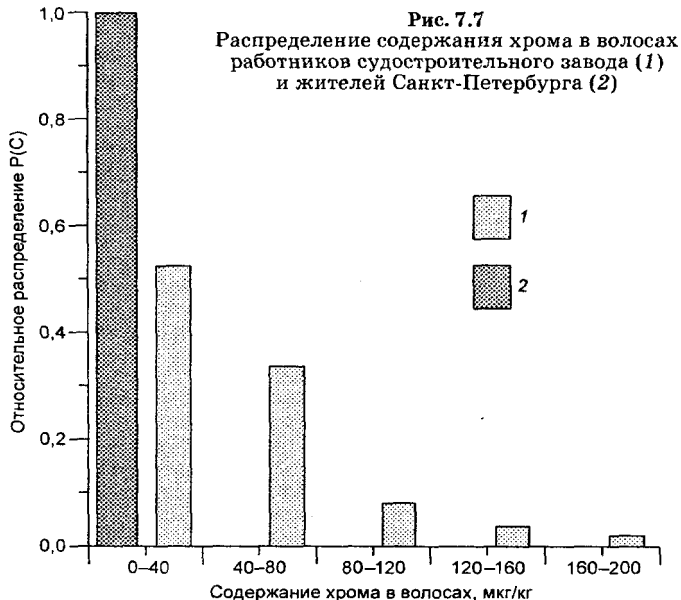
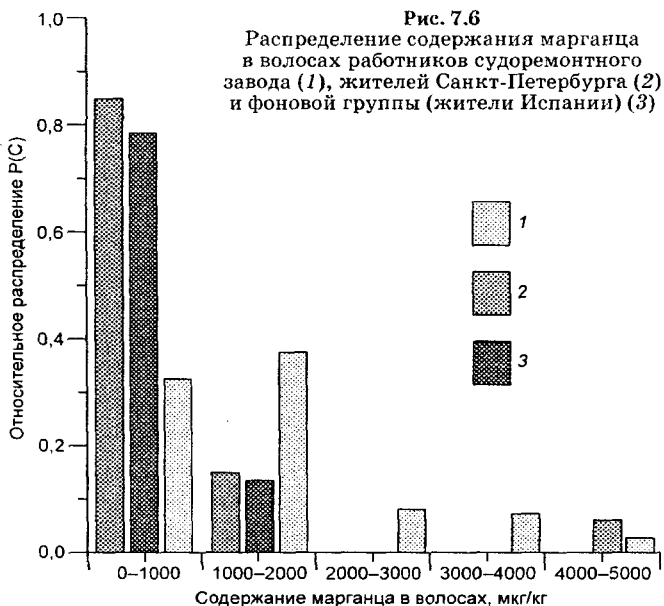


Рис. 7.5
Зависимость содержания As, Hg, Se в моче детей
от уровня их физического развития

В то же время для селена ситуация обратная — его содержание в моче тем выше, чем выше уровень КФР. Можно сделать предположение, что селен, являющийся, согласно исследованиям последних лет, необходимым микроэлементом (мощный антиоксидант), в определенной степени влияет на состояние здоровья дошкольников, и его дефицит в организме проявляется в снижении КФР. Отметим, что содержание Se в крови в обеих группах детей (от 1 до 8 мкг/л) значительно ниже нормального содержания (20 мкг/л). По-видимому, это связано с пониженным содержанием селена в пище данного региона России.

7.1.1.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА, ХРОМА И НИКЕЛЯ В ВОЛОСАХ

При анализе этих элементов в волосах величину неселективного поглощения удалось существенно снизить без потерь определяемого элемента за счет применения сравнительно высокотемпературного пиролиза при температуре 1300°C. При температуре выше 1300°C наблюдались потери марганца. Для примера, на рис. 7.6 и рис. 7.7 приведены диаграммы распределения содержания Mn и Cr в волосах у работников предприятия, на котором интенсивно используются сварочные работы, у фоновой группы и у жителей Санкт-Петербурга.



Как видно из диаграмм, уровень содержания определяемых элементов для работников, контактирующих с этими элементами по роду своей деятельности, значительно выше, чем у людей из фоновой группы.

7.1.1.5.
СРЕДНИЕ СОДЕРЖАНИЯ
И ВРЕМЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ
ЭЛЕМЕНТОВ В КРОВИ

Для выработки критериев, позволяющих более или менее однозначно говорить об отклонении содержания элементов от среднего (для данного района) содержания, необходимо знать это среднее содержание, его разброс для разных людей и временные изменения для одного и того же человека. Одним из наиболее удобных и эффективных методов, позволяющих решить указанные задачи, является зеемановская спектрометрия. В качестве примера на рис. 7.8–7.10 представлены средние значения у нескольких испытуемых для меди, марганца и свинца, полученные как утром, так и вечером.

Диаграммы наглядно демонстрируют, что содержание меди в крови как для разных людей, так и во времени меняется весьма слабо, изменения содержания марганца чуть

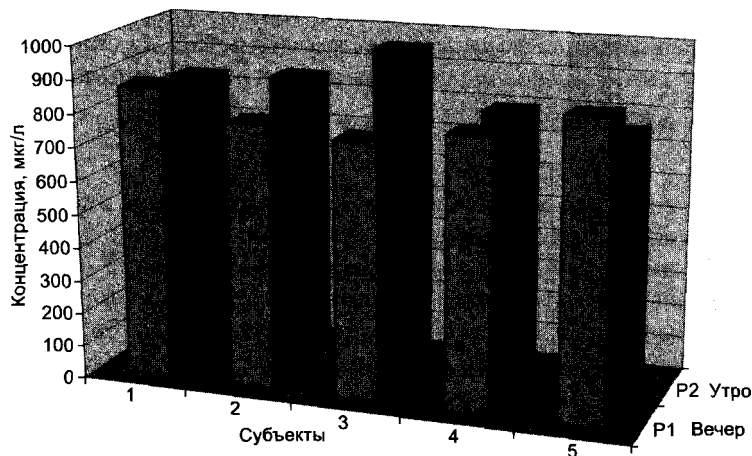


Рис. 7.8
Временные тренды Si в крови

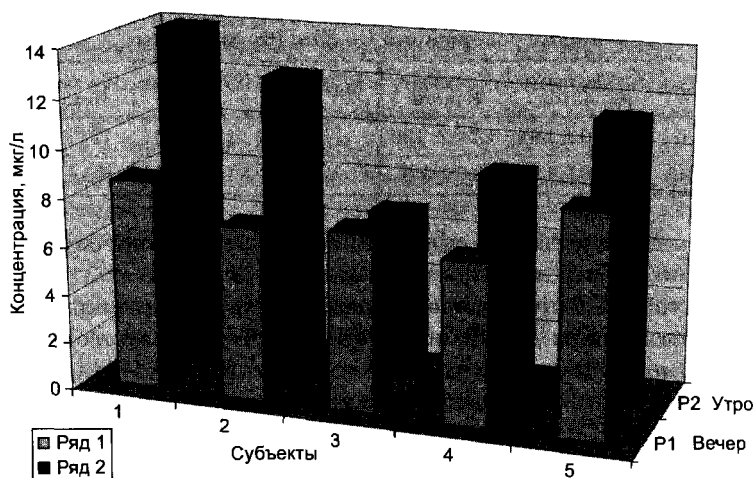


Рис. 7.9
Временные тренды Mn в крови

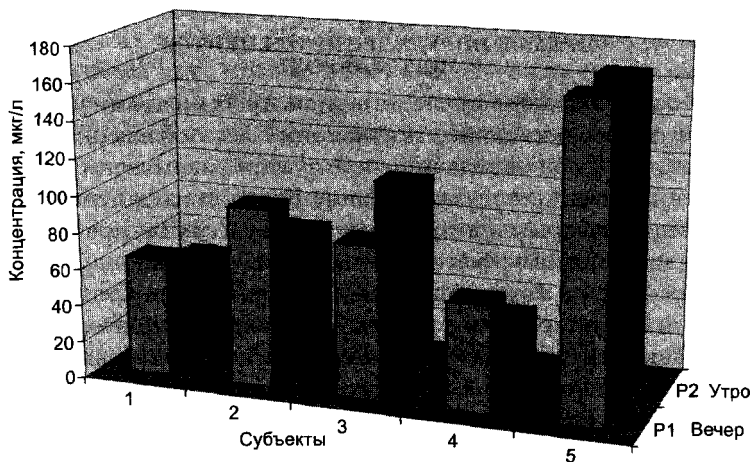


Рис. 7.10
Временные тренды Pb в крови

больше. Это и понятно, поскольку медь и марганец являются биологически активными элементами. Присутствие свинца в организме не является необходимым — его концентрация в крови определяется балансом между свинцом, потребленным с пищей и водой и выведенным из организма.

Таблица 7.6

Фоновые содержания Cu, Mn, Pb, Al в крови

Элемент	С _{ср} , мкг/л, СПб.	С _{ср} , мкг/л, Италия	Элемент	С _{ср} , мкг/л, СПб.	С _{ср} , мкг/л, Италия
Cu	900 ± 150	1225 ± 120	Pb	130 ± 35	157 ± 30
Mn	9,7 ± 1,5	8,8 ± 1,3	Al	100 ± 25	60 ± 20

Поэтому и колебания содержания свинца в крови наблюдаются в более широком диапазоне.

В табл. 7.6 представлены средние содержания ряда элементов в крови для 30 жителей СПб. Там же приведены средние значения этих элементов для жителей Италии.

Как видно из таблицы, концентрации эссенциальных элементов (Cu и Mn) для жителей разных стран близки, впрочем, оказались близки и содержания свинца, что свидетельствует о сходстве рационов жителей Санкт-Петербурга и Италии.

7.1.2. ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Поскольку даже после пиролиза пробы в атомизаторе уровень неселективного поглощения весьма высок, для решения подобной задачи используется фактически только зеемановская спектрометрия. Кроме неселективного поглощения серьезную проблему в данном случае представляют матричные эффекты в сочетании с довольно низким содержанием в морской воде многих элементов. Стандартным подходом, развитым в многочисленных публикациях китайских исследователей, является комбинированный вариант с использованием пиролиза с максимальной температурой, при которой еще отсутствуют потери определяемого элемента и различных модификаторов. Впрочем, элементы с высокой температурой атомизации, такие как Mo, Ni, Cr, V, можно определять в морской воде и без модификаторов, достаточно применить пиролиз с температурой 1500–1800°C. При такой температуре практически устраняется влияние матрицы на величину аналитического сигнала, а с неселективным поглощением успешно справляется зеемановская схема коррекции.

Средне- и легколетучие элементы определять без модификаторов не удастся. Для перевода определяемых элементов из летучей хлоридной в устойчивую оксидную форму в качестве модификаторов эффективны сильные окислители, в частности NH_4NO_3 .

Отметим, что при использовании модификаторов возникает достаточно серьезная проблема их загрязнения определяемым элементом. Иногда при определении труднолетучих элементов модификатор можно очистить непосредственно в печи, предварительно сильно нагрев ее. Однако в большинстве случаев с загрязнением приходится мириться — в этом случае оно, а не аппаратные возможности анализатора, определяет предел обнаружения.

7.2.

АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ ПРОБ

Для ряда объектов анализа, в частности, таких как растительность, геологические пробы, керамика, абразивы и др., их перевод в раствор для последующего ввода в графитовую печь представляет собой весьма трудоемкую задачу, требующую к тому же, как правило, большого времени. Прямой ввод порошковых проб в атолизатор в этом случае, конечно, резко увеличивает производительность и упрощает процедуру анализа. Однако процедура дозирования порошков в стандартный атолизатор оказалась весьма сложной и не всегда корректной. Кроме того, матричные эффекты в этом случае становятся нестабильными (из-за вариации состава пробы, размеров частиц и положения самой пробы в атолизаторе), следовательно, их учет с помощью стандартных образцов проблематичен. Применение специальных, как правило, открытых атолизаторов существенно усложняет анализатор и ухудшает аналитические характеристики метода. Наиболее эффективным подходом в данном случае является использование стабилизированных взвесей. В этом случае удовлетворительно решается проблема дозирования — можно воспользоваться техникой, применяемой для дозирования обычных растворов. Тип атолизатора тоже не меняется. Устраняется чреватая существенными ошибками процедура

растворения пробы. Кроме того, подобный подход позволяет в довольно широких пределах менять концентрацию определяемых элементов во вводимой пробе, что недоступно для обычных порошков (понятно, что при отсутствии возможности разбавления ряд распространенных элементов не может быть определен). При работе со взвешиваемыми основными проблемами становятся их гомогенизация и стабилизация. Наиболее эффективным способом гомогенизации в настоящее время считается ультразвуковое перемешивание. Для стабилизации взвеси можно использовать довольно простые варианты: добавлять во взвесь 2–5% азотной кислоты в комбинации с 0,005% Tritron X-100, хотя в ряде случаев, по-видимому, можно обойтись и обычной водой.

7.3. АНАЛИЗ ВОЗДУХА, ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ И ГАЗОВ

7.3.1. НАКОПЛЕНИЕ ВОЗДУШНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ НА ФИЛЬТРАХ

Проблема загрязнения воздуха металлами, абсорбированными на поверхности аэрозольных частиц, в последние годы становится все более серьезной. Глобальное загрязнение в значительной степени связано с аэрозольными частицами и различными газами, выбрасываемыми промышленными предприятиями. Необходимость в мониторинге состава аэрозольных частиц *in situ* в настоящее время широко признана, что стимулирует усилия по адаптации лабораторных анализаторов для измерений *in situ*.

До сих пор основным методом определения содержания элементов в аэрозолях воздуха (а кроме ртути практически все элементы находятся в воздухе в основном в аэрозольном виде) является метод с накоплением аэрозолей на фильтрах. Обычный накопитель включает воздушный насос, держатель для фильтра, фильтр, измеритель скорости потока воздуха. После прокачки воздуха через фильтр последний растворяется в концентрированной кислоте или, что более удобно, накопленные на поверхности фильтра

аэрозоли смываются в раствор. В последнем случае используются фильтры, сделанные из фибергласа с размерами пор от 0,05 до 0,5 мкм. Содержание анализируемых элементов в этом растворе определяется с помощью одного из методов спектрального анализа (атомно-абсорбционного, ICP ES, ICP MS или др.). После вычитания фоновых содержаний определяемых элементов в кислоте и материале фильтра по известным объемам раствора и прокачанного воздуха рассчитывается содержание элементов в аэрозолях воздуха в мкг/м^3 или нг/м^3 . Основными проблемами этого метода являются относительно высокие содержания широкого круга элементов в материале фильтров и кислотах (даже хорошо очищенных). Это приводит к необходимости прокачки больших объемов воздуха ($> 1 \text{ м}^3$) через фильтр. Время пробоотбора при этом, как правило, измеряется в часах. Кроме того, процедура разложения фильтра (если не используется смыв с фильтра) весьма продолжительна — 2–3 ч. В результате производительность и оперативность этого метода невысоки. Правильность анализа также невысока, поскольку флуктуации содержания элементов от фильтра к фильтру достигают десятков процентов, что существенно ухудшает неконтролируемую ошибку определения.

7.3.2. НАКОПЛЕНИЕ ВОЗДУШНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ В АТОМИЗАТОРЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО И УДАРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Метод прямого и быстрого определения содержания элементов в воздухе без осаждения аэрозолей на фильтре весьма привлекателен, поскольку в этом случае устраняется влияние флуктуаций фоновых содержаний элементов в фильтре и кислотах, время накопления существенно уменьшается и устраняется необходимость в пробоподготовке. Кроме того, анализаторы, в которых используется прямое определение, позволяют определять содержание элементов в воздухе *in situ*. Но пределы обнаружения систем с прямым анализом воздуха (например, ICP ES или ICP MS) на несколько порядков выше, чем фоновые концентрации элементов в воздухе.

Система с электростатическим осаждением позволяет значительно снизить пределы обнаружения и, в то же время, сохранить высокую оперативность анализа. В последние годы были предложены и исследованы несколько аналитических систем с электростатическим осаждением аэрозолей на вольфрамовом стержне, в графитовом атомызаторе и на тонкостенном металлическом полове катодe.

Вольфрамовый стержень помещался в тефлоновую трубку. Воздух прокачивался через трубку с оптимальной скоростью 1–1,5 л/мин. На стержень подавалось напряжение 10–30 кВ. После осаждения стержень помещался в графитовый атомызатор для количественного определения осажденного элемента. Но эффективность осаждения в данном случае была неопределенна и, по-видимому, не очень высока, поскольку время накопления оказалось достаточно велико — 30–60 мин.

Метод осаждения аэрозолей в графитовом атомызаторе гораздо более эффективен. Поначалу применялась специально изготовленная графитовая печь с двумя поперечными отверстиями (через них проходило резонансное излучение). Для возбуждения коронного разряда вдоль главной оси атомызатора была введена молибденовая игла, которая не вынималась из атомызатора во время атомызации, поэтому данная система позволяла определять только относительно низкотемпературные элементы — такие как Pb, Cd, Bi и др. (при температурах, превышающих 2300°C молибденовая игла быстро разрушалась). Воздух прокачивался вдоль главной оси атомызатора со скоростью до 1 л/мин. Кроме того, использование короткого оптического пути в графитовой печи и относительно низкой скорости прокачки (для скорости прокачки, большей чем 1 л/мин, эффективность осаждения падала) потребовало для определения фоновых концентраций времени накопления 20–60 мин.

Аналитическая система с электростатическим накоплением аэрозолей в газоразрядном атомызаторе — тонкостенном металлическом полове катодe (ТМПК) — позволяет создать мобильный анализатор, но пределы обнару-

жения для него оказались в 4–5 раз хуже, чем пределы обнаружения для графитовой печи.

В последнее время предложена и исследована новая аналитическая система, основанная на методе электростатического осаждения аэрозолей в графитовой печи с прокачкой воздуха через дозировочное отверстие печи Массмана. Электростатическая система была интегрирована в серийный атомно-абсорбционный анализатор МГА-915 с методом коррекции неселективного поглощения, основанным на зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии. Подобная система, в принципе, позволяет определять содержание элементов в аэрозолях воздуха в широком диапазоне концентраций при малых временах накопления, а также содержание элементов в воздухе, выдыхаемом человеком.

Для понимания процессов, происходящих при электростатическом осаждении аэрозолей в атолизаторе, рассмотрим основы теории осаждения аэрозолей.

