

**Методы
аналитической
химии**

М.Э.Брицке

**Атомно-
абсорбционный
спектрохимический
анализ**

Методы
аналитической
химии

М.Э.Брицке

**Атомно-
абсорбционный
спектрохимический
анализ**



Москва «Химия» 1982

Брицке М. Э.

Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ (Методы аналитической химии). — М.: Химия, 1982. — 224 с., ил.

Книга посвящена одному из наиболее распространенных современных аналитических методов. Дана общая характеристика метода, теоретические основы, терминология. Описана применяемая аппаратура, поглощающие среды, методика и техника работы, приводятся практические рекомендации. Обсуждаются перспективы развития метода.

Предназначена для широкого круга химиков-аналитиков, работающих как в научно-исследовательских, так и в заводских лабораториях. Может быть рекомендована студентам химических вузов, специализирующимся в области аналитической химии.

224 с., 36 рис., 8 табл., список литературы 94 ссылки.

Редакционная коллегия: Н. Э. ГЕЛЬМАН, И. Ф. ДОЛМАНОВА, Ю. А. ЗОЛОТОВ (председатель), Ю. А. КАРПОВ, Ю. А. КЛЯЧКО, Н. М. КУЗЬМИН, Л. Н. ОВСЯННИКОВА (ученый секретарь), Н. А. ФИЛИППОВА

Рецензент: докт. хим. наук, проф. В. В. Недлер

Б $\frac{180400000-103}{050(01)-82}$ 15.81.

© Издательство «Химия», 1982 г.

Предисловие	5
Введение	6
Глава 1. Основы метода атомно-абсорбционного анализа	15
1.1. Вводные замечания	15
1.2. Принцип и схема метода	16
1.3. Элементарные процессы в поглощающих слоях и источниках света	19
1.4. Ширина и контуры спектральных линий	23
1.5. Поглощение и излучение изотропного слоя плазмы конечной толщины	26
1.6. Связь оптических характеристик плазмы с концентрацией свободных атомов в условиях эксперимента	35
1.7. Особенности метода атомной абсорбции как одного из видов спектрохимического анализа	42
Глава 2. Поглощающие среды, их свойства и получение	47
2.1. Вводные замечания	47
2.2. Общая характеристика и типы пламен	49
2.3. Получение аэрозолей и испарение капель в пламенах	58
2.4. Процессы диссоциации и ионизации в пламенах	63
2.5. Структура пламен	68
2.6. Особенности поглощения и излучения пламен	79
2.7. Электротермическая атомизация и ее применение для получения поглощающих сред	84
2.8. Механизм перехода вещества пробы в газовую фазу и атомизации в ЭТА	89
Глава 3. Аппаратура	102
3.1. Вводные замечания	102
3.2. Принципы устройства и классификация спектрофотометров для атомно-абсорбционного анализа	103
3.3. Источники света	108
3.4. Горелки и распылители	111
3.5. Электротермические атомизаторы	118
3.6. Монохроматоры и конденсорные системы	122

ПРЕДИСЛОВИЕ

3.7. Усилительно-регистрирующие системы спектрофотометров	136
3.8. Вспомогательное оборудование и нестандартные системы атомизации	143
3.9. Некоторые модели атомно-абсорбционных спектрофотометров	147
Глава 4. Методика и техника анализа	152
4.1. Вводные замечания	152
4.2. Метрологическая характеристика метода	154
4.3. Основы техники и методики анализа с использованием пламен	165
4.3.1. Подготовка спектрофотометра к работе	165
4.3.2. Техника измерений и выбор способа регистрации	166
4.3.3. Получение градуировочных характеристик	168
4.4. Влияние состава раствора на результаты анализа	172
4.5. Основные рекомендации для решения частных аналитических задач при работе с пламенами	176
4.5.1. Элементы I группы	177
Щелочные металлы	177
Подгруппа меди	180
4.5.2. Элементы II группы	183
Бериллий, магний и щелочноземельные металлы	183
Подгруппа цинка	186
4.5.3. Элементы III группы	186
Подгруппа скандия и лантаноиды	186
Бор, алюминий и подгруппа галлия	188
4.5.4. Элементы IV, V и VI групп	190
4.5.5. Марганец и элементы семейства железа	197
4.5.6. Платиновые металлы	198
4.5.7. Примеры решения некоторых аналитических задач	200
4.6. Особенности ААА с использованием ЭТА и нестандартных способов атомизации	209
Заключение	216
<i>Литература</i>	220