7.3.2.1. МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО И УДАРНОГО ОСАЖДЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ

В основе теории метода ударного осаждения лежит кинетическая теория движения частиц в потоке. Процесс ударного осаждения — импакцию — можно описать, используя уравнение движения аэрозольной частицы, если выбрать соответствующим образом поле скоростей. В случае простейшей модели импакции для сферической частицы, движение которой описывается законом Стокса, для импактора с круглым выходным отверстием можно записать

$$Stk = \rho d^2 U C_c / 9 \mu D, \quad (7.1)$$

где U — средняя линейная скорость потока на выходе из сопла, d — диаметр частицы, D — выходной диаметр сопла, ρ — плотность частицы (характерные значения ρ — 1 г/см³), μ — вязкость воздуха (при 20°C $\mu = 1,81 \cdot 10^{-4}$ г/(см·с), C_c — поправка Каннингема (для $d = 1$ –10 мкм $C_c = 1$, для $d = 0,1$ мкм $C_c = 3$), Stk — число Стокса.

Для диаметра 50% -ного улавливания величина $Stk^{1/2} = 0,475$, тогда перепишем (7.1)

$$d_{50} = (9Stk\mu D / \rho UC_c)^{1/2}. \quad (7.2)$$

Используя это уравнение и константы, описанные выше, можно получить данные о теоретическом размере частиц, при котором происходит их 50% -ное осаждение, в зависимости от параметров используемой системы (частицы с диаметром $d \gg d_{50}$ улавливаются полностью, а с $d \ll d_{50}$ не улавливаются вообще). Кроме того, уравнение (7.1) дает информацию, которая позволяет изменять диапазон размеров улавливаемых частиц (за счет изменения нижней границы отсечки) при изменении скорости прокачки воздуха и геометрии импактора. Отметим, что при выводе уравнения (7.1) был сделан ряд допущений и не рассматривались сопутствующие процессы, поэтому на практике экспериментальная зависимость $d_{50} = F(U, D)$ может отличаться от теоретической. Ограниченность используемой модели прежде всего связана с допущениями, использованными при выводе уравнения Навье–Стокса. Газ в данном случае считается несжимаемым и его плотность везде постоянна. Это допущение удовлетворительно выполняется при прокачке воздуха через дозирующее отверстие графитового атоизатора (см. ниже), но не работает при прокачке воздуха через капилляр, соединенный с атоизатором. В последнем случае какие-либо оценки возможны только на основе численных методов.

При рассмотрении механизма **электростатического осаждения**, как правило, описывают процессы электризации аэрозолей под воздействием приложенного электрического поля и движение частиц в таких полях. Наиболее часто для зарядки частиц используют метод с применением коронного разряда. Решение уравнения зарядки для сферической проводящей частицы диаметром d в однородном электростатическом поле напряженностью E_0 дает следующее выражение для предельного заряда, приобретаемого частицей:

$$n_s = \xi E_0 d^2 / 4e, \quad (7.3)$$

где $\xi = 3\varepsilon / (\varepsilon + 2)$, ε — диэлектрическая проницаемость частицы.

Скорость накопления заряда определяется на основании выражений для плотности тока и полного электрического потока в предположении, что энергия ионов, приобретенная в электрическом поле, мала по сравнению с их тепловой энергией, размер частицы много больше средней длины свободного пробега ионов:

$$n / n_s = t / (t + t_0), \quad (7.4)$$

где $t = 1 / (\pi N_0 e Z)$, N_0 — средняя концентрация ионов (для коронного разряда в воздухе $N_0 = 10^7 - 10^9 \text{ см}^{-3}$), Z — подвижность ионов (характерная величина Z для воздушных ионов составляет $1,4 - 22 \text{ [см/с] / [В/см]}$).

За время $t = t_0$ частица получит заряд, равный половине предельного, причем относительные скорости зарядки частиц различных размеров одинаковы.

Модель дрейфа заряженной аэрозольной частицы в электрическом поле в общем виде строится с учетом гравитационных, инерционных и электрических сил. В предположении, что электрические силы преобладают, а гравитационными и инерционными силами можно пренебречь, выражение для скорости дрейфа частицы v_d диаметром d , заряженной до предельного значения n_s (см. (7.3)), запишется в виде

$$v_d = \xi E E_0 d C_c / 12 \pi \mu, \quad (7.5)$$

где E_0 — напряженность поля, заряжающего частицу, E — напряженность поля осадителя.

Если объемная скорость прокачки для цилиндрического пробоотборника равна v , то эффективность осаждения частиц β можно оценить:

$$\beta = 1 - \exp\left(-\frac{S v_d}{v}\right), \quad (7.6)$$

где S — полная площадь поверхности осадителя (в нашем случае — площадь внутренней поверхности атомизатора). Выражение (7.6) известно как уравнение Дойча, и его общая форма подтверждена на практике.

Рассмотренные процессы в электростатическом пробоотборнике дают информацию о возможности изменения эффективности осаждения частиц с различным диаметром, варьируя скорость потока воздуха и напряженность поля. Однако на практике зависимость эффективности осаждения от размера частиц будет иметь сложный вид, особенно для сложных геометрий осадителя, так как при выводе уравнений (7.1)–(7.6) были сделаны допущения, упрощающие выкладки, и не учитывались некоторые возможные процессы.

7.3.2.2. ОРТОГОНАЛЬНАЯ СИСТЕМА ВВОДА ВОЗДУШНОГО ПОТОКА

Большая часть работ по электростатическому накоплению аэрозолей воздуха в атомизаторе связана с использованием коаксиальной системы ввода воздушного потока (рис. 7.11).

В этом случае воздух прокачивается вдоль оси графитового атомизатора, вдоль той же оси расположена остро заточенная игла, изготовленная из молибдена или вольфрама. На иглу подается отрицательный потенциал с напряжением около 3 кВ. При этом на ее конце возникает коронный разряд — источник электронов, наличие которых в воздухе приводит к появлению отрицательных ионов кислорода. Последние с большой вероятностью прилипают к аэрозольным частицам и, следовательно, передают им заряд. Заряженные аэрозоли в электрическом поле, создаваемом разностью потенциалов между иглой (-3 кВ)

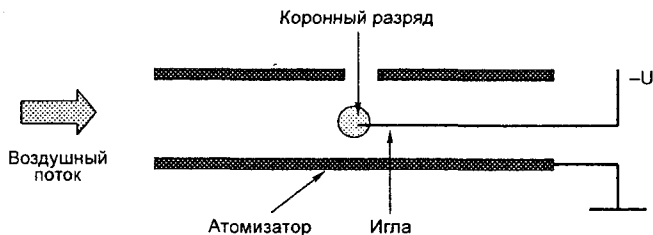


Рис. 7.11
Схематическое изображение коаксиальной системы
ввода воздушного потока

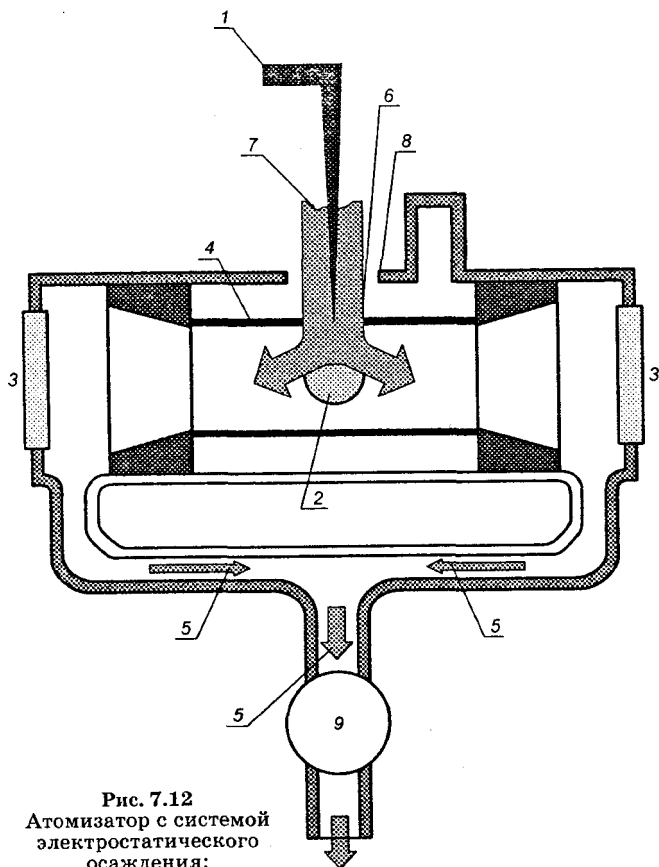


Рис. 7.12
Атолизатор с системой
электростатического
осаждения:

1 — вольфрамовая игла; 2 — коронный разряд; 3 — окно; 4 — графитовая печь; 5 — порты для откачки воздуха и продувки печи аргоном; 6 — отверстие для ввода иглы и прокачки анализируемого воздуха; 7 — дозировочное отверстие в печи Массмана; 8 — корпус атолизатора; 9 — измеритель скорости потока.

и атолизатором (0 В), дрейфуют к атолизатору и осаждаются на нем. Отметим, что эффективность осаждения аэрозолей в коаксиальной системе близка к 100% только для скоростей прокачки воздуха, не превышающих 1 л/мин. При больших скоростях заряженные аэрозоли не успевают за время нахождения внутри атолизатора достичь стенки, и эффективность осаждения резко падает.

При симметричном вводе воздушного потока через центральное дозирующее отверстие атоизатора с откачкой воздуха через его торцы (ортогональная система — см. рис. 7.12) в центре атоизатора появляется зона с относительно малыми линейными скоростями прокачки, что увеличивает время нахождения аэрозолей в атоизаторе и позволяет поднять скорость прокачки до 3 л/мин при сохранении высокой (95–99%) эффективности осаждения аэрозолей.

Следовательно, уменьшается время накопления пробы и увеличивается производительность анализа. Кроме того, в ортогональной системе появляется возможность использования ударного осаждения аэрозолей в атоизаторе, что может быть полезно для оценки распределения аэрозольных частиц по размерам. Поэтому рассмотрим только систему с ортогональным вводом анализируемого воздуха.

Схема и принцип работы анализатора МГА-915 рассмотрены в пп. 2.3.3. В устройстве используется метод

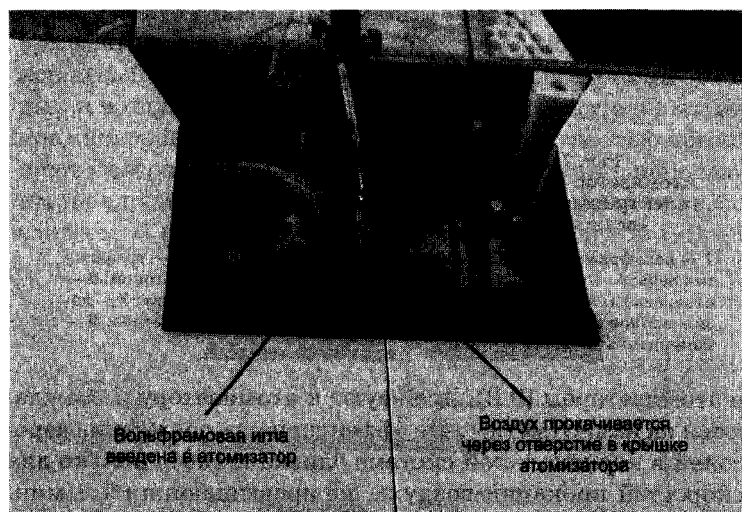


Рис. 7.13
Осаждение аэрозолей воздуха в атоизаторе
зеemanовского спектрометра МГА-915

коррекции неселективного поглощения, основанный на зеемановской модуляционной поляризационной спектрометрии. Фотография части спектрометра с оборудованием для электростатического осаждения представлена на рис. 7.13.

Анализатор МГА-915 сфотографирован в момент осаждения аэрозолей в атомизаторе. Вольфрамовая игла введена в атомизатор, а анализируемый воздух прокачивается через печь.

Окружающий воздух прокачивался через дозирочное отверстие графитовой печи. Остро заточенная вольфрамовая игла являлась частью серийного автосэмплера. Перед прокачкой воздуха игла вводилась в атомизатор, и на нее подавалось высокое напряжение ($U = 2900\text{--}3200\text{ В}$), при этом на конце иглы возникал коронный разряд. После осаждения аэрозолей игла автоматически выводилась из атомизатора (чтобы предохранить ее от разрушения при атомизации). Скорость прокачки воздуха v измерялась автоматически измерителем скорости потока, но не была стабилизирована и могла меняться в процессе работы на 10%, поэтому объем прокачанного воздуха V определялся как $V = \int v dt$. Ток коронного разряда регулировался изменением напряжения U от 0 до 40 мкА. Скорость прокачки регулировалась в диапазоне 0,5–12 л/мин.

С целью оценки эффективности электростатического осаждения аэрозолей содержание элементов в воздухе определялось одновременно и с помощью обычного метода осаждения на фильтре. Использовался фильтр из поливинилхлорида (АФА-ХП-20, ООО «Экрос»). Скорость прокачки воздуха через фильтр регулировалась в диапазоне 0–100 л/мин. Для обработки фильтра после прокачки использовалась стандартная процедура. Осажденные на фильтре частицы смывались 0,5% HNO_3 кипячением в течение 10–15 мин. Полученный раствор анализировался на анализаторе МГА-915 по стандартному протоколу.

Для определения содержания элементов в выдыхаемом воздухе, последний вводился в объем между графитовой печью и атомизатором (см. рис. 7.14).

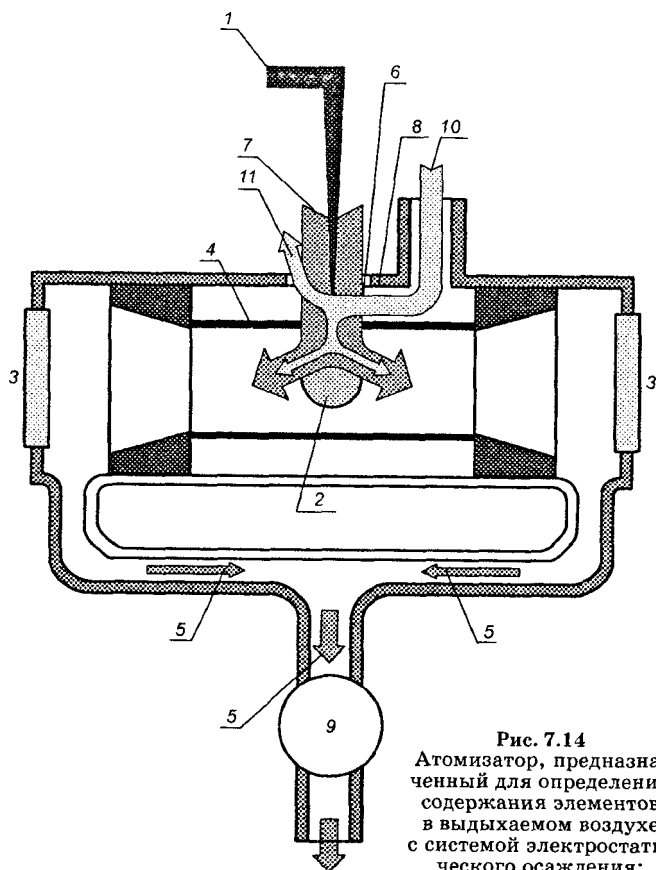


Рис. 7.14
Атомизатор, предназначенный для определения содержания элементов в выдыхаемом воздухе с системой электростатического осаждения:

1 — вольфрамовая игла; 2 — коронный разряд; 3 — окно; 4 — графитовая печь; 5 — порты для откачки воздуха и продувки печи аргоном; 6 — отверстие для ввода иглы и прокачки анализируемого воздуха; 7 — дозировочное отверстие в печи Массмана; 8 — корпус атомизатора; 9 — измеритель скорости потока; 10 — ввод выдыхаемого воздуха; 11 — сброс избытка выдыхаемого воздуха.

Скорость выдыхаемого воздуха была порядка 5–6 л/мин, что превышало скорость прокачки воздуха через графитовую печь, следовательно, устранялась возможность разбавления выдыхаемого воздуха окружающим воздухом.

Метод электростатического осаждения может быть эффективно использован, если эффективность осаждения

аэрозолей $\beta \approx 100\%$. В этом случае для градуировки метода можно использовать стандартные растворы. В случае, если $\beta \ll 100\%$, для градуировки необходимо использовать аэрозоли с известным содержанием определяемого элемента. Но природный состав аэрозолей и их распределение по размерам зависит от анализируемого объекта и, конечно, отличается от любого используемого при градуировке. Следовательно, величина β для анализируемых аэрозолей отличается от величины β для градуировочной процедуры. В ряде исследований показано, что эффективность осаждения β для продольной геометрии при скорости прокачки $v \approx 1$ л/мин и токе коронного разряда $I_{cd} > 10$ мкА порядка 100% . Но для ортогональной системы прокачки величина β и, тем более, ее зависимость от скорости прокачки и тока коронного разряда неизвестны. Ее адекватное определение возможно фактически только с помощью косвенных экспериментов, таких как параллельное определение содержания элементов в воздухе с помощью метода электростатического осаждения и известным методом с осаждением аэрозолей на фильтре.

Параметры системы осаждения аэрозолей — ток коронного разряда и скорость прокачки — существенно влияют на эффективность β . Для оптимизации этих параметров были исследованы зависимости массы осажденных

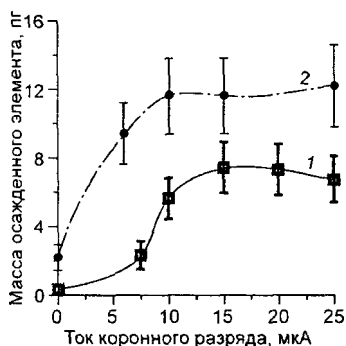


Рис. 7.15

Зависимость массы осажденного Cd (1) и Pb (2) от тока коронного разряда. Скорость прокачки — 3 л/мин

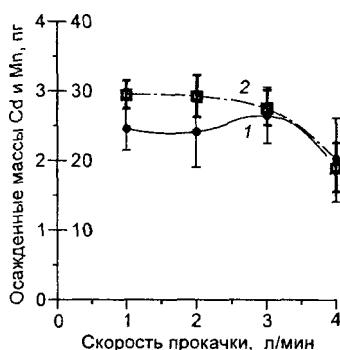


Рис. 7.16

Зависимость осажденных масс Cd и Mn от скорости прокачки воздуха через атомизатор

элементов от тока коронного разряда и скорости прокачки. Полученные результаты представлены на рис. 7.15 и 7.16; каждая точка на графиках — результат усреднения по 6 измерениям, прокаченный объем — 9 л.