Атомно-абсорбционный анализ в настоящее время является одним из наиболее распространенных методов аналитической химии. К сожалению, на русском языке издано лишь несколько руководств и обзоров, отражающих состояние метода на уровне, весьма далеком от современного. Поэтому назрела необходимость в издании такой книги по атомно-абсорбционному анализу, в которой были бы отражены успехи этого метода, достигнутые за последние годы.

При подготовке рукописи автор учитывал, что аппаратные решения и методические рекомендации сравнительно быстро устаревают и поэтому счел целесообразным уделить основное внимание вопросам принципиального характера: теории поглощения и испускания света, принципам устройства аппаратуры, общим рекомендациям по разработке частных методик анализа. В книге дано также описание приемов статистической обработки результатов анализа и рекомендаций по форме их представления в соответствии с требованиями ИЮПАК. Приведенные в книге рекомендации проиллюстрированы конкретными примерами решения различных частных методических задач.

Метод анализа химического состава вещества по атомным спектрам поглощения, получивший теперь общепринятое название атомно-абсорбционного анализа, за относительно короткое время достиг весьма широкого распространения. Можно без преувеличения сказать, что история аналитической химии еще не знала примера столь быстрого развития какого-либо другого аналитического метода. Об этом наглядно свидетельствует непрерывный рост числа публикаций, которое еще в 1968—70 гг. не превышало 1000 названий, к 1971 г. достигло 3000, а в 1977 г. составило уже около 6000 названий.

Развитие метода атомно-абсорбционного анализа получило теперь и достаточно прочную материальную базу; многие ведущие приборостроительные фирмы в большом количестве выпускают аппаратуру, необходимую для работы по этому методу. Модели производимых приборостроительной промышленностью спектрофотометров непрерывно совершенствуются; из года в год возрастает и спрос на них. Поэтому совершенно очевидно, что успех метода отнюдь не случаен. Преимущества атомно-абсорбционного анализа подтверждаются многочисленными примерами его успешного использования во многих областях науки и отраслях промышленности. Тем не менее не следует считать этот метод универсальным, способным заменить все остальные ранее известные методы анализа.

Определяя место метода атомно-абсорбционного анализа в аналитической химии и область его применения, полезно обратиться к истории его возникновения и развития. Впервые линии поглощения были обнаружены при изучении спектра Солнца в начале XIX в. сначала Волластоном, а затем, независимо от него, — Фраунгофером, по имени которого они и были названы. Однако непосредственная связь вида спектров поглощения и испускания с химическим составом нагретого газа была уста-

новлена гораздо позднее Кирхгофом и Бунзеном в работах, выполненных в 1859—1861 гг. Благодаря этим открытиям, по линиям поглощения атомов удалось обнаружить присутствие ряда известных ранее элементов в составе атмосферы Солнца. С тех пор атомно-абсорбционную спектроскопию, наряду с эмиссионным спектральным анализом, стали широко использовать в астрофизике и других областях науки.

В аналитической химии, однако, спектральный анализ (за исключением метода эмиссионной пламенной спектроскопии) получил широкое распространение только после создания современной теории спектров, т. е. в 20—30 гг., причем до последнего времени — в эмиссионном варианте.

В 1955—1957 гг. австралийский ученый Уолш [1, 2] предложил простой и практически легко осуществимый способ измерения коэффициента поглощения атомных линий. Примерно тогда же Алкемаде и Милатц [3] отметили преимущества, связанные с использованием атомных спектров абсорбции для аналитических целей. Нам представляется, что именно практические достоинства предложенного Уолшем экспериментального решения и предопределили дальнейшие успехи метода атомно-абсорбционного анализа.

В ранних работах в качестве поглощающих слоев использовали пламена. Впервые предложенный Львовым [4] электротермический атомизатор, представлявший миниатюрную трубчатую графитовую электропечь, а затем и многочисленные варианты конструкций этого прибора, разработанные другими исследователями, нашли, наряду с пламенами, применение в практике атомно-абсорбционного анализа, однако все же пламенный вариант, как более производительный и универсальный, получил наиболее широкое распространение.