Рисунки демонстрируют, что оптимальная скорость прокачки для ортогональной системы находится в диапазоне 2–3 л/мин. При больших скоростях уменьшается эффективность осаждения, при меньших — увеличивается время накопления. Как видно из рис. 7.16, при скоростях прокачки 1–3 л/мин эффективность осаждения β постоянна. Независимость β от скорости прокачки, как следует из выражения 7.6, реализуется, если $\beta \approx 100\%$.

Кроме того, как видно из рис. 7.15, аналитический сигнал не зависит от тока коронного разряда, если ток превышает 12 мкА. Следовательно, заряд, который получают частицы при токе, большем, чем 12 мкА, и скорости прокачки, меньшей, чем 3 л/мин, по-видимому, достаточен для практически полного осаждения аэрозолей в графитовом атолизаторе. Отметим, что аналитические сигналы для Cd и Pb насыщаются при одном и том же значении тока коронного разряда.

При проведении исследований было замечено, что при I_{cd} , превышающем 30–35 мкА, напряжение превышает 3100 В, тогда возможен искровой пробой между иглой и внутренней поверхностью графитовой печи. Возникновение искрового пробоя, в свою очередь, резко уменьшает эффективность осаждения аэрозолей. Поэтому в анализаторе используется ток коронного разряда в диапазоне 15–30 мкА, обычно 20–25 мкА. Если значение I_{cd} выходит за эти пределы, напряжение разряда автоматически увеличивается или уменьшается.

Для более точного определения эффективности электростатического осаждения β был поставлен эксперимент по параллельному определению содержания Mn, Pb, Cr, Cd и Cu в лабораторном воздухе методом электростатического осаждения и с помощью стандартного метода с накоплением аэрозолей на фильтре. Скорость прокачки через фильтр составляла 600 л/мин, а время накопления на одном фильтре находилось в диапазоне 8–17 ч.

Таблица 7.7

Сравнительные результаты определения содержания элементов в воздухе методами осаждения на фильтре и электростатического осаждения в атоизаторе

Элемент	Фильтр, фоновая концентрация в смыве, нг/мл	Фильтр, концентрация в растворе после промывки, нг/мл	ΔC , нг/мл	Фильтр, объем прокачанного воздуха, м ³	Время прокачки через фильтр, ч	Электростатическое осаждение, объем прокачанного воздуха, л	Электростатическое осаждение, время прокачки, мин	Фильтр, концентрация в воздухе, нг/м ³	Электростатическое осаждение, концентрация в воздухе, нг/м ³	Δ , %
Cu	$3,5 \pm 0,5$	$37,4 \pm 2$	$33,9 \pm 2$	31,3	9,4	2	2	108 ± 7	$109,5 \pm 7$	-1,5
	$3,5 \pm 0,5$	$35,9 \pm 2$	$32,4 \pm 2$	29,4	8,2	2	2	110 ± 7	104 ± 7	-6
	$3,5 \pm 0,5$	$41,1 \pm 2$	$37,6 \pm 2$	40	11,1	2	2	94 ± 7	107 ± 7	15
Mn	$3,25 \pm 0,5$	$11,7 \pm 0,6$	$8,5 \pm 0,6$	31,3	9,4	3	1,5	27 ± 2	25 ± 2	-8
	$3,25 \pm 0,5$	$13,2 \pm 0,6$	$10,0 \pm 0,6$	29,4	8,16	3	1,5	34 ± 2	30 ± 2	-12
	$3,25 \pm 0,5$	$16 \pm 0,6$	$12,8 \pm 0,6$	40	11,1	3	1,5	32 ± 2	31 ± 2	-3
Cr	$1,5 \pm 0,2$	$3 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,3$	48,7	13,5	5	2,5	$3,0 \pm 0,6$	$2,6 \pm 0,2$	-12
	$1,5 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,3$	62	17,2	5	2,5	$4,3 \pm 0,6$	$4,1 \pm 0,2$	-5
	$1,5 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,3$	58	16,1	5	2,5	$4,7 \pm 0,6$	$4,3 \pm 0,2$	-9
Pb	$1,5 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,3$	59	16,4	9	5	$4,7 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,3$	2
	$1,5 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,2$	$1,95 \pm 0,3$	48	13,3	9	5	$4,7 \pm 0,6$	$4,5 \pm 0,3$	-4
	$1,5 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$	$2,85 \pm 0,3$	55	15,5	9	5	$6,0 \pm 0,6$	$5,7 \pm 0,3$	-5
Cd	$0,21 \pm 0,05$	$0,61 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,07$	34	9,4	2	2	$1,18 \pm 0,15$	$1,02 \pm 0,05$	-14
	$0,21 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,05$	$0,39 \pm 0,07$	56	15,6	2	2	$0,78 \pm 0,15$	$0,62 \pm 0,05$	-20
	$0,21 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,05$	$0,64 \pm 0,07$	49	13,6	2	2	$1,31 \pm 0,15$	$1,23 \pm 0,05$	-7

Концентрация каждого элемента в воздухе определялась поочередно с помощью метода электростатического осаждения. Полученные данные усреднялись по времени и сравнивались с данными, полученными при осаждении аэрозолей на фильтрах. Результаты представлены в табл. 7.7.

Отметим, что фоновые концентрации в растворах, полученных после смыва пробы с фильтров, были в 2–10 раз ниже, чем соответствующие концентрации в растворе после смыва с фильтров накопленной на них пробы. Как видно из таблицы, концентрации элементов в воздухе, определенные с помощью методов осаждения на фильтрах и электростатического накопления (при оптимальных скоростях прокачки и токе коронного разряда 20–25 мкА) в атомизаторе, совпадают в пределах экспериментальной ошибки. Это позволяет использовать водные растворы для градуировки анализатора.

Величина относительного стандартного отклонения S_r , определенная по 10–12 последовательным измерениям содержания какого-либо элемента в воздухе, зависит от объема прокачанного воздуха и от концентрации в нем определяемого элемента. Существование подобных зависимостей определяется концентрацией аэрозольных частиц в лабораторном воздухе N_p . В этом случае

$$N_p \approx (S_r)^{-2}, \quad (7.7)$$

если относительное стандартное отклонение для растворов (3–5%) значительно меньше величины S_r (7–25%). В табл. 7.8 представлены оценки концентрации аэрозольных частиц, сделанные на основе выражения (7.7) для Cd.

Как видно из таблицы, при использовании малых объемов прокачки воздуха при одном элементопределении

Таблица 7.8

Величина S_r для разных объемов прокачанного воздуха и разной концентрации Cd

Концентрация Cd, нг/м ³	Объем прокачанного воздуха, л	S_r	Концентрация частиц, м ⁻³
0,35	8	0,17	4500 ± 1000
0,4	16	0,12	4100 ± 1000
5,8	8	0,07	27000 ± 8000

(1–2 л) регистрируется, в обычных условиях, всего несколько (4–10) частиц, что приводит к довольно большой величине $S_r = 0,12\text{--}0,15$. При использовании серии измерений с усреднением концентрации величина S_r естественно уменьшается. Отметим, что для уменьшения ошибки определения, связанной с небольшим количеством накопленных в атомизаторе частиц, лучше использовать большие объемы прокачки — 8–10 л и более.

Как видно из рис. 7.12, система с ортогональным вводом анализируемого воздуха позволяет работать с относительно большими скоростями прокачки — вплоть до 3 л/мин. Указанная скорость приблизительно в 3 раза больше максимально допустимой при аксиальном вводе потока в атомизатор. Это позволяет при использовании рассматриваемой системы увеличить чувствительность или уменьшить время накопления. Увеличение максимально возможной скорости прокачки в системе с ортогональным вводом потока можно объяснить следующими факторами.

1. Давление воздуха в атомизаторе в момент прокачки ниже атмосферного, поэтому скорость дрейфа заряженных аэрозольных частиц выше, чем для атмосферного давления (см. выражения (7.5), (7.6)).

2. Линейная скорость потока вблизи дна печи под дозирочным отверстием низка, что увеличивает эффективность осаждения для частиц, попавших в эту зону.

3. Воздушный поток прижимается ко дну графитового атомизатора, что уменьшает время дрейфа заряженной частицы на стенку.

Как видно из рис. 7.15, аналитический сигнал регистрируется и при отсутствии тока коронного разряда $I_{cd} = 0$. В этом случае работает только ударное осаждение, которое регистрируется в ортогональной системе и практически отсутствует при продольной прокачке. Наличие ударного осаждения в ортогональной системе означает, что в графитовом атомизаторе осаждаются частицы, диаметр которых превышает $d_m = 2\text{--}3$ мкм (величина d_m определяется скоростью прокачки u и линейной скоростью частиц). Отметим, что метод ударного осаждения позволяет получить дополнительную информацию о распределении частиц по размерам.

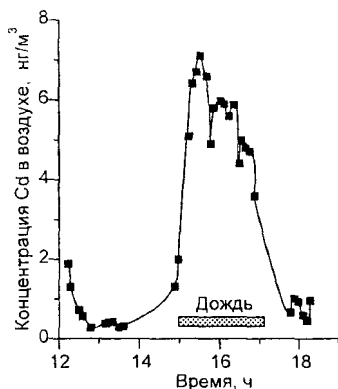


Рис. 7.17
Временной профиль концентрации кадмия в лабораторном воздухе (в течение 6 ч)

Таблица 7.9

Концентрации элементов
в воздухе лаборатории
и их пределы обнаружения

Элемент	Концентрация в лабораторном воздухе, нг/м³	Время накопления, мин	Предел обнаружения для времени накопления = 5 мин
Mn	2–30	2	0,06
Pb	0,5–6	2–5	0,2
Cd	0,3–6	2	0,007
Cu	20–120	2–5	0,15
Se	< 0,5	15	1,2
Fe	20–50	2	0,12
Cr	2–5	2–4	0,08

Временной профиль концентрации кадмия в лабораторном воздухе представлен на рис. 7.17.

Как видно из рисунка, концентрация кадмия резко возрастает с началом дождя, что, по-видимому, связано с увеличением концентрации водных аэрозолей в воздухе.

В табл. 7.9 даны диапазоны концентраций, зарегистрированные для лабораторного помещения в течение нескольких дней, время накопления и пределы обнаружения для ряда элементов.

Как видно из таблицы, высокая чувствительность рассматриваемой системы позволяет определять низкие содержания элементов в течение короткого времени — 2–5 мин (фактически в реальном времени). При определении содержания элементов в промышленных выбросах время накопления может быть существенно уменьшено.

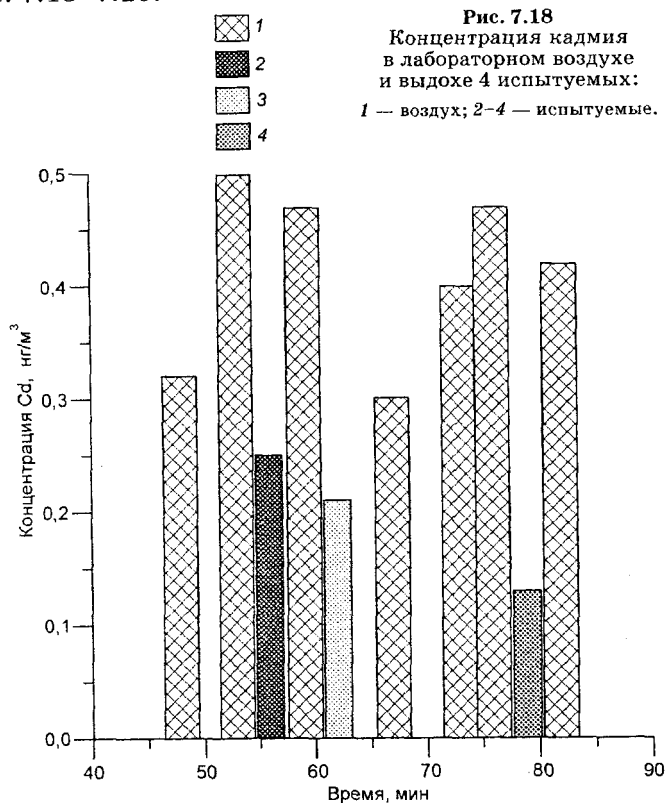
7.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ

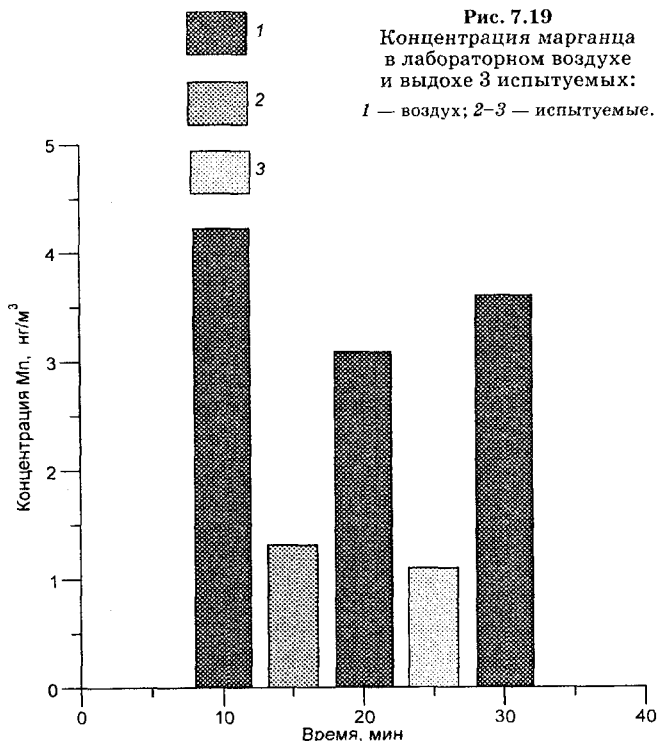
Одно из интересных применений представленной системы по определению концентрации элементов в воздухе — определение содержания элементов в выдохе человека. Подобная информация может быть использована как для определения количества абсорбированного в легких

элемента, так и для оценки содержания какого-либо элемента в организме человека.

Рассмотрим процесс измерения подробно. Как известно, объем одного выдоха составляет 2–3 л, поэтому при времени выдоха меньше 0,5 мин объемная скорость выдоха превышает объемную скорость прокачки. Избыточный выдыхаемый воздух сбрасывается через отверстие в крышке атомизатора (см. рис. 7.14).

С помощью подобной системы определялось содержание кадмия, марганца и селена в выдохе нескольких испытуемых. Практически одновременно определялось содержание этих элементов в воздухе лабораторного помещения. Сравнительные результаты представлены на рис. 7.18–7.20.





В табл. 7.10 приведены соответствующие данные по селену с указанием пола испытуемого. Каждое приведенное значение усреднялось по 3 измерениям.

Как видно из рисунков и таблицы, результаты для кадмия и марганца заметно отличаются от результатов, полученных для селена. Концентрация Cd и Mn в выдыхаемом воздухе существенно ниже, чем концентрация этих элементов в окружающем воздухе. От 60 до 70% кадмия и марганца, содержащихся в аэрозолях воздуха, абсорбируются в легких.

Отметим, что для атомарной ртути коэффициент ингаляционного поглощения составляет 80% (см. далее, пп. 7.4.3). Остальная часть атомов ртути (20%) не попадает в легкие и при выдохе выводится из организма. Относительная величина поглощения для Cd и Mn, как видно

Рис. 7.20
Концентрация селена
в лабораторном воздухе
и выдохе испытуемого

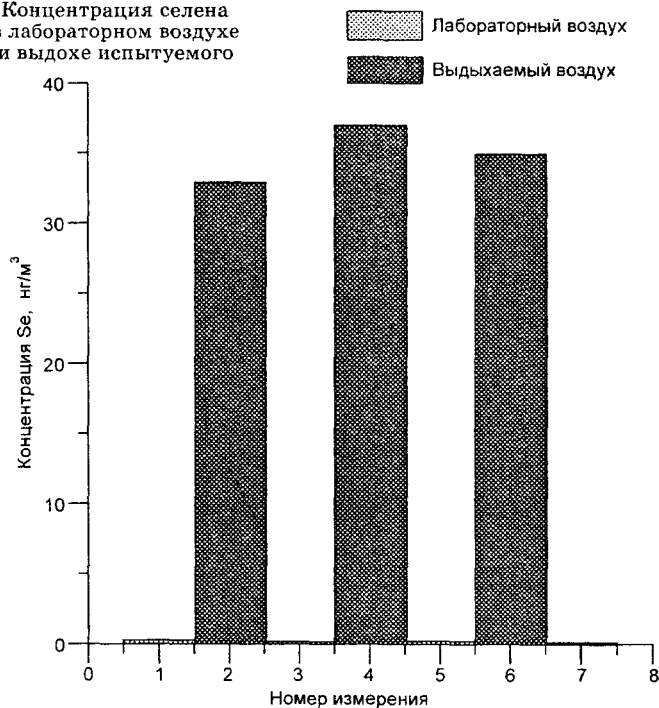


Таблица 7.10

**Концентрация Se в выдыхаемом воздухе
для разных испытуемых**

Испы- туемый	Пол	Концентрация Se в выдыхаемом воздухе, нг/м³	Испы- туемый	Пол	Концентрация Se в выдыхаемом воздухе, нг/м³
1	М	22 ± 3	5	М	25 ± 3
2	М	34 ± 3	6	Ж	24 ± 3
3	М	35 ± 3	7	Ж	65 ± 3
4	М	62 ± 3	8	Ж	81 ± 3

из рис. 7.18 и 7.19, несколько меньше, чем для ртути (см. рис. 7.32). По-видимому, это связано с присутствием этих элементов в водяных аэрозолях, выдыхаемых из легких. Для селена концентрация в выдохе значительно выше, чем в окружающем воздухе (табл. 7.10 и рис. 7.19).



Рис. 7.21
Анализ выдыхаемого воздуха. Вдох

Содержание селена можно определить непосредственно в выдохе человека и связать измеренную концентрацию с содержанием этого элемента в организме человека. В то же время для Mn и Cd в данном случае можно определить только количество абсорбированного в легких элемента. Как видно из табл. 7.10, концентрация Se в выдыхаемом воздухе различна для разных испытуемых и изменяется в пределах 20–80 нг/м³. По-видимому, летучие соединения Se (в первую очередь Se(CH₃)₂) испаряются в легких и осаждаются на водных аэрозолях, образующихся там же.

При использовании системы очистки воздуха от аэрозолей можно определять содержания широкого круга элементов в выдохе человека, работа этой системы проиллюстрирована на рис. 7.21 и 7.22.

Воздух от компрессора через угольный фильтр и клапан поступает к испытуемому, который в этот момент делает вдох. Часть фильтрованного воздуха поступает под крышку атомизатора и прокачивается через атомизатор,



Рис. 7.22

Анализ выдыхаемого воздуха. Выдох

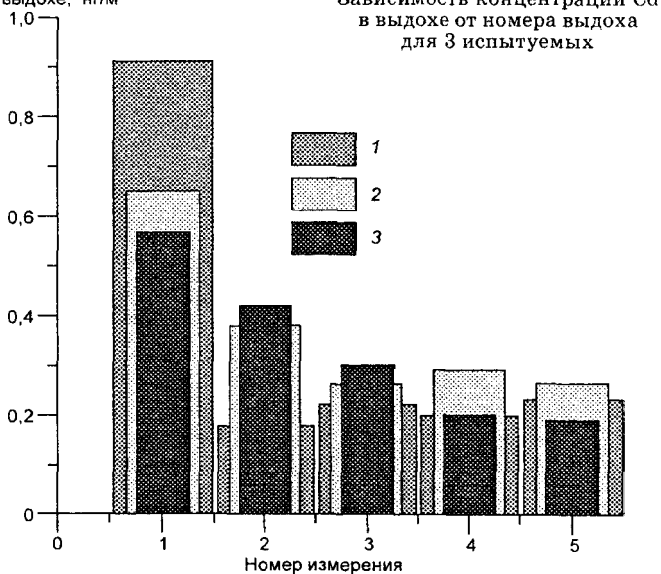
но аэрозоли не осаждаются в атомизаторе, поскольку в этот момент коронный разряд выключен (рис. 7.21) и, кроме того, воздух достаточно хорошо очищен. Затем клапан закрывается, включается коронный разряд, и испытуемый делает выдох (рис. 7.22).

Выдыхаемый воздух прокачивается через атомизатор, где осаждаются аэрозоли, содержащие определяемые элементы.

В частности, в этом случае удастся уверенно зарегистрировать содержание в выдохе таких токсичных элементов, как Cd и Pb . На рис. 7.23 и 7.24 представлены изменения их концентрации.

Как видно из этих рисунков, для Cd и Pb одно/два первых измерения дают существенно большую концентрацию в выдохе, чем последующие. Это связано с загрязнением бронхов и легких определяемым элементом из лабораторного воздуха. После нескольких циклов продува бронхов и легких фильтрованным воздухом концентрации определяемых элементов стабилизируются. Поэтому

Концентрация Cd
в выдохе, нг/м^3



Концентрация Pb
в выдохе, нг/м^3

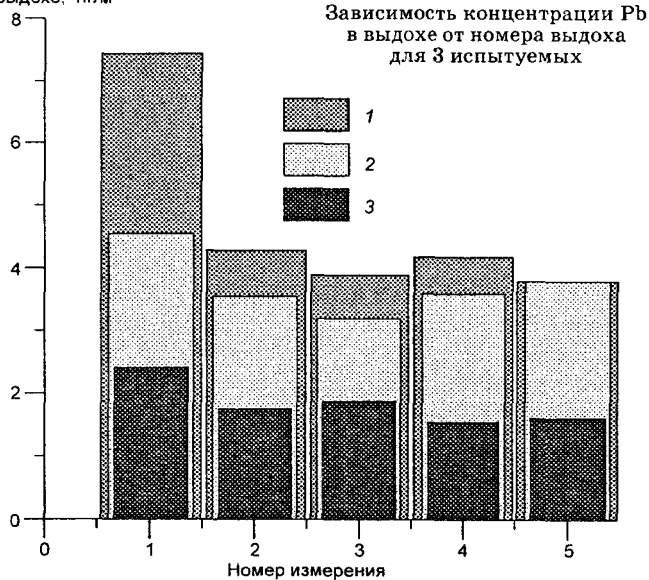


Таблица 7.11

Концентрации Se, Pb и Cd в лабораторном и выдыхаемом воздухе и пределы обнаружения этих элементов

Элемент	Время накопления, мин	Концентрация в выдыхаемом воздухе, нг/м ³	Концентрация в лабораторном воздухе, нг/м ³	Предел обнаружения, нг/м ³
Se	2	20–80	< 0,5	0,6
Pb	3–8	0,5–5	5–25	0,1
Cd	8	0,02–0,2	0,3–6	0,007

при определении концентрации элементов в выдохе первые два измерения отбрасывались.

В табл. 7.11 приведены концентрации селена, свинца и кадмия в лабораторном и выдыхаемом воздухе, а также пределы обнаружения этих элементов.

7.3.4.

ПАРАЛЛЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕЛЕНА, СВИНЦА И КАДМИЯ В ВЫДОХЕ И КРОВИ ИСПЫТУЕМЫХ

Качество информации, которую можно получить в экспериментах по определению содержания элементов в выдохе в значительной степени зависит от наличия или отсутствия корреляции между их концентрацией в выдыхаемом воздухе и в крови и, следовательно, в организме человека. В исследованиях определялась корреляция между содержанием Cd, Pb и Se в выдыхаемом воздухе и крови для 4 испытуемых. Методика определения содержания этих элементов в крови описана в разделах 7.1.1.2 и 7.1.1.3.

На рис. 7.25 приведены относительные содержания кадмия в выдохе и крови.

Аналогичные зависимости для свинца и селена представлены соответственно на рис. 7.26 и 7.27.

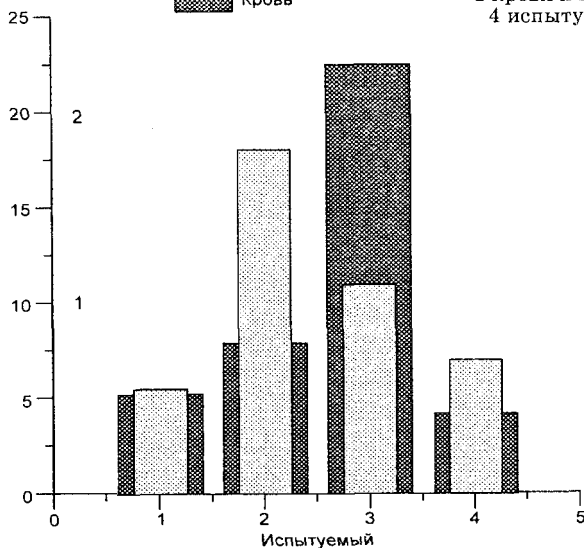
Как видно из этих рисунков, для свинца и селена корреляция между концентрациями в выдохе и крови регистрируется достаточно уверенно. В то же время для кадмия подобная корреляция отсутствует. Для селена и свинца в этом случае в выдохе, по-видимому, присутствуют такие летучие соединения, как $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, которые сорбируются на водных аэрозолях,

Концентрация кадмия
В крови,
нг/мл

В выдохе,
нг/м³

Выдыхаемый воздух
Кровь

Рис. 7.25
Концентрация Cd
в крови и выдохе
4 испытуемых

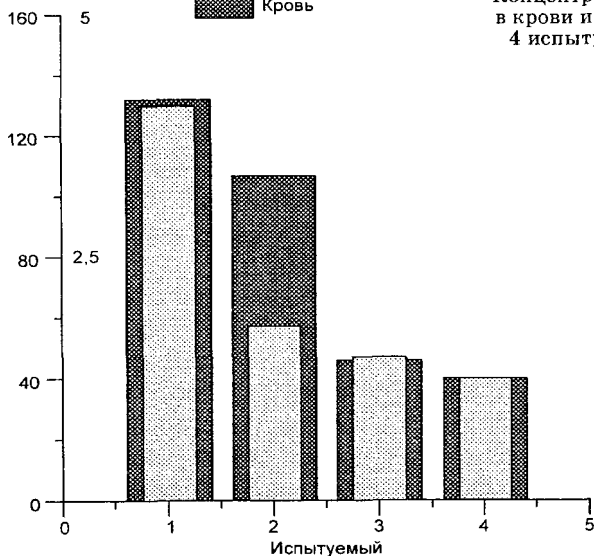


Концентрация свинца
В крови,
нг/мл

В выдохе,
нг/м³

Выдыхаемый воздух
Кровь

Рис. 7.26
Концентрация Pb
в крови и выдохе
4 испытуемых



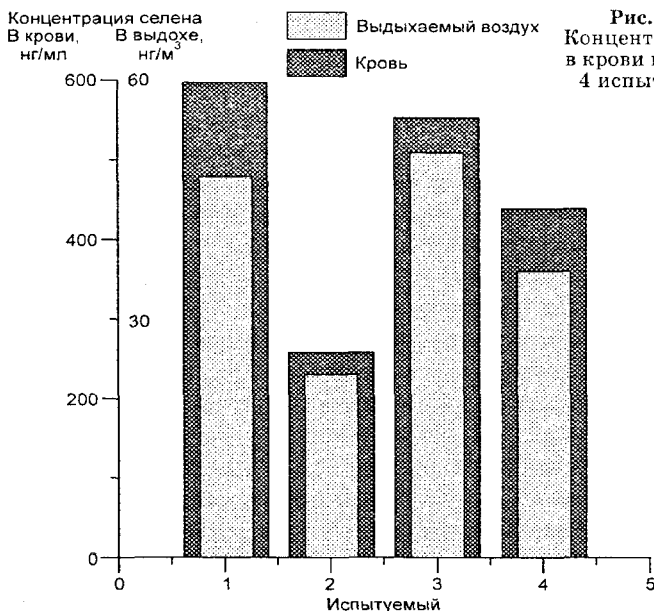


Рис. 7.27
Концентрация Se
в крови и выдохе
4 испытуемых

присутствующих в выдохе. В то же время летучие соединения кадмия в выдохе отсутствуют. Наличие кадмия в выдохе, по-видимому, связано только с поверхностным загрязнением бронхов и легких кадмием, содержащимся в воздухе.

В принципе, метод с электростатическим осаждением выдыхаемых аэрозолей в атомизаторе будет работать не только при атомно-абсорбционном окончании, также подходят ICP MS и ICP ES с электротермической атомизацией, однако их реализация — дело ближайшего будущего.

7.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ

Традиционный подход к задаче определения содержания элементной ртути в газе (атмосферный воздух, природный газ, дымовой и технологический газы) заключается в следующем. На первом этапе в течение определенного времени анализируемый газ прокачивается через

ловушку, в которой поглощаются пары ртути. На втором — накопленная ртуть выделяется из поглощающей ловушки и поступает в газ-носитель, который затем подается в ртутный анализатор, где определяется масса накопленной ртути. Зная объем прокачанного за время накопления газа и массу накопленной ртути, можно определить концентрацию ртути в анализируемом газе. Увеличивая или уменьшая время накопления ртути в ловушке, можно соответственно снижать или повышать предел обнаружения. Селективность измерения определяется соответствующим выбором материала ловушки — в идеале из прокачиваемого газа должны улавливаться только пары ртути. В качестве ловушек используются растворы кислот с окислителями (например, раствор 20% HNO_3 + 4% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) или твердые сорбенты (например, золотая проволока). Наибольшее распространение получил твердый сорбент. В нем собственно сорбентом ртути является золотая проволока, которая намотана на нихромовую проволоку; последняя при пропускании электрического тока нагревается, и вся накопленная на золотой проволоке ртуть выделяется в газовую фазу. Достоинством данного подхода следует считать невысокие требования к чувствительности и селективности конечного спектрометра (предел обнаружения можно варьировать временем накопления, а селективность определяется материалом сорбента). С другой стороны, все недостатки данного подхода связаны именно с наличием этапа накопления. Как правило, наблюдается существенный «эффект памяти» — после анализа пробы с высокой концентрацией ртути для измерения пробы с низкой концентрацией для полного удаления ртути требуется провести 6–10 отжигов (при работе с твердым сорбентом) или промыть сосуды (при работе с поглотительным раствором).

На эффективность накопления ртути в ловушках существенно влияют примеси, находящиеся в анализируемом газе (например, для твердого сорбента это пары воды, различные органические соединения). Также необходимо постоянно контролировать процесс старения сорбента.

Таким образом, для устранения указанных существенных недостатков необходимо использовать методы

определения содержания ртути без промежуточного этапа ее накопления, например зеемановскую спектрометрию. Следует отметить, что при проведении измерений этим методом удастся значительно снизить уровень шума относительно бескоррекционного спектрометра за счет устранения влияния фликкер-шума и, соответственно, снизить предел обнаружения, который в данном случае будет определяться только дробовым шумом. Селективность измерения обеспечивается тем, что происходит сравнение поглощения двух лучей, распространяющихся по одному пути, разница длин волн которых составляет величину порядка ширины атомной линии. В этом случае для большинства молекул наблюдается одинаковое поглощение обоих лучей. Соответственно, рассеяние на твердых частицах и отражение от различных поверхностей одинаково для обоих лучей, что не приводит к возникновению дифференциального поглощения. Это позволяет применять многоходовые аналитические кюветы, эффективная длина которых может достигать десятка метров, соответственно, увеличить чувствительность измерений в сотни раз и отказаться от этапа накопления даже для измерений фоновых концентраций ртути в атмосфере.

Поэтому далее в параграфе, посвященном определению содержания ртути, рассматриваются приложения только зеемановской спектрометрии к решению различных практических задач.

7.4.1. РТУТНЫЙ СПЕКТРОМЕТР НА ОСНОВЕ МЕТОДА ЗЕЕМАНОВСКОЙ МОДУЛЯЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Рассмотрим работу ртутного анализатора RA-915+ (фирма «Люмэкс», РФ), созданного на основе ЗМПС. Блок-схема анализатора представлена на рис. 2.11, а внешний вид — на рис. 7.28.

Анализируемый газ подается в анализатор через пробоотборную линию, подключенную к газовому входу, или непосредственно через газовый вход в случае анализа

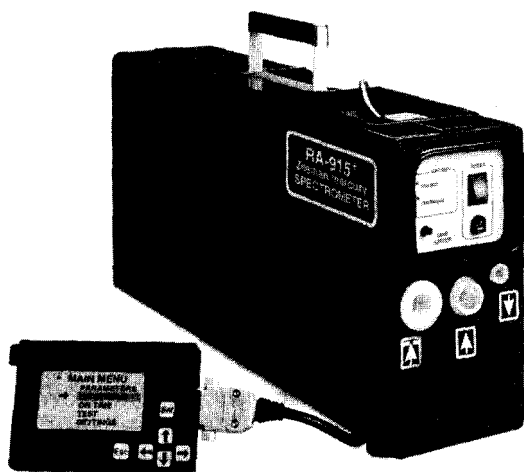


Рис. 7.28
Зеемановский анализатор RA-915+

атмосферного воздуха. С газового входа газ поступает в клапан, который направляет его в аналитический или нулевой газовый канал. В аналитическом канале установлен пылевой фильтр, предназначенный для удаления твердых частиц из газового потока; в нулевом — ртутный фильтр, удаляющий ртуть из газового канала. После прохождения клапана с фильтрами анализируемый газ поступает в многоходовую кювету, в которой методом зеемановской спектроскопии определяется концентрация ртути. На выходе многоходовой кюветы установлен побудитель расхода, обеспечивающий объемную скорость пробоотбора атмосферного воздуха в диапазоне 10–20 л/мин. Таким образом, для измерения содержания ртути в данной точке необходимо сначала провести холостое измерение (установить клапан в положение, когда анализируемый газ проходит через ртутный фильтр). При этом текущий уровень аналитического сигнала будет принят за нулевой уровень концентрации. После этого следует переключить клапан в положение, когда анализируемый газ непосредственно поступает в многоходовую кювету, и зафиксировать полученную концентрацию ртути.

Для градуировки ртутных анализаторов используется несколько методов, перечислим наиболее широко применяемые:

- 1) введение насыщенных паров ртути объемным дозатором в поток газа или воздуха;
- 2) применение генераторов паров ртути с постоянным и контролируемым потоком атомов ртути;
- 3) использование баллонов с азотом с известной концентрацией ртути;
- 4) использование метода холодного пара для введения известной массы ртути в анализатор;
- 5) применение кювет различной толщины с насыщенными парами ртути.

Первые три метода требуют аттестованного оборудования или расходных материалов, достаточно дорогостоящих. Кроме того, необходима регулярная проверка оборудования. Четвертый метод обеспечивает хорошую точность измерений, но достаточно трудоемок. Наиболее удобен пятый метод, называемый методом эффективной концентрации, который в основном применяется для калибровки зеемановских спектрометров. Рассмотрим его подробнее.

Герметичная кювета малой толщины (до 30 мм) содержит каплю металлической ртути. В этом случае кювета наполнена насыщенными парами ртути, давление которых при данной температуре хорошо известно. Тогда, если толщина кюветы равна l_{cc} , оптическая плотность паров ртути D_{cc} в ней определяется соотношением

$$D_{cc} = \sigma l_{cc} C_{sat}(T), \quad (7.8)$$

здесь $C_{sat}(T)$ — концентрация насыщенных паров ртути при данной температуре.

Поскольку АА спектрометры измеряют оптическую плотность, то точно такую оптическую плотность D_{cc} могут создать пары ртути в многоходовой кювете длиной L с концентрацией C_{eff} , то есть

$$D_{cc} = \sigma L C_{eff}. \quad (7.9)$$

Тогда из (7.8) и (7.9) получаем выражение для эффективной концентрации ртути в многоходовой кювете:

$$C_{eff} = l_{cc} C_{sat}(T) / L. \quad (7.10)$$

Таким образом, при установке калибровочной кюветы в оптический поток можно сравнить полученное и эффективное значения.

Обычно используется набор из 6 калибровочных кювет различной толщины (от 1 до 30 мм). Набор устанавливается и выдерживается около часа при однородной стабильной температуре (измеряется с помощью термометра с точностью $0,1^{\circ}\text{C}$). Затем кюветы поочередно ставятся в оптический поток, и для каждой фиксируются значения аналитического сигнала. По полученным значениям аналитического сигнала и по эффективным значениям, рассчитанным для каждой кюветы при измеренной температуре, строится калибровочный график в осях C_{eff} (эффективная концентрация) — S (аналитический сигнал). При калибровке с помощью набора кювет с насыщенными парами ртути важно соблюдать условие, чтобы температура в месте нахождения кювет и в месте установки кюветы в оптический поток была одной и той же. В противном случае рассчитанная эффективная концентрация не будет соответствовать измеренному сигналу. Использование кювет с насыщенными парами ртути позволило создать удобную и эффективную систему внутреннего контроля для анализатора РА-915+.