При разработке аппаратуры для атомно-абсорбционного анализа с использованием пламен на первых порах применяли несколько устаревшие схемы, близкие по конструкции к употреблявшимся ранее в пламенной эмиссионной спектроскопии. В дальнейшем, однако, удалось существенно повысить точность определений, а также усовершенствовать конструкции приборов на основе опыта, накопленного при разработке автоматизированной фотоэлектрической аппаратуры для эмиссионного спектрального анализа: квантометров, полихроматоров и других приборов подобного типа. К тому времени теоретические и экспериментальные исследования спектров абсорбции достигли весьма высокого уровня. Были разработаны, в частности, столь важные для практики разделы, как теория уширения спектральных линий, детально изучено строение спектров абсорбции, исследован механизм процессов поглощения и излучения света веществом, находящимся в различных агрегатных состояниях, в том числе и в состоянии квазиравновесной плазмы. Другими словами, к началу практического использования спектров абсорбции в аналитической химии имела уже фундаментальная основа метода, вполне достаточная для обоснования и выбора оптимальных экспериментальных решений.

При выборе методики исследования исследователь или сотрудник заводской лаборатории должен руководствоваться

целым рядом соображений: метрологическими характеристиками метода, его производительностью, технической оснащённостью лаборатории, а так же и соображениями экономического характера. Полезно поэтому охарактеризовать практическую ценность метода атомной абсорбции, сравнивая его по этим показателям с другими аналитическими методами. Заметим, что из всех спектрохимических методов анализа (за исключением метода пламенной эмиссионной спектроскопии) метод атомной абсорбции ближе всего по своим особенностям к методам «мокрой» химии, так как процедура анализа по этому методу также предусматривает предварительный перевод пробы в раствор. Однако, в отличие от большинства химических методов, при работе по методу атомной абсорбции не требуется отделять другие элементы, так как их присутствие по большей части не вызывает заметной систематической погрешности. Поэтому для нахождения градуировочной характеристики обычно можно применять водные (или слабо подкисленные) растворы солей определяемых элементов. Исключительно просто и быстро на современных приборах производится конечная операция, т. е. распыление растворов в пламя и последующее измерение аналитического сигнала непосредственно в единицах концентрации. Во многих последних моделях спектрофотометров две последние операции выполняются автоматически, а готовый результат печатается на бумажной ленте в единицах концентрации. Поэтому по производительности работы и скорости выполнения анализов больших партий однотипных проб атомно-абсорбционный анализ в пламенном варианте, как правило, значительно превосходит такие классические химические методы, как титриметрические, спектрофотометрические, электрохимические и др.

С помощью универсальных приемов удается определять довольно большое число элементов (около 50) при относительно низких пределах обнаружения. Лишь элементы, образующие в пламенах термостойкие соединения или соединения, молекулы которых имеют высокие энергии диссоциации (например ниобий, тантал, цирконий, некоторые редкоземельные элементы и ряд других), не могут быть определены с

достаточной для практических целей чувствительностью. Нельзя определять элементы, спектры которых не имеют линий поглощения, лежащих в доступной для наблюдения области: инертные газы, галогены, углерод, серу, азот, кислород, водород и др.

По воспроизводимости метод атомной абсорбции не уступает большинству перечисленных выше классических аналитических химических методов, за исключением гравиметрического и кулонометрического; относительное стандартное отклонение единичного определения обычно не превышает 0,02—0,03.

Один из наиболее существенных недостатков метода атомной абсорбции, как, впрочем, и других химических методов, по сравнению с методами эмиссионного спектрального анализа — это необходимость последовательного определения отдельных элементов. Поэтому в тех случаях, когда сравнительно просто получить градуировочную характеристику, не опасаясь внесения систематической погрешности, выгоднее использовать квантометрические методы (оптические или рентгено-флуоресцентные), например при массовом анализе многокомпонентных сплавов стандартного состава и т. п. При необходимости одновременного определения многих элементов, когда не требуется высокая точность анализа, например при анализе высокочистых продуктов, часто даже фотографический вариант эмиссионного спектрального анализа оказывается предпочтительнее атомно-абсорбционного и других химических методов.