При использовании многоходовой кюветы можно измерять концентрацию ртути в диапазоне $5\text{--}20000\text{ нг/м}^3$. Существуют практические задачи, для решения которых нужно измерять как большие, так и меньшие концентрации. С этой целью в анализаторе используются аналитические кюветы различной длины, что позволяет смещать весь динамический диапазон. Так, например, использование аналитических кювет длиной 20, 8 и 1 см позволяет сместить динамический диапазон приблизительно в 25, 150 и 1000 раз соответственно. Таким образом, с помощью аналитических кювет различной длины можно измерять как фоновые концентрации ртути в атмосферном воздухе ($1\text{--}5\text{ нг/м}^3$), так и насыщенные пары ртути (13 мг/м^3 при 18°C). Для снижения уровня флуктуаций измеряемых концентраций используется временное усреднение аналитического сигнала. В этом случае величина шума, опреде-

ляющая предел обнаружения, снижается как $\Delta t^{-1/2}$, где Δt — время усреднения. Указанные выше диапазоны реализуются при времени усреднения 1 с. Для таких задач, как проведение фоновое мониторинга атмосферного воздуха, используется время усреднения 300 с, что позволяет достичь предела обнаружения на уровне 0,3–0,5 нг/м³.

7.4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Необходимость определения содержания ртути в воздухе обусловлена, в частности, наличием предельно допустимых концентраций (ПДК) для ртути в воздухе. В России ПДК атомарной ртути в атмосферном воздухе населенных мест составляет 0,3 мкг/м³, в воздухе рабочей зоны — 10 мкг/м³ (максимальная концентрация) и 5 мкг/м³ (среднесменная концентрация). Далее рассмотрим особенности измерения ртути в пешем порядке, с автомобиля и мониторинг в стационарных точках.

7.4.2.1. ИЗМЕРЕНИЯ РТУТИ В ПЕШЕМ ПОРЯДКЕ

Обычно измерения ртути в пешем порядке проводят, когда требуется определить, соответствует или нет небольшая площадь или отдельные помещения допустимым нормам. Если в ходе измерений выясняется, что исследуемая площадь не соответствует нормам и там следует провести демеркуризацию, то очень важно локализовать источники загрязнения, чтобы повысить эффективность демеркуризационных работ. Использование с этой целью ртутного анализатора RA-915+, который характеризуется небольшим весом, возможностью работы от встроенной электрической батареи, является очень эффективным. Особенно важно то, что анализатор имеет низкий предел обнаружения, измеряет непрерывно и имеет малое время отклика — 2–3 с.

Перед проведением измерений ртути в здании все форточки и окна в комнатах закрываются, а вентиляция выключается. Если данная комната загрязнена ртутью, то

уже при входе в комнату можно зарегистрировать повышение концентрации. Двигаясь по комнате, в течение нескольких минут можно локализовать пятно загрязнения. Тем самым выделяются места, которые необходимо подвергнуть демеркуризации.

Аналогично, при проведении пеших измерений на местности ртутный анализатор RA-915+ позволяет значительно снизить трудоемкость и, соответственно, стоимость демеркуризационных работ. Так, например, на дороге опрокинулась автоцистерна, перевозящая элементную ртуть. Демеркуризационные работы заключались в удалении верхнего слоя земли и транспортировке ее в специальные мусорные хранилища. Благодаря высокой оперативности ртутных измерений с помощью RA-915+ удалось в течение нескольких дней оконтурить площадь, с которой необходимо было вывезти в хранилище землю.

7.4.2.2.

ИЗМЕРЕНИЯ РТУТИ С АВТОМОБИЛЯ

При проведении экологических измерений на больших площадях, например в городах, удобно устанавливать ртутный анализатор RA-915+ на автомобиль, выводить проботборную линию через окно и при непрерывной прокачке воздуха через анализатор проводить измерение содержания ртути. Поскольку RA-915+ позволяет передавать данные на компьютер, то внутри автомобиля устанавливается портативный ПК, работающий от собственной аккумуляторной батареи, и данные съемки сразу запоминаются и выводятся на дисплей ПК. Благодаря высокой оперативности получения данных о концентрации ртути, существует возможность непосредственно в ходе движения проводить детальные измерения в районах, выделенных при первичных измерениях. В качестве примера на рис. 7.29 приведены данные, полученные при измерениях содержания ртути в Санкт-Петербурге в 2001 г. Для повышения достоверности измерений на автомобиле были установлены два ртутных анализатора RA-915+.

Как видно из приведенного рисунка, данные, полученные разными анализаторами, очень хорошо коррелируют

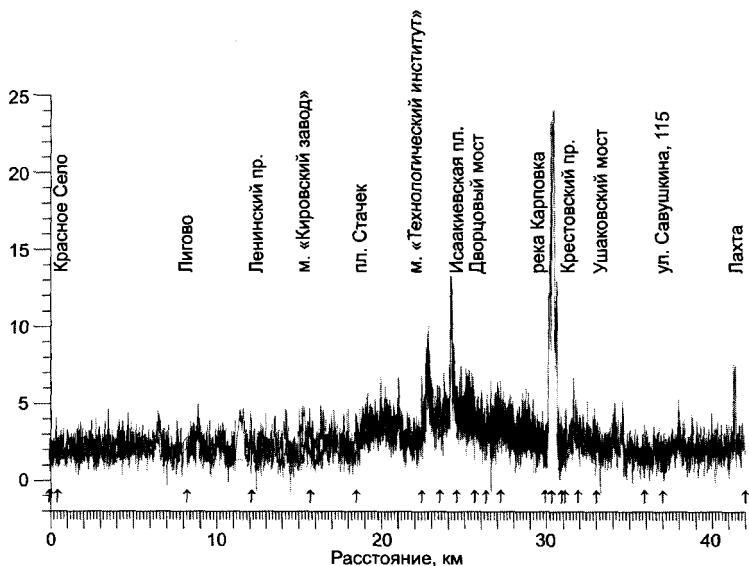


Рис. 7.29
Результаты измерения содержания ртути
при пересечении Санкт-Петербурга в 2001 г. на автомобиле

между собой. Средняя концентрация на окраинах составляла около 2 нг/м^3 , в центре города — около 5 нг/м^3 . Видны отдельные источники ртути; детальная съемка в районе одного из них при соответствующем направлении ветра (с предприятия) зарегистрировала локальные повышения концентрации до 1000 нг/м^3 .

7.4.2.3. МОНИТОРИНГ РТУТИ В СТАЦИОНАРНЫХ ТОЧКАХ

В настоящее время во многих странах введены нормативы на допустимые выбросы ртути в атмосферу для мусоросжигающих заводов, ТЭЦ, цементных производств, предприятий металлургии. Кроме контроля выбросов ртути непосредственно на предприятиях, часто производят мониторинговые измерения ртути (в том числе других компонентов атмосферного воздуха) на фоновых станциях и в промышленной зоне в течение длительного времени при различных метеорологических условиях (см. рис. 7.30).

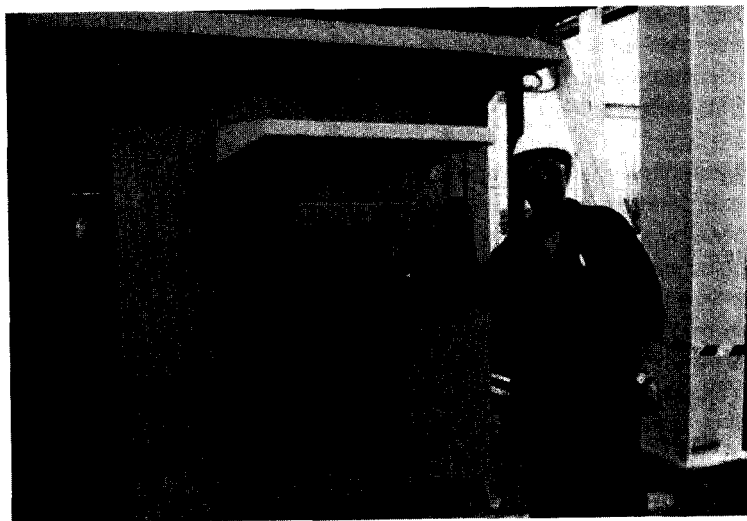


Рис. 7.30

Стационарный пост, на котором производят мониторинговые измерения ртути и других газов в атмосферном воздухе в течение длительного времени

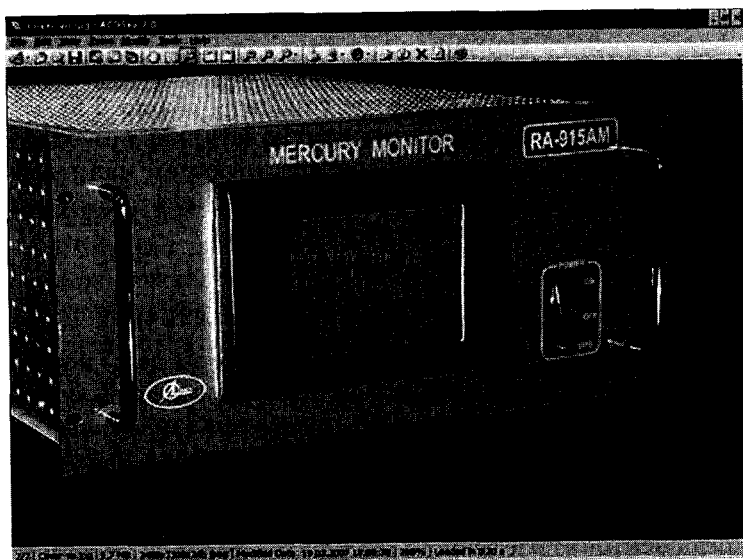


Рис. 7.31

Зеемановский ртутный монитор RA-915AM фирмы «Люмэкс»

Следует отметить, что на результаты измерения содержания ртути в открытой атмосфере заметное влияние оказывает ветер: если он дует в направлении от источника ртути к ртутному анализатору, регистрируются значимые концентрации. При перемене ветра регистрируемые концентрации уменьшаются вплоть до фоновых значений.

Аналитическое оборудование в стационарных постах работает без обслуживания оператора в течение длительного времени (2 недели — 1 квартал), поэтому анализаторы должны не только проводить измерения в автономном режиме, но также контролировать основные аналитические и технические параметры. Этим требованиям удовлетворяет зеэмановский ртутный монитор RA-915АМ фирмы «Люмэкс», РФ (рис. 7.31).

Аналитическая часть выполнена на базе ртутного анализатора RA-915+. Для оперативного контроля чувствительности в мониторе сделано автоматическое управление контрольной кюветой, частота контроля — 4 раза в день. Среди других отслеживаемых параметров — расход воздуха, температура спектрометра, температура и давление анализируемого воздуха. Для подтверждения выполнения команды по установке/удалению контрольной кюветы и переключению нулевого/аналитического канала установлены специальные датчики положения переключателей.

Чтобы измерять фоновые концентрации на уровне нескольких нг/м^3 , необходимо иметь предел обнаружения $0,5 \text{ нг/м}^3$. Для реализации такого предела обнаружения используется следующая аналитическая процедура: в течение 1 минуты измеряется нулевой уровень, затем в течение 4 минут проводится определение содержания ртути в воздухе, потом 1 минута измерения нулевого уровня и т. д. Далее по двум последовательным измерениям нулевого уровня определяется дрейф спектрометра, он вычитается из аналитического измерения, а полученные данные усредняются. Используя такую процедуру, удается достигнуть предела обнаружения $0,4\text{--}0,5 \text{ нг/м}^3$. На рис. 7.32 приведены результаты измерения содержания ртути на фоновом участке, в 15 км от поста находится теплоэлектростанция,

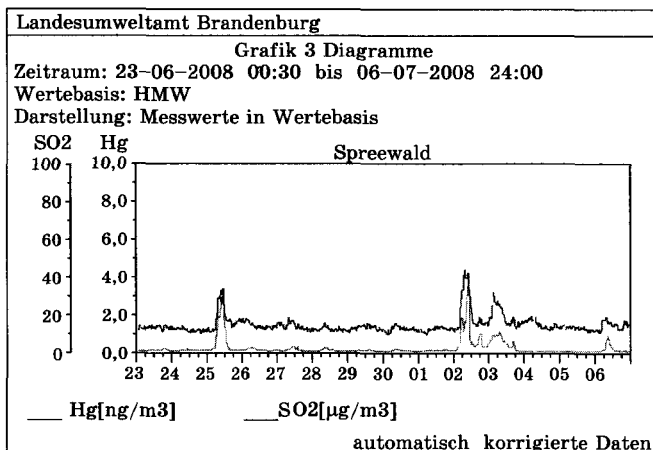


Рис. 7.32

Результаты измерения содержания ртути на фоновом участке (Германия)

которая в качестве топлива использует уголь (в угле определяются значимые концентрации ртути).

Из приведенных данных видно, что в случае, когда ветер дует со стороны теплоэлектростанции, концентрации ртути с фоновых значений увеличиваются в 2–3 раза. Это также подтверждается хорошей корреляцией с результатами измерений SO₂ в воздухе: когда ветер дует со стороны теплоэлектростанции содержание и ртути, и SO₂ увеличивается одновременно.

7.4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ

Давно известно, что пары элементной ртути обладают высокой токсичностью и представляют серьезную опасность для здоровья человека. Ртуть, попадающая в организм через легкие, концентрируется в таких жизненно важных органах человека, как мозг и железы внутренней секреции. Воздействию паров Hg подвергаются не только работники предприятий, где используется ртуть, но и люди, живущие или работающие в загрязненных помещениях, а также люди с амальгамными пломбами.

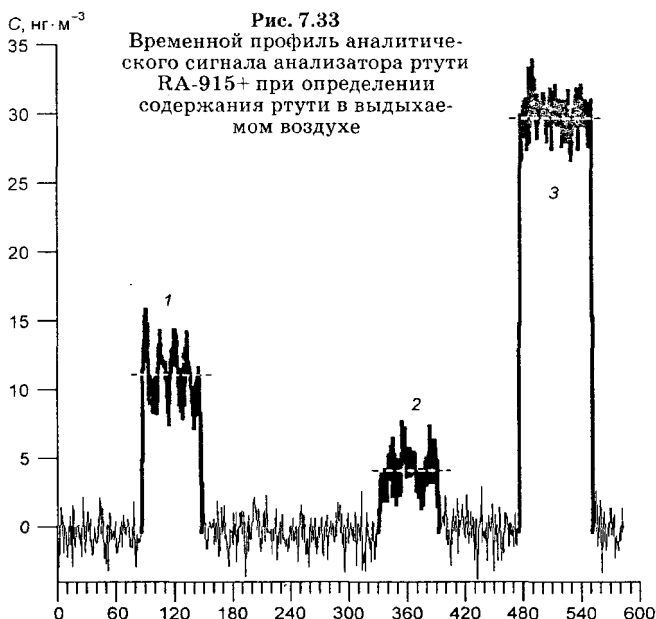
Измерение концентрации Hg в выдыхаемом воздухе позволяет быстро и надежно определять полученные ингаляционным путем дозы ртути при ее кратковременном воздействии. Отметим, что традиционные методы ртутной дозиметрии (по содержанию ртути в моче или крови) применимы только при вдыхании паров ртути на протяжении нескольких месяцев.

Было установлено, что концентрация ртути в выдыхаемом воздухе $C_{\text{выд}}^0$ (нг/м³), измеренная непосредственно после прекращения воздействия, прямо пропорциональна дозе ртути M (мкг), полученной ингаляционным путем за достаточно короткий промежуток времени (до суток):

$$C_{\text{выд}}^0 = 3,3 M. \quad (7.11)$$

Так как средняя величина коэффициента ингаляционного поглощения для ртути составляет 80%, то легко оценить, что человек, находящийся 12 часов в помещении с концентрацией 300 нг/м³ (ПДК ртути в воздухе для жилых помещений в России), получает дозу около 3 мкг. Работники ртутных производств за рабочий день могут получить дозу до 1000 мкг. Таким образом, как следует из выражения (7.11), для определения дозы необходимо с достаточной степенью точности измерять $C_{\text{выд}}^0$ в диапазоне от 10 до 2000 нг/м³.

Измерение концентрации ртути в выдыхаемом воздухе было затруднено вследствие отсутствия селективной экспрессной аппаратуры с широким динамическим диапазоном (от единиц до тысяч нг/м³). Ртутный спектрометр RA-915+ позволил решить эту довольно сложную аналитическую задачу. Благодаря использованию метода ЗМПС (см. пп. 2.3.3 и 7.4.1) существующая неселективная помеха, ослабляющая излучение в 20 раз, не приводит к появлению паразитного сигнала. Многоходовая аналитическая кювета, эффективная длина которой составляет 9,6 м, обеспечивает низкий предел обнаружения без накопления ртути на сорбенте, измерения проводятся в режиме реального времени с визуализацией процесса на дисплее компьютера.



Процедура крайне проста и наглядна: обследуемый должен сделать 7–10 глубоких выдохов со средней объемной скоростью около 4 л/мин в респираторную трубку. Воздух из трубки через барботер (в барботере происходит конденсация паров воды, что исключает конденсацию паров воды внутри анализатора) поступает в многоходовую кювету анализатора (объем кюветы — 0,7 л) и далее — в атмосферу. Во время первых 3–5 выдохов происходит 5–10-кратный обмен воздуха в кювете, а измерение, как и при определении элементов в выдохе с помощью электростатического осаждения аэрозолей в электротермическом атомизаторе (см. пп. 7.3.3), происходит во время последующих 3–5 выдохов. Средней концентрации ртути в выдыхаемом воздухе соответствует сигнал анализатора, усредненный за 20–40 секунд. Для контроля нулевого уровня до и после измерения на вход респираторной трубки устанавливается сорбционный фильтр и 1–2 минуты система со скоростью 4 л/мин прокачивает воздух, не содержащий ртуть. Для примера, на рис. 7.33 приведены ре-

зультаты определения содержания ртути в выдыхаемом воздухе, проводимого в лаборатории, где концентрация ртути составляла около 30 нг/м^3 (пик 3).

В промежутках между измерениями через аналитическую систему прокачивался воздух лабораторного помещения, очищенный специальным сорбционным фильтром (нулевой уровень). При вдыхании воздуха через сорбционный фильтр концентрация ртути в выдыхаемом воздухе составила $4,3 \text{ нг/м}^3$ (пик 2), а при вдыхании воздуха лаборатории — 11 нг/м^3 (пик 1). Такая заметная разница объясняется тем, что около 20% поступающей в легкие ртути выдыхается обратно.

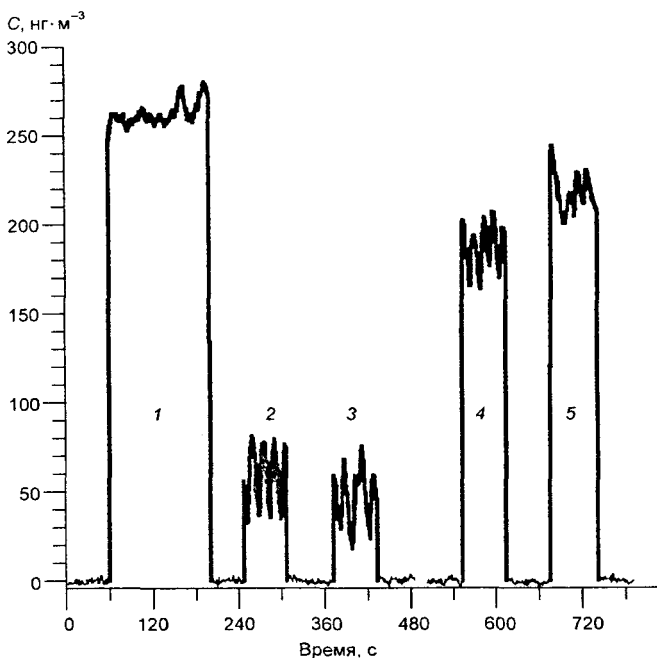


Рис. 7.34
Ингаляционное поглощение паров ртути:

1 — содержание ртути в воздухе помещения ($260 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-3}$); 2, 3 — содержание ртути в выдыхаемом воздухе у добровольцев П. ($55 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-3}$) и Р. ($50 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-3}$) до употребления алкоголя (ингаляционное поглощение ртути $A \approx 80\%$); 4, 5 — содержание ртути в выдыхаемом воздухе у добровольцев П. ($C = 180 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-3}$) и Р. ($C = 210 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-3}$) после употребления алкоголя.

Предлагаемая методика позволила быстро, точно и наглядно определять величину ингаляционного поглощения ртути даже в случае низкой концентрации ртути в воздухе, а также исследовать поведение поглощения в зависимости от состояния организма. Доля поглощения ртути из воздуха в норме составляет около 80% и сильно зависит от уровня алкоголя в крови (см. рис. 7.34).

Даже небольшое количество алкоголя в 2–3 раза уменьшает коэффициент поглощения. Увеличение остаточной концентрации ртути в выдыхаемом воздухе (рис. 7.35) доказывает, что алкоголь ускоряет вывод ртути через дыхание после прекращения экспозиции; эффект отмечается практически сразу после приема алкоголя, а его действие продолжается несколько часов.

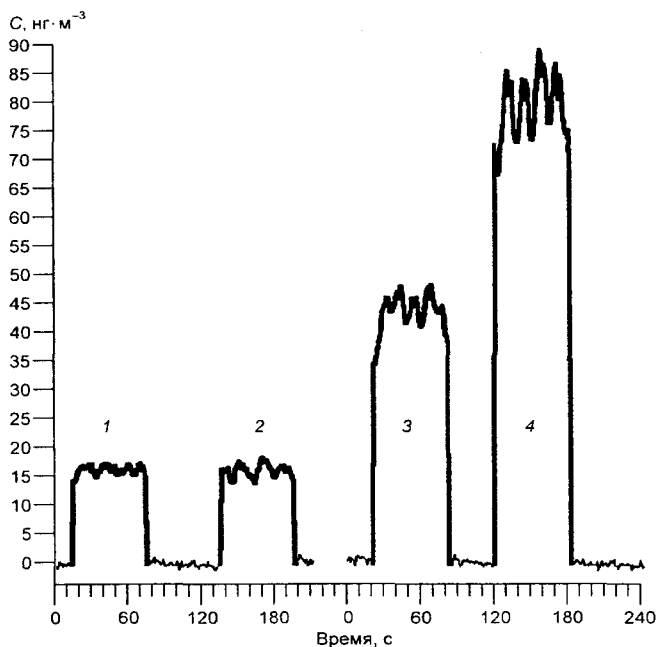


Рис. 7.35

Влияние алкоголя на содержание ртути в выдыхаемом воздухе:

1, 2 — содержание ртути в выдыхаемом воздухе у добровольцев П. и Р. до употребления алкоголя; 3, 4 — содержание ртути в выдыхаемом воздухе у добровольцев после употребления алкоголя (10 мл этанола).

Таким образом, измерение содержания ртути в выдыхаемом воздухе позволяет определять ингаляционную дозу ртути, полученную человеком. Полное время анализа не превышает 3 минуты, предел обнаружения составляет 2–3 нг/м³, верхняя граница диапазона измерений — 5000 нг/м³.

7.4.4.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

В природном газе различных месторождений содержание паров ртути может составлять от 0,001 до 10 000 мкг/м³. В зависимости от задачи, необходимо определять ртуть в различных диапазонах:

- 0,005–1 мкг/м³ — контроль сырого газа с низким содержанием и контроль очистки до ультранизких концентраций;
- 1–100 мкг/м³ — контроль сырого газа со средним содержанием ртути и товарного газа на соответствие норм (в странах ЕС содержание ртути в товарном газе не должно превышать 28 мкг/м³);
- 50–10000 мкг/м³ — контроль сырого газа с высоким содержанием ртути.

Перед транспортировкой или переработкой газа производителем экономически выгоднее ставить установки по удалению ртути, чтобы ее содержание не превышало довольно низкого уровня — 0,01 мкг/м³. В противном случае производителям приходится нести огромные убытки на досрочную замену оборудования (ртуть в газе ускоряет коррозию газовых магистралей и танков для хранения ртути, а также отравляет катализаторы в процессе сжижения природного газа).

В настоящее время используются две методики определения содержания ртути в природном газе, рекомендованные ISO (ISO 6978), с применением ловушек. В первом случае при концентрации ртути свыше 0,5 мкг/м³ газ под атмосферным давлением пропускают через раствор $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Время накопления зависит от концентрации ртути в газе и требуемого предела обнаружения, составляя обычно от 10 до 30 минут. Ртуть, присутствующая

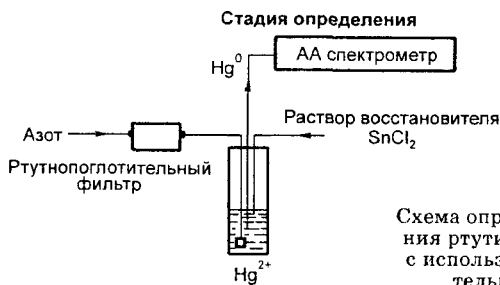


Рис. 7.36
Схема определения содержания ртути в природном газе с использованием поглотительного раствора

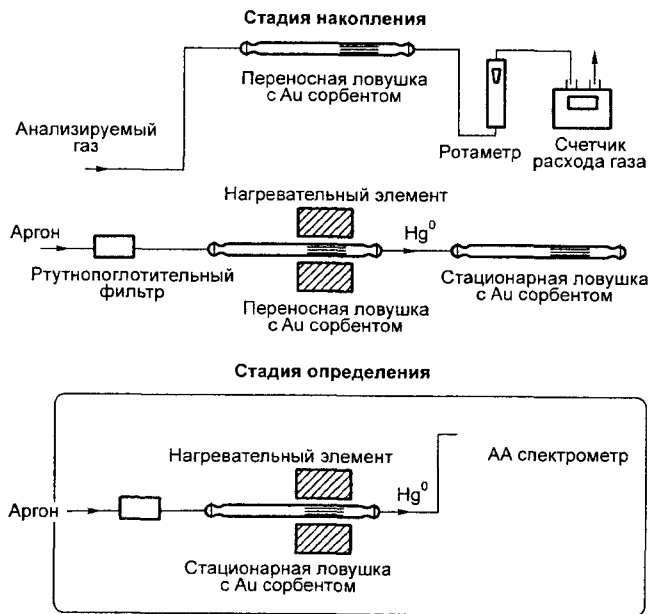


Рис. 7.37
Схема определения содержания ртути в природном газе с использованием сорбентов

в газе, окисляется до ионов Hg^{2+} . После этапа накопления в реакционный сосуд добавляют раствор хлорида олова (II), который восстанавливает ионы Hg^{2+} до атомарной ртути Hg^0 . Поток азота, пропускаемый через реакционный сосуд, выносит пары элементарной ртути в кювету, где происходит ее детектирование с использованием ААС (рис. 7.36).

Второй способ, который применяют для газов с содержанием ртути от 10^{-3} до 1 мкг/м^3 , заключается в использовании вместо поглотительного раствора твердых сорбентов. На этапе пробоотбора газ, содержащий пары ртути, пропускают через помещенную в стальную камеру кварцевую трубку, заполненную хлопковым волокном с серебром или золотом, где пары ртути полностью сорбируются (рис. 7.37).

После этапа накопления ловушка нагревается до 850°C , и все компоненты, которые десорбировались с сорбента, включая ртуть, транспортируются газом-носителем (например, аргоном) в стационарную ловушку с золотым сорбентом, где поглощаются только пары ртути, в то время как большинство мешающих соединений не сорбируются и выходят из системы. После нагревания золотой проволоки до 850°C десорбированная ртуть поступает с потоком аргона в кювету, где и происходит детектирование методами ААС или АФС.

Использование предварительного накопления приводит к двум существенным недостаткам. Частичная сорбция летучих соединений в ловушке с последующим их выделением при нагревании приводит к появлению неселективного поглощения, резко ухудшающего правильность анализа. Кроме того, сорбция летучих, прежде всего органических, соединений в ловушке отравляет ее, снижая эффективность сорбции ртути. Для устранения этих недостатков необходимо ликвидировать сам процесс накопления ртути в ловушке.

Проведение прямого определения содержания ртути в газе требует использования селективного метода анализа с низкими пределами обнаружения. Благодаря зеемановской коррекции, используемой в анализаторе RA-915+, присутствие различных, в том числе ароматических соединений в газе даже в больших концентрациях (сотни мг/м^3)

не приводит к появлению ложных сигналов анализатора. Исключение составляют пары бензола. Наблюдается линейная зависимость сигналов анализатора от концентрации бензола, причем 5 мг/м^3 бензола (ПДК бензола в воздухе рабочей зоны) вызывает сигнал анализатора, соответствующий сигналу от ртути с концентрацией 10 нг/м^3 . Таким образом, селективность анализатора RA-915+ даже

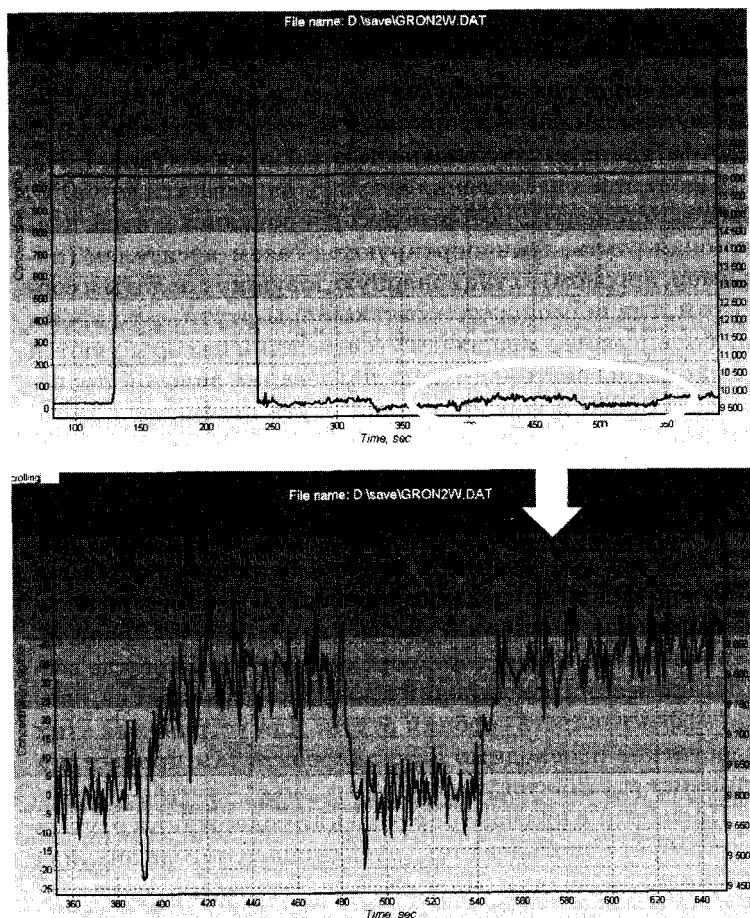


Рис. 7.38
Определение ртути в природном газе (Голландия)

относительно содержания бензола высока и составляет порядка 500 000. Природный газ ряда месторождений может содержать сотни мг/м^3 бензола, поэтому разработана процедура определения ртути в газах с высоким содержанием бензола. Сначала проводится нулевое измерение, при котором анализируемый природный газ пропускается через специальный йодно-полимерный сорбционный фильтр (фильтр пропускает бензол и другие компоненты природного газа и задерживает ртуть) и подается в аналитическую кювету. При этом регистрируется фоновый сигнал, включая сигнал от бензола, который принимается за нулевой уровень. Затем анализируемый газ вводится напрямую в аналитическую кювету, минуя сорбционный фильтр. При этом к фоновому сигналу добавляется сигнал, производимый парами ртути. Таким образом, концентрация ртути равна разнице сигналов с фильтром и без него. На рис. 7.38 приведен пример определения ртути в природном газе, содержащем бензол с концентрацией около 800 мг/м^3 .

Как видно из рис. 7.38а, при вводе природного газа непосредственно в аналитическую кювету (160–200 с), наблюдается сигнал, связанный как с ртутью, так и с бензолом. При пропускании газа через фильтр (210–240 с) регистрируется сигнал, производимый только бензолом (рис. 7.38б). В этом случае условный нулевой сигнал соответствует сигналу от бензола без ртути. Выявленное содержание ртути в природном газе порядка 40 нг/м^3 соответствует результатам измерений, полученным с помощью методики с поглотительными растворами.

Впрочем, наличие селективного сигнала по бензолу позволило создать селективный анализатор бензола в газе (см. п. 7.5).

7.4.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В МОЧЕ ЖИТЕЛЕЙ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

Присутствие ртути в организме обычно контролируют, определяя содержание ее в крови, волосах и моче. При отравлении парами металлической ртути ее содержание в моче увеличивается в десятки раз, значительно превышая ее содержание в крови, в отличие от случаев, связанных

с пищевыми отравлениями. В отечественной медицинской практике принято считать нормой содержание ртути в моче до 10 мкг/л, но снижение иммунного статуса организма может проявляться уже при концентрациях выше 1 мкг/л. В Петербурге большинство случаев ртутной интоксикации связано с разливами металлической ртути. Поэтому определение ртути в моче является наиболее информативным и удобным показателем ртутной дозиметрии.

В контрольную группу жителей Петербурга (380 чел.) были включены как здоровые дети (201 чел.), так и взрослые (17 чел.), не связанные по роду работы с ртутью. Анализ проб мочи проводился на анализаторе RA915+ с приставкой РП-91 (см. рис. 6.2) с использованием в качестве восстановителя сильнощелочного раствора дихлорида олова, что позволило отказаться от пробоподготовки (минерализации) и сократить время анализа одной пробы до трех минут. В контрольной группе содержание ртути в моче менялось от значений менее 0,05 мкг/л (предел обнаружения) до 40 мкг/л. Причем у 262 (69%) обследованных концентрация ртути не превышала величины 0,5 мкг/л. Гистограмма распределения концентрации ртути в моче контрольной группы представлена на рис. 7.39; для сравнения там же приведена гистограмма, полученная для жителей дома (134 чел.), обследование которых проводилось в связи с разливом металлической ртути непосредственно перед входом в дом.

Видно, что гистограммы сильно отличаются по форме, что служит указанием на воздействие паров пролитой ртути на жителей дома. Только у 12 (9%) обследованных жителей дома содержание ртути в моче не превышало 0,5 мкг/л. Среднее значение концентрации ртути для всей контрольной группы оказалось равным 0,73 мкг/л. Если исключить из этой группы 7 человек с аномально высоким содержанием (> 10 мкг/л), то средняя концентрация снизится до величины 0,5 мкг/л, которую можно принять за фоновую в Санкт-Петербурге. Интересно отметить, что в Италии фоновая концентрация существенно выше (около 4 мкг/л), а в Германии примерно такая же, как в Санкт-Петербурге. Скорее всего, это связано с большим потреблением рыбы жителями Италии.

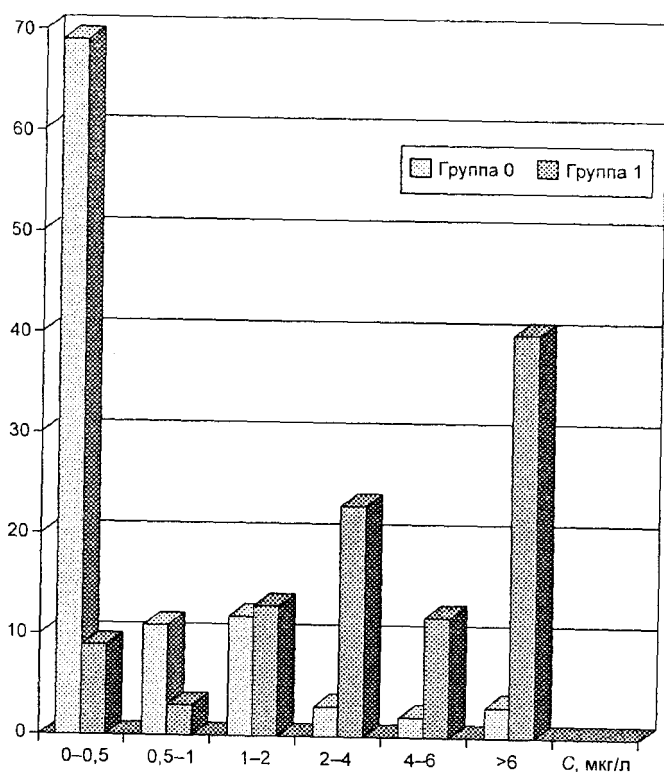


Рис. 7.39

Гистограммы распределения содержания ртути в моче фоновой группы — группа 0 (380 чел.) и группы риска — группа 1 (134 чел.)

Из гистограммы распределения для контрольной группы видно, что 20% людей даже этой группы нуждаются в медицинском обследовании по поводу носительства ртути. В группах же риска (жители домов, в которых произошла ртутная авария) процент пострадавших может превышать 80%.