Следует отметить, что вначале метод атомной абсорбции часто рассматривали как специфический метод определения малых концентраций. Теперь же на основании многочисленных примеров показано, что преимущества этого метода перед эмиссионными сказываются, в основном, при определении относительно больших концентраций элементов в пробах нестандартного состава. В таких случаях возможность использования в качестве образцов сравнения простых, несложно и быстроготавливаемых растворов солей определяемых элементов может оказаться исключительно полезной. Например, в металлургии это достоинство метода атомной абсорбции при анализе руд, продуктов их переработки, сплавов нестандартного

состава и других подобных объектов позволило в ряде случаев намного уменьшить погрешность определений и повысить производительность аналитической службы. Поэтому нам представляется, что успех, выпавший на долю атомно-абсорбционного анализа, связан отнюдь не с определением «ультрамалых» концентраций, а с тем, что он дает возможность проводить с высокой производительностью, правильностью и воспроизводимостью массовое определение широкого круга элементов универсальными приемами в большом диапазоне концентраций, начиная от тысячных долей процента до десятков процентов.

Это отнюдь не означает, что метод атомной абсорбции не следует рекомендовать для определения относительно малых концентраций. Если необходимо получить высокую воспроизводимую, этот метод может оказаться незаменимым, например при определении серебра, золота, металлов платиновой группы. В подобного рода ситуациях часто полезен электротермический атомизатор, позволяющий уменьшить пределы обнаружения примерно на один — два порядка, а также использование комбинированных методов — проведение предварительного концентрирования определяемого элемента химическими методами и последующее определение его одним из приемов атомно-абсорбционного анализа.

Приведенные примеры наглядно иллюстрируют широкие возможности метода атомной абсорбции. Возникает вопрос: имеют ли преимущества этого метода принципиальный характер или же они сводятся в основном к техническим аспектам?

Думается, что без предварительного ознакомления с основами метода атомной абсорбции ответить на него затруднительно, однако некоторые замечания все же сделать уместно.

Авторы ряда работ, в том числе и авторы основополагающих исследований [1—3], высказывали предположения, что использование для аналитических целей абсорбционных спектров вместо эмиссионных имеет принципиально важное значение и само по себе предопределяет преимущество метода атомной абсорбции. Аргументация этой точки зрения, однако, не представляется нам достаточно убедительной. Хорошо

известно, например, что при использовании в качестве поглощающей среды плазмы дугового разряда, значительно менее стабильной по сравнению с пламенами, сам по себе переход к использованию для анализа спектров абсорбции не приносит ощутимого преимущества по воспроизводимости и правильности. Между тем метод пламенной эмиссионной спектроскопии (ПЭС), при условии работы на современном прецизионном приборе, позволяет достичь по этим показателям результатов, не уступающих полученным методом атомной абсорбции (в случаях, когда чувствительность определений обоими методами сопоставима). Таким образом, можно считать, что решающим фактором, определяющим правильность и воспроизводимость анализа и, следовательно, преимущества метода, является стабильность свойств поглощающего слоя (источника света в эмиссионном варианте), а не переход от эмиссионных измерений к абсорбционным. Пламя, в частности, выгодно отличается от электрических разрядов тем, что его энергетика мало зависит от свойств вводимой пробы. Однако реализовать эту выгодную особенность пламен можно, только используя спектры абсорбции, так как эмиссионные линии многих элементов, как известно, в пламенах не возбуждаются из-за их относительно низкой температуры, в то время как концентрация свободных атомов определяемых элементов может быть весьма высокой. Таким образом, переход к абсорбционным измерениям позволил косвенным путем использовать ранее скрытые богатые возможности, связанные с применением пламен для спектрохимического анализа.

При изложении материала автор уделит серьезное внимание многочисленным и весьма актуальным исследованиям, выполненным за последние 8—10 лет в области методики анализа и аппаратуры, которые не нашли отражения в ранее изданных на русском языке пособиях и обзорах [5—11]. Учитывая, что теория спектров абсорбции достаточно подробно освещена в литературе (см., например, [12—15]), в книге дано лишь краткое изложение ее основ, необходимое для понимания дальнейших разделов. При описании свойств пламен значительное внимание уделено результатам экспериментальных исследований, так как

несмотря на привлечение весьма громоздкого математического аппарата до сих пор не создано количественной теории, удовлетворительно описывающей все многообразие происходящих в пламенах процессов.

В настоящее время исследователи получили возможность весьма широкого выбора различных моделей приборов. С другой стороны, устройство современных спектрофотометров и вспомогательных устройств настолько сложно, что подробное описание даже одной конкретной модели в рамках общего руководства практически просто невозможно. Кроме того, соответствующие сведения приводятся в прилагаемых к приборам описаниях и руководствах. Поэтому при описании аппаратуры мы приводим сведения о принципах устройства основных типов современных атомно-абсорбционных спектрофотометров (однолучевых, двухлучевых и т. п.) и основных вспомогательных приборов (газораспределительных устройств, распылительных камер и распылителей, электротермических атомизаторов и т. п.) на отдельных примерах, поясняющих целесообразность выбора и комплектации оборудования в соответствии со стоящими перед исследователем аналитическими задачами.

В заключение представляется необходимым кратко обсудить некоторые вопросы терминологии, так как по этому поводу до сих пор не существует единого мнения, и часто одни и те же термины употребляются в совершенно различном смысле. Вопрос этот неоднократно поднимался и ранее. Обычно затруднения возникали при переводе многочисленных английских терминов, используемых при описании явления поглощения. Хотя дискуссия по этой проблеме и не представляет, с нашей точки зрения, принципиального значения, совершенно необходимо условиться относительно однозначного употребления терминов, используемых в настоящей книге. Нам, прежде всего, казалось необходимым не менять терминологии, ставшей уже давно классической в общих курсах физики, например, в случае изложения законов теплового излучения, в частности, закона Кирхгофа. Здесь основные понятия — это понятия излучательной и поглощательной способности. Напомним, что поглощательной способностью A_v в учебной и научной литературе принято

называть величину отношения $A_v = I/I_0$, где I_0 — интенсивность падающего на поглощающий слой монохроматического светового потока, а I — интенсивность потока, поглощенного слоем. Эту безразмерную величину принято измерять в долях. Соответствующий английский термин — absorption.

При переводе остальных относящихся к характеристикам поглощающих свойств среды терминов мы придерживались рекомендаций, предложенных еще в изданном в 1953 г. сборнике [16], посвященном абсорбционной спектроскопии жидких сред. В этом случае, а так же и в случае оценки величины энергии, поглощаемой твердыми и газообразными полупрозрачными поглощающими слоями, удобно определять эту величину по разности интенсивностей потоков, падающего на поверхность слоя I_0 и прошедшего через него $I_{пр}$, используя закон Бугера — Ламберта (при этом отражением от передней поверхности слоя обычно пренебрегают): $I = I_0 - I_{пр}$. При подобного рода измерениях удобнее использовать не поглощательную способность, а другую величину, а именно

$$A = \log (I_0/I_{пр})$$

К сожалению, эту величину, в зависимости от вида поглощающей среды, как в английской, так и в русской литературе называют по разному, хотя по сути дела ее смысл не меняется. Так, для твердых поглощающих слоев (фотоэмульсия, светофильтры) употребительно название «оптическая плотность», соответствующее английскому термину «optical density» (традиционное обозначение — буква « D »). В отечественной литературе этот термин до последнего времени использовали и в атомной абсорбции. Однако в английской литературе по абсорбционной спектроскопии жидких сред (см. [16]), а позднее в атомно-абсорбционном анализе употребляли термин «absorbance». Весьма досадно, что при переводе этого термина на русский язык нет единообразия. В настоящей книге, желая подчеркнуть его физический смысл, мы использовали термин «атомное поглощение», по аналогии со сборником [16], где слово «absorbance» переведено словом «поглощение». Для обозначения

величины атомного поглощения принят, как и везде, символ A .

Не представляется удачным, как это было сделано при переводе книги Прайса [11], называть эту величину «поглощательной способностью», поскольку в классической физике, как уже указано выше, соответствующий термин обозначает совершенно другое понятие.