Суточный мониторинг экскреции ртути с мочой позволяет определять тяжесть поражения на доклиническом этапе. В обследуемую группу вошли 25 детей, поступивших в клинику детских болезней Санкт-Петербургской педиатрической академии в связи с разливом ртути по месту жительства. В первые дни обследования проводился сбор мочи

(через каждые 3 часа). Чтобы сопоставить динамику изменения концентрации ртути у различных пациентов, использовали приведенную величину K_i , представляющую процентное отношение текущей концентрации C_i к максимальной $C_{\max}$ в суточном ходе ($K_i = C_i / C_{\max} \times 100\%$) для каждого из обследуемых. Характерной особенностью суточного выведения ртути является наличие максимума, приуроченного к утренним часам. Сравнительный анализ динамики суточного хода позволил выделить три основных типа выведения: нормальный, нефротический и перманентный.

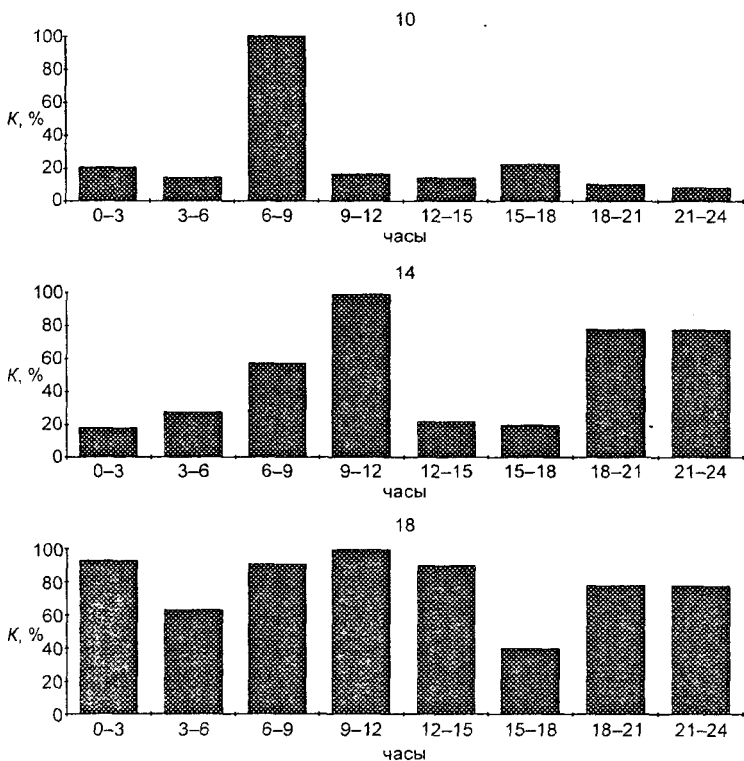


Рис. 7.40

Характерные гистограммы суточного хода экскреции ртути с мочой для трех основных типов выведения:

10 — нормальный; 14 — нефротический; 18 — перманентный. По оси абсцисс отложено время отбора проб, по оси ординат — процентное отношение текущей концентрации к максимальной.

Первый тип имеет один утренний максимум, многократно превышающий прочие значения (рис. 7.40, гистограмма 10), и сходен с нормальным физиологическим ритмом, в клинике проявляется исключительно признаками вегетативной дисфункции.

Нефротический тип, кроме утреннего максимума, характеризуется дневным или вечерним максимумом меньшей интенсивности (гистограмма 14). Степень выраженности вечернего максимума соответствует тяжести поражения почек. Перманентный тип характеризуется более однородным уровнем содержания ртути в моче с относительно небольшими колебаниями суточного хода (гистограмма 18), что свидетельствует о поражении как почек, так и других органов и систем.

Суточный мониторинг вывода ртути с мочой позволяет не только достоверно выявлять случаи прямого контакта с ртутью у детей, но и определять тяжесть поражения и на доклиническом этапе прогнозировать возможность вовлечения в патологический процесс тех или иных органов и систем. Метод суточного мониторинга позволяет выбрать оптимальную терапию, избежать в ряде случаев нежелательных последствий хелатной терапии и контролировать эффективность лечения.

7.4.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В НЕФТИ

В последнее десятилетие в мире резко возрос интерес к содержанию ртути в нефти и продуктах ее переработки, в первую очередь в так называемом прямогонном бензине — нафте. Это связано со стремлением увеличить срок службы технологического оборудования (ртуть быстро выводит из строя катализаторы и ускоряет коррозию металлов), а также с ужесточением нормативов на содержание ртути в выбросах тепловых станций. Сложная органическая матрица нефти и низкое содержание ртути (по разным оценкам средняя концентрация ртути в нефти не превышает 100 мкг/кг) делают нефть одним из наиболее трудных объектов для количественного анализа на ртуть.

**Рис. 7.41**

Зеемановский анализатор RA-915+ с приставкой PYRO-915 для прямого определения ртути в пробах методом термической возгонки:

1 — анализатор RA-915+; 2 — блок питания и прокачки; 3 — блок атомизатора; 4 — выносная кювета.

Для анализа проб с органической матрицей совместно с ртутным анализатором RA-915+ (ООО «Люмэкс») применяется приставка PYRO-915 (рис. 7.41), в состав которой входит двухсекционный атомизатор (процессы в этом атомизаторе рассмотрены в пп. 5.2.2).

В первой секции атомизатора происходит испарение пробы, а во второй — каталитическое окисление органических соединений. Затем горячий газовый поток сразу поступает в нагретую до 700°C выносную аналитическую кювету, которая установлена на оптическом пути анализатора RA-915+ (с зеемановской коррекцией неселективного поглощения). Каталитическое окисление матричных соединений непосредственно в аналитической кювете и высокая селективность RA-915+ позволяет устранить влияние неселективного поглощения в широком диапазоне навесок пробы. Отметим, что при низких температурах аналитической кюветы (200–500°C) наблюдается существенное неселективное поглощение и большие ложные сигналы. В качестве примера в табл. 7.12 приведены

Таблица 7.12

Анализ сырой нефти (Crude Oil 36 нг/г) при разных температурах аналитической кюветы

$T, ^\circ\text{C}$	$m, \text{мг}$	D_b	S_a (сигнал)	$C, \text{нг/г}$
200	35	2,2	2100	57
700	70	< 0,1	1290	38

результаты анализа сырой нефти с известным содержанием ртути — 36 мкг/кг.

Из таблицы видно, что при температуре кюветы 200°C измеренная концентрация на 60% больше истинной, а неселективное поглощение D_b в кювете уменьшает интенсивность аналитического излучения в 9 раз. В то же время при температуре кюветы 700°C измеренная концентрация всего на 5% отличается от истинной даже при удвоенной навеске пробы нефти, а неселективное поглощение практически отсутствует.

Поэтому на всех режимах работы приставки в кювете поддерживается постоянная температура около 700°C, что также устраняет влияния хлоридов на аналитический сигнал (присутствие в пробе до 5% ион-хлорида не влияет на результаты анализа).

Измерение содержания ртути в различных пробах нефти и нефтепродуктов показало, что до оптической плотности неселективного поглощения $D_b = 2$ отсутствуют ложные сигналы, что позволяет использовать сравнительно большие массы навески пробы (не применяя накопления ртути на сорбенте) и тем самым снизить предел обнаружения. Однако при больших значениях D_b аналитический сигнал искажается. Подобная ситуация проиллюстрирована рис. 7.42, где приведены аналитические сигналы (нижняя линия) и сигналы неселективного поглощения, полученные при анализе 100 мкл нефти № 0727.

В первом случае пробу анализировали при температуре испарителя 500°C, во втором случае начальная температура испарителя составляла 200°C. Видно, что анализ, проведенный с высокой скоростью испарения (в первом случае), приводит к большому неселективному поглощению, при этом оптическая плотность достигает величины

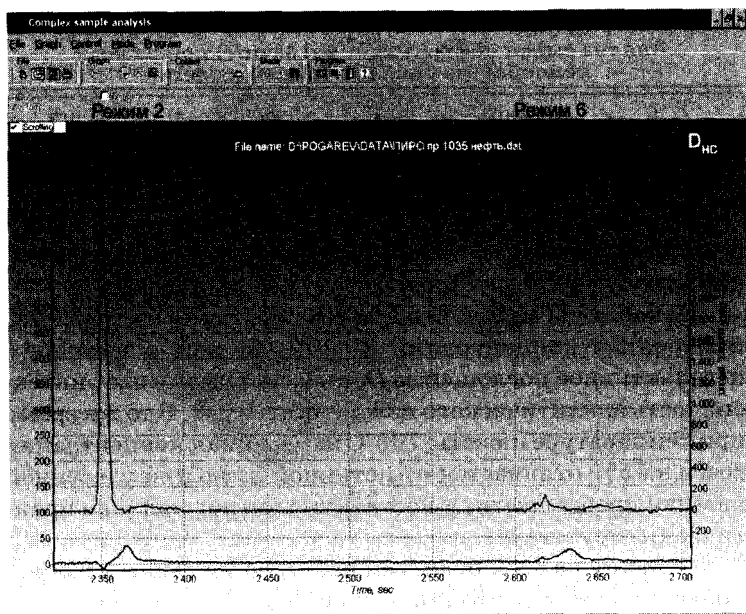


Рис. 7.42

Аналитические сигналы неселективного поглощения, полученные при анализе 100 мкл нефти № 0727

$D_b = 3,2$. На рис. 7.41 хорошо видно, что аналитический сигнал при таком неселективном поглощении деформирован. Измеренная концентрация в этом случае (10 мкг/кг) оказалась на 25% ниже концентрации (13,5 мкг/кг), измеренной при низком неселективном поглощении ($D_b = 0,2$) в режиме с низкой скоростью разогрева. Измерение при $D_b = 3,2$ необходимо отбросить по выбранному критерию: максимальное неселективное поглощение во время интегрирования D_b превышает 2.

Отсутствие холодных коммуникаций между пиролизатором и аналитической кюветой позволяет избежать сорбции ртути на них и тем самым улучшить воспроизводимость и правильность анализа. Метод позволяет использовать навески до 100 мг, при этом ПО для сырой нефти — не хуже 2 мкг/кг, для легких фракций нефти — не хуже 4 мкг/кг, время анализа не превышает 3 минут.

Рассмотрим кратко процедуру определения ртути в нефти.

1. Для предотвращения потерь ртути при испарении нефти в ложечку дозатора помещают 100–200 мг мелкозернистого (диаметр зерен — 1–2 мм) активированного угля, который удерживает ртуть. С углем масса ртути в ложечке не меняется даже при нагреве ложечки до температуры 300°C, что существенно улучшает сходимость и правильность анализа, особенно при анализе фракций нефти с низкими температурами кипения (от 30 до 70°C).

2. Пипеточным дозатором вводят в уголь 100 мкл пробы.

3. Включают интегрирование аналитического сигнала.

4. Вводят ложечку с пробой в испаритель атомизатора, нагретый до 200°C.

5. Включают нагрев испарителя до 500°C.

6. Через 120 секунд завершают интегрирование и фиксируют значение интеграла S_1 («Площадь»), которое выводится в окне «Интегрирование».

7. Вынимают ложечку из атомизатора, закрывают входное отверстие приставки, заменяют уголь.

Если после завершения интегрирования в окне «Интегрирование» появилась надпись «Background absorption > 2» (неселективное поглощение превышает допустимый уровень) или надпись «Out of range» (максимальная величина аналитического сигнала превышает 30 000), результат измерения считается недостоверным. В этом случае необходимо повторить измерения с навеской пробы в 1,5 раза меньше исходной.

Содержание ртути в нефти можно определять и с помощью неселективных анализаторов с накоплением ртути на золотом сорбенте. В этом случае может возникнуть неконтролируемая ошибка, связанная с отравлением сорбента продуктами пиролиза нефти и десорбцией этих соединений при отжиге золотого сорбента. Для сравнения в табл. 7.13 приведены результаты параллельных измерений для одних и тех же проб, полученные при использовании анализаторов с накоплением ртути (лаборатории 1 и 2) и без накопления, но с использованием зеемановского анализатора RA-915+ с приставкой PYRO-915 (лаборатории 3 и 4).

Таблица 7.13

Результаты параллельных измерений проб нефти,
содержание ртути в мкг/кг

Проба Лабо- ратория	СО 0711	СО 0803	СО 0807	СО 0811	21- 46-01	21- 46-02	21- 46-03	21- 46-04
1	0,98 0,99	0,79 0,80	4,32 4,30	7,23 7,17	36,6 36,4	40,6 39,3	63,8 65,3	365 359
2	6,09 6,53	4,51 4,62	8,51 6,62	11,14 10,95	40,24 46,40	29,75 29,59	54,84 57,17	322,39 322,47
3	< 3	< 3	3,1 4,8	3,3 5,1	64 66	27 30	62 67	310 330
4	< 3	< 3	4,5 4,6	5,3 5,4	69 69	34 36	66 67	378 385

Как видно из таблицы, при расхождении в результатах между лабораториями 1 и 2 на сотни процентов (для низких концентраций) сходимость параллельных измерений составляет единицы процентов, что свидетельствует об «отличной» воспроизводимости систематической ошибки, присущей анализаторам с накоплением ртути на сорбенте. Подобная систематическая ошибка отсутствует для зеэмановского ртутного анализатора RA-915+, в котором сорбент не используется.

Отметим, что рассмотренный метод определения ртути в нефти отличается низкой трудоемкостью и высокой производительностью. Для сравнения ниже приведена процедура стандартной пробоподготовки при определении ртути в нефти с ее разложением и последующим определением ртути по методу холодного пара.

Пробу нефти массой 2–3 г помещают в колбу емкостью 100 мл, затем заливают 20 мл раствора концентрированной азотной и серной кислоты в соотношении 1:1. Колбу подсоединяют к обратному холодильнику и помещают в кипящую водяную баню. Через 5 минут в колбу приливают 25 мл горячей дистиллированной воды и оставляют на 35 минут для дальнейшей термической обработки. Затем колбу снимают и доливают до метки дистиллированной водой. После этого пробу отфильтровывают по стандартной методике и охлаждают до комнатной температуры. Определение ртути осуществляют в аликвоте растворенной пробы объемом 1 мл.

7.5. ЗЕЕМАНОВСКИЙ РТУТНЫЙ СПЕКТРОМЕТР КАК СЕЛЕКТИВНЫЙ АНАЛИЗАТОР БЕНЗОЛА

Применение метода ЗМПС к определению содержания бензола в воздухе и бензине представляет характерный пример, когда недостаток метода — в нашем случае это ложные сигналы от бензола при определении ртути — можно превратить в достоинство, а именно: селективно определять не только ртуть, но и бензол.

Бензол относится к числу токсичных продуктов 2-го класса опасности, его пары при высоких концентрациях действуют наркотически, вредно влияют на нервную систему, оказывают раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки глаз. ПДК бензола в России — 5 мг/м^3 (1,6 ppm) для атмосферного воздуха и воздуха жилых помещений и 15 мг/м^3 (4,8 ppm) для воздуха рабочей зоны. В США и странах ЕС ПДК воздуха рабочей зоны составляет 1 ppm. В настоящее время основным методом определения бензола в воздухе является газовая хроматография. Современные портативные газовые хроматографы позволяют детектировать бензол на уровне 0,1 ppm. Из оптических методов следует отметить Фурье ИК-спектроскопию, которая успешно применяется для определения бензола на уровне $1\text{--}2 \text{ мг/м}^3$, но малые газовые составляющие атмосферы часто приводят к ложным сигналам.

Анализатор RA-915+ позволяет определять бензол в воздухе (предел обнаружения — 1 мг/м^3), причем процедура практически совпадает с процедурой определения ртути в воздухе (см. пп. 7.4.1) за небольшим исключением — измерение проводится, когда анализируемый газ проходит через фильтр, поглощающий ртуть.

Особенно удобен метод ЗААС при выявлении загрязнений на больших площадях. Для примера на рис. 7.43 показано измерение бензола с автомобиля вблизи АЗС.

В момент заправки (530-я секунда рисунка) концентрация бензола в воздухе составила 7 ppm (20 мг/м^3). Повышенное содержание бензола связано с испарением бензина,

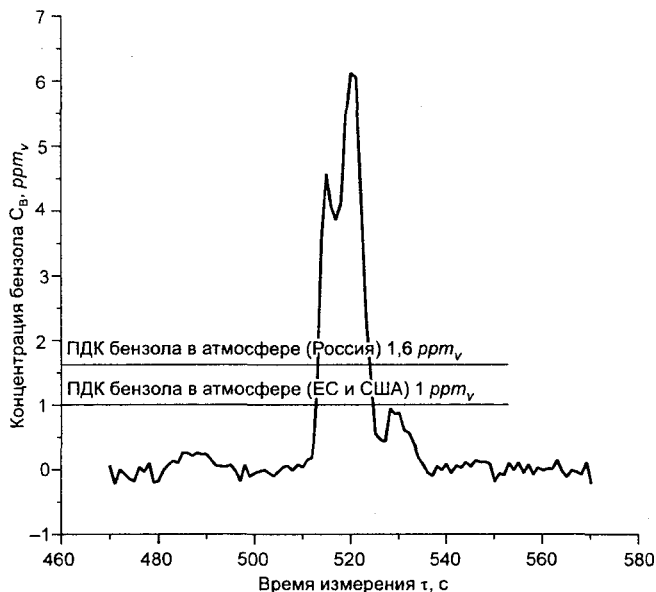


Рис. 7.43
Измерение бензола на АЗС с использованием RA-915+

в котором содержится бензол. Следует отметить, что во время измерений на АЗС не было других автомобилей. Скорее всего, когда АЗС работает в полную силу, концентрация бензола существенно возрастает. Аналитические характеристики RA-915+ в варианте определения бензола позволяют контролировать воздух на соответствие ПДК бензола в воздухе рабочей зоны (5 мг/м^3 или $1,7 \text{ ppm}$).

Известно, что бензол конденсируется на стенках цилиндров двигателя, смывая масляную пленку, что приводит к повышенному износу цилиндров. Кроме того, чем выше содержание бензола в бензине, тем токсичнее продукты его сгорания. Российский ГОСТ Р 51313-99 ограничивает содержание бензола в бензине 5%. В настоящее время контроль содержания бензола в бензинах осуществляют методом газовой хроматографии или методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Газовая хроматография отличается длительностью анализа, а ИК-спектроскопия — сильными матричными влияниями. В то же время

метод ЗМПС позволяет быстро и надежно контролировать бензин на соответствие норм.

Для определения бензола в бензине в качестве испарителя используется кварцевая трубка, на внешнюю поверхность которой намотана нихромовая спираль, нагреваемая до 200°C. В испаритель вводится ложечка со 100 мкл бензина. Пары бензина проходят через специальный йодно-полимерный сорбционный фильтр (фильтр пропускает бензол и задерживает ртуть), а затем через аналитическую кювету анализатора RA-915+. Одноходовая аналитическая кювета длиной 67 мм при скорости прокачки 1,0 л/мин паров бензола через кювету обеспечивает предел обнаружения около 0,1%. Анализатор калибруется с помощью 25% раствора бензола в чистом бензине. Проведено определение бензола в товарных бензинах производства ООО «Астраханьгазпром» с известным содержанием бензола. На рис. 7.44 для примера приведены сигналы для 3 проб бензина, каждая проба анализировалась по два раза.

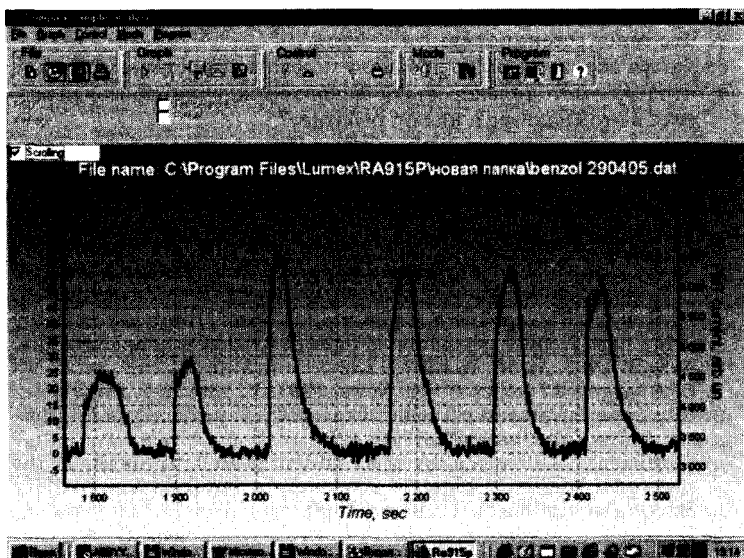


Рис. 7.44
Сигналы для 3 проб бензина, каждая проба
анализировалась дважды (бензин — 988, 970, 134)

Таблица 7.14

Результаты измерения бензола в эталонных бензинах
методами ИК и ЗМПС (анализатор RA-915+)

№ пробы, марка бензина	$C_{\text{этал}}, \%$	$C, \% \text{ ИК}$	$C, \% \text{ ЗМПС}$
934, Н80	1,7	1,4	1,6
871, Н80	2,0	1,5	1,8
988, Н80	2,0	1,4	1,8
970, Р92	3,1	1,7	3,5
134, Р92	4,4	2,3	3,2

Видно, что одно пробоопределение занимает всего 2 минуты.

В табл. 7.14 приведены эталонные ($C_{\text{этал}}$), измеренные (C) ИК-методом (ГОСТ 51930-2002) и полученные методом ЗМПС концентрации бензола в бензине. Правильность метода ЗМПС оказалась выше, чем ИК-метода.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие типы атомизаторов используют при анализе биопроб?
2. Что такое эссенциальные элементы?
3. Каким образом можно проанализировать порошковые пробы?
4. Что такое метод электростатического осаждения аэрозолей воздуха в атомизаторе и как он работает?
5. Сравните методы определения Se и Hg в выдохе человека.
6. Каким образом с помощью зеemanовского ртутного спектрометра можно определять бензол?

ЛИТЕРАТУРА

1. Ganeev A., Sholupov S. Zeeman atomic-absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization // Spectrochim. Acta B. 1995. V. 50. P. 1227-1232.
2. EPA targets 17 toxics // Sci. News. 1991. V. 139. № 7. P. 101.
3. Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Ртуть. Женева: ВОЗ, 1979. 148 с.
4. Metal Ions in Biological Systems Edited by Helmut Sigel with the assistance of Astrid Sigel. V.20 Concepts on Metal Ion Toxicity Marcel Dekker Inc. N. Y.; Basel, 1990.
5. Minoila C., Sabbioni E., Apostoli P. et al. Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European Community // Sci. Total Env. 1990. V. 95. P. 89-105.
6. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991, 495 с.

7. Некоторые вопросы токсикологии ионов металлов / Под ред. Х. Зигеля, А. Зигель. М.: Мир, 1993. 134 с.
8. Методы исследования в профпатологии (биохимические) / Под ред. О. Г. Архипова. М.: Медицина, 1988. 207 с.
9. Ганеев А. А., Погарев С. Е., Рыжов В. В., Шолупов С. Е. Прямое определение элементов в пробах сложного состава методом зеемановской атомно-абсорбционной спектроскопии с высокочастотной модуляцией поляризации // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 4. С. 14–23.
10. Ганеев А. А., Вергизова В. С., Дробышев А. И., Погарев С. Е., Рыжов В. В., Шолупов С. Е. Прямое определение марганца, меди, свинца и ртути в биопробах методом зеемановской атомно-абсорбционной спектроскопии с высокочастотной модуляцией поляризации // ЖАХ. 1999. Т. 53. № 1. С. 1–10.
11. Sneddon J. Electrostatic precipitation atomic absorption spectrometry // Applied Spectroscopy. 1990. V. 44. P. 1562–1565.
12. Ганеев А. А., Шолупов С. Е., Сладнев М. Н. Сравнительное исследование ударного и электростатического механизмов осаждения аэрозолей воздуха в тонкостенном металлическом полом катоде // ЖАХ. 1998. Т. 53. С. 1045–1051.
13. Raist P. Aerosols. Moscow: Mir, 1987. 280 p.
14. Ганеев А. А., Иваненко Н. Б., Иваненко А. А., Кузьменков М. А., Скудра А. Я., Сладнев М. Н., Яковлева Е. М. Прямое и оперативное определение содержания элементов в окружающем воздухе и выдохе человека с помощью электростатического осаждения аэрозолей в графитовом атомызаторе зеемановского спектрометра // ЖАХ. 2006. Т. 61. С. 92–99.
15. Ivanenko A. A., Ivanenko N. B., Kuzmenkov M. A., Yakovleva E. M., Skudra A., Slyadnev M. N., Ganeev A. A. Direct and rapid analysis of ambient air and exhaled air in Zeeman spectrometer by means of aerosols electrostatic precipitation into the atomizer furnace // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2005. V. 381. P. 713–720.
16. Ganeev A. A., Sholupov S. E. A thin-walled metallic hollow cathode as an atomizer for Zeeman atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. 1998. V. 53B. P. 471–486.
17. Машьянов Н. Р. Ртуть в окружающей среде // Минерал. 1999. № 1. С. 58–64.
18. Трахтенберг И. М., Коршун М. Н. Ртуть и ее соединения в окружающей среде. Гигиенические и экологические аспекты. Киев: Высшая школа, 1990. 231 с.
19. Ртуть: экологические аспекты применения. Женева: ВОЗ, 1992. 127 с.
20. Pogarev S., Ryzov V., Mashyanov N., Sholupov S., Zarskaya Z. Direct measurement of the mercury contents of exhaled air: a new approach for determination of the mercury dose received // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2002. V. 374. P. 1039.
21. Gosar M., Pirc S., Sajn R., Bidovec M., Mashyanov N. R., Sholupov S. E. Distribution of mercury in atmosphere over Idrija, Slovenia // Environmental Geochemistry and Health. 1997. V. 19. P. 101–110.
22. Bloom N. S. Analysis and Stability of Mercury Speciation in Petroleum Hydrocarbons // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 366 (5). P. 438.

23. *Ki-Hyun Kima, Vinit K. Mishraa, Sungmin Hongb.* The rapid and continuous monitoring of gaseous Elemental mercury (GEM) behavior in ambient air // *Atmospheric Environment*. 2006. V. 40. P. 3281–3293.
24. *Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V., Mashyanov N., Stroganov A.* Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915 for direct determination of mercury in air and complex matrix samples // *Fuel Processing Technology*. 2004. V. 85. P. 473–485.
25. *Pogarev S. E., Ryzhov V. V., Mashyanov N. R., Sobolev M. B.* Mercury values in urine from inhabitants of St. Petersburg // *Water, Air and Soil Pollution*. 1997. V. 97. P. 193–198.
26. *Pogarev S., Ryzhov V., Sholupov S., Mashyanov N., Siperstein J.* Direct determination of mercury in samples with a large amount of organic compounds (foodstuff, oil, and petroleum hydrocarbons) using Zeeman AAS // *RMZ — Materials and Geoenvironment*. 2004. V. 51. № 3. P. 2009.
27. *Ryzhov V., Sholupov S., Pogarev S., Mashyanov N.* Direct determination of mercury concentration in natural hydrocarbon gases // *RMZ — Materials and Geoenvironment*. 2004. V. 51. № 3. P. 2015–2018.
28. *Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V., Stroganov A., Mashyanov N., Siperstein J.* Multifunctional Zeeman mercury analytical system RA-915+: practical experience and future trends // *RMZ — Materials and Geoenvironment*. 2004. V. 51. № 3. P. 2019–2021.
29. *Mashyanov N., Matsuyama A., Akagi H., Pogarev S., Ryzhov V.* Mercury thermo-speciation in contaminated soils and sediments // *RMZ — Materials and Geoenvironment*. 2004. V. 51. № 3. P. 1980–1983.
30. *Ryzhov V. V., Mashyanov N. R., Ozerova N. A., Pogarev S. E.* Regular variations of the mercury concentration in natural gas // *Science of the Total Environment*. 2003. V. 304. № 1–3. P. 145–152.
31. *Ганеев А. А., Погарев С. Е., Рыжов В. В., Шолупов С. Е., Древаль Т. В.* Новый метод прямого и оперативного определения ртути в нефтях, газоконденсате и биопробах // *Экологическая химия*. 1995. Т. 4 (2). С. 123–128.
32. *Древаль Т. В., Машьянов Н. Р., Погарев С. Е., Рыжов В. В., Соболев М. Б.* Суточный мониторинг экскреции ртути с мочой при воздействии токсиканта на организм ребенка // *Экологическая химия*. 1996. Т. 5. № 2. С. 138–140.
33. *Машьянов Н. Р., Погарев С. Е., Рыжов В. В., Шолупов С. Е.* Возможности атомно-абсорбционного спектрометра RA-915+ с зеемановской коррекцией для определения ртути в различных средах // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5. № 4. С. 375–378.
34. *Погарев С. Е., Рыжов В. В., Древаль Т. В., Машьянов Н. Р.* Использование зеемановского спектрометра для определения ртути в моче // *Экологическая химия*. 1994. Т. 3 (3–4). С. 227–231.
35. *Погарев С. Е., Рыжов В. В., Машьянов Н. Р., Шолупов С. Е., Жарская В. Д.* Новый метод определения дозы ртути, получаемой человеком при воздействии ее паров // *Экологическая химия*. 2002. Т. 11. № 4. С. 271–278.
36. *Рыжов В. В., Машьянов Н. Р., Озерова Н. А.* Первая регистрация периодических вариаций содержания ртути в природном углеводородном газе // *Вопросы геофизики*. 1998. Вып. 35. С. 309–316.
37. *Саэт Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. и др.* Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 319 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1	
Общие положения метода атомно-абсорбционного анализа	5
1.1. Основные принципы атомной абсорбции	7
1.2. Градуировочный график	12
1.3. Характеристические масса и концентрация	13
1.4. Предел обнаружения	14
Глава 2	
Методы коррекции неселективного поглощения	16
2.1. Коррекция с дейтериевой лампой	18
2.2. Методы Смита-Хифти, с вращением плоскости поляризации и на основе спектрально-фазовых эффектов ..	20
2.3. Зеемановская спектрометрия	23
2.3.1. Прямой эффект Зеемана	23
2.3.2. Обратный эффект Зеемана	25
2.3.3. Зеемановская модуляционная поляризационная спектроскопия	31
2.3.3.1. Зеемановская модуляционная поляризационная спектроскопия с обратным эффектом	31
2.3.3.2. Зеемановская модуляционная поляризационная спектроскопия с прямым эффектом	41
2.4. Использование полупроводниковых лазеров	56
2.5. Использование высокоинтенсивных источников сплошного спектра и спектрометров высокого разрешения со скрещенной дисперсией	65
2.6. Предел обнаружения в дифференциальном атомно-абсорбционном анализе	67
2.7. Сравнение аналитических характеристик различных дифференциальных атомно-абсорбционных методов анализа	68
Глава 3	
Источники излучения для атомно-абсорбционного анализа	73
3.1. Лампы с полым катодом	74
3.2. Двухразрядные лампы	78
3.3. Лампы со сплошным спектром	79
3.4. Высокочастотные лампы	80
3.4.1. Процессы в высокочастотных лампах	84
3.4.2. Сравнительные аналитические характеристики полых катодов и ВЧ-ламп	88
3.5. Диодные лазеры	89
3.5.1. Принципы работы перестраиваемых диодных лазеров	90

Глава 4

Пламенные атомизаторы	96
4.1. Пламена и горелки	96
4.1.1. Пламена	96
4.1.2. Горелки	103
4.2. Распылители и распылительные камеры	109
4.2.1. Концентрический распылитель	109
4.2.2. Распылитель на скрещенных потоках (уголковый, угловой)	113
4.2.3. Распылительная камера	113
4.3. Физико-химические и термохимические процессы в пламени	115
4.3.1. Влияния при получении и переносе аэрозоля	126
4.3.2. Влияния в конденсированной фазе при испарении частиц	128
4.3.3. Влияния в газовой фазе	132
4.3.4. Методы снижения учета и устранения влияний	134
4.4. Спектральные помехи	139
4.5. Достоинства и недостатки пламенной атомизации	143

Глава 5

Электротермическая атомизация	146
5.1. Атомизация в графитовой печи. Типы атомизаторов	146
5.1.1. Печь Львова	146
5.1.2. Печь Массмана	147
5.1.3. Платформа Львова и концепция STPF	148
5.1.4. Печь с поперечным нагревом	152
5.1.5. Открытые атомизаторы	153
5.1.6. Двухступенчатые атомизаторы	153
5.2. Спиральные и трубчатые металлические атомизаторы	154
5.2.1. Высокотемпературные атомизаторы	154
5.2.2. Двухсекционный атомизатор с каталитическим дожиганием, предназначенный для определения ртути в пробах сложного состава	156
5.2.2.1. Процессы диссоциации в двухсекционном атомизаторе	158
5.2.2.2. Процессы катализа и выбор катализатора	160
5.3. Процессы атомизации и термической обработки пробы в графитовом атомизаторе	161
5.3.1. Стадия сушки	163
5.3.2. Стадия пиролиза	164
5.3.3. Стадия атомизации	170
5.3.4. Очистка печи (высокотемпературный отжиг)	178
5.4. Модификаторы и механизмы их действия	179
5.5. Обработка аналитических сигналов	181
5.6. Как строить градуировочную зависимость	184
5.7. Динамический диапазон, возможности его расширения	184
5.8. Линеаризация градуировочных зависимостей	189
5.9. Влияние режимов работы источников излучения	193
5.10. Абсолютный анализ	195
5.11. Ионно-абсорбционная спектрометрия	196

Глава 6

Техника холодного пара и гидридов	202
6.1. Механизм формирования летучих гидридов	203
6.2. Ввод летучих гидридов в пламя	204
6.3. Использование летучих гидридов для концентрирования пробы в графитовой печи	205

6.3.1. Концентрирование в графитовой печи селена и мышьяка	207
6.4. Метод холодного пара. Определение ртути в питьевых, природных, сточных водах и других жидкостях	209
6.4.1. Отбор и хранение проб	210
6.4.2. Пробоподготовка	212
6.4.3. Измерение содержания ртути в аналитической кювете	214

Глава 7

Примеры применения атомной абсорбции для анализа различных объектов	219
7.1. Прямое определение элементов в пробах сложного состава с помощью зеэмановской атомно-абсорбционной спектроскопии	219
7.1.1. Прямое определение элементов в биопробах	220
7.1.1.1. Биологическая роль микроколичеств элементов	220
7.1.1.2. Методические подходы	224
7.1.1.3. Определение селена в крови и моче	230
7.1.1.4. Определение марганца, хрома и никеля в волосах	234
7.1.1.5. Средние содержания и временные изменения содержания элементов в крови	236
7.1.2. Прямое определение элементов в морской воде	238
7.2. Анализ порошковых проб	239
7.3. Анализ воздуха, промышленных выбросов и газов	240
7.3.1. Накопление воздушных аэрозолей на фильтрах	240
7.3.2. Накопление воздушных аэрозолей в атомизаторе с помощью электростатического и ударного осаждения	241
7.3.2.1. Методы электростатического и ударного осаждения аэрозолей	243
7.3.2.2. Ортогональная система ввода воздушного потока	246
7.3.3. Определение содержания элементов в выдыхаемом воздухе	256
7.3.4. Параллельное определение содержания селена, свинца и кадмия в выдохе и крови испытуемых	263
7.4. Определение ртути в различных объектах	265
7.4.1. Ртутный спектрометр на основе метода зеэмановской модуляционной поляризационной спектроскопии	267
7.4.2. Определение ртути в атмосферном воздухе	271
7.4.2.1. Измерения ртути в пешем порядке	271
7.4.2.2. Измерения ртути с автомобиля	272
7.4.2.3. Мониторинг ртути в стационарных точках	273
7.4.3. Определение ртути в выдыхаемом воздухе	276
7.4.4. Определение ртути в природном газе	281
7.4.5. Определение ртути в моче жителей Санкт-Петербурга	285
7.4.6. Определение ртути в нефти	289
7.5. Зеэмановский ртутный спектрометр как селективный анализатор бензола	295

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Учебное пособие

Художественный редактор С. Ю. Малахов
Редактор Е. А. Монахова
Корректоры В. С. Герасименко, Г. М. Матвеева
Подготовка иллюстраций Н. Г. Брусянина
Выпускающие В. М. Медведевских, Ю. Г. Бакшианова

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 192029, Санкт-Петербург, ул. Крупской, 13
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967
www.lanpbl.spb.ru/price.htm

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, д. 6/19
тел.: (499) 178-65-85; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350072, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазины:
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
«Сова»: <http://www.symplex.ru>; «Ozon.ru»: <http://www.ozon.ru>
«Библион»: <http://www.biblion.ru>

Подписано в печать 26.05.11.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 15,96. Тираж 700 экз.

Заказ № 1212

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленных диапозитивов
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, 32.
Тел./факс (8182) 64-14-54, тел.: (8182) 65-37-65, 65-38-78, 20-50-52
www.ippps.ru, e-mail: zakaz@ippps.ru