В остальном мы придерживались терминологии, традиционно используемой в классических пособиях. При изложении вопросов, относящихся к методике анализа и метрологии, в книге применена терминология, рекомендованная ИЮПАК, согласно публикации [17].

Глава 1

ОСНОВЫ МЕТОДА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

1.1. Вводные замечания

Излагая теоретические основы спектрального анализа, в том числе и метода атомной абсорбции, приходится затрагивать вопросы, связанные с самыми разными разделами науки: теорией строения атомных спектров, теорией уширения спектральных линий, физикой плазмы, теорией горения и т. д. Весь этот материал можно без труда найти в многочисленных учебниках и монографиях, в том числе и упоминавшихся ранее [12—15]. Однако далеко непросто отыскать пособие, в котором они были бы изложены в удобной для понимания основ метода атомной абсорбции последовательности и наиболее целесообразном уровне изложения.

Очевидно, что при изложении научных основ метода атомно-абсорбционного анализа (ААА), основное внимание следовало уделить теории поглощения света свободными атомами, находящимися в газовой фазе. Однако приходилось учитывать, что процессы поглощения и излучения света настолько тесно взаимосвязаны, что их раздельное описание попросту невозможно. Кроме того, основные представления о механизме излучения совершенно необходимы при описании источников света, используемых для ААА.

Следовало также принять во внимание, что при определении многих элементов (в первую очередь щелочных и щелочноземельных) в пламенах возбуждается интенсивное свечение резонансных спектральных линий, создавая тем самым значительные помехи, ограничивающие пределы обнаружения этих элементов методом ААА. Поэтому было целесообразно изложить теорию метода ААА на основе общих закономерностей, описывающих оптические свойства низкотемпературной плазмы.

Особенно важно было обсудить условия, при выполнении которых для описания оптических свойств плазмы корректно применять законы теплового излучения и, в частности, закон Кирхгофа, что в значительной мере упрощает задачу. Такой подход позволяет рассмотреть особенности метода атомной абсорбции как одного из методов спектрохимического анализа, аргументированно обсудить вопрос о его месте среди этих методов и о его достоинствах и недостатках.

1.2. Принцип и схема метода

Свободные атомы элементов, находящиеся в слое нагретого газа — плазмы, обладают способностью селективно поглощать свет, переходя при этом из нижнего (невозбужденного) состояния с энергией E_k в верхнее (возбужденное) состояние с энергией E_l .

Частоты линий поглощения определяются условием частот Бора:

$$\nu_{lk} = (E_l - E_k)/h \quad (1.1)$$

где h — постоянная Планка.

Существенно, что химический состав плазмы однозначно характеризуется частотами (длинами волн) линий поглощения (или же частотами линий испускания при наблюдении спектров эмиссии).

Количественный анализ вещества по спектрам поглощения (абсорбции) основан на существовании определенной функциональной зависимости между концентрацией элемента в поглощающем слое и одним из параметров, характеризующих линию поглощения. Следовательно, для выполнения атомно-абсорбционного анализа необходимо прежде всего испарить анализируемую пробу и нагреть образующийся при этом газ до температуры, при которой происходит полная или хотя бы частичная диссоциация молекул, содержащих определяемые элементы. Собственно, то же необходимо и при проведении эмиссионного спектрохимического анализа; только в последнем случае необходимо еще и возбудить спектр свободных атомов, находящихся в плазме.

Для создания поглощающих слоев в атомно-абсорбционном анализе наиболее часто используют пла-

мена, в которые вводят анализируемые пробы в виде аэрозолей. Применяют также испарение проб в специальных миниатюрных графитовых трубчатых печах («атомизаторах»). При поступлении пробы в пламя происходит целый ряд процессов: испарение (высыхание) капель аэрозоля; испарение (иногда лишь частичное) твердого остатка; диссоциация молекул в газовой фазе; возбуждение свечения свободных атомов; ионизация. Кроме того, при испарении частиц аэрозоля, а также в самом пламени (т. е. в газовой фазе) происходят химические реакции, в которых участвуют как входящие в состав пробы вещества, так и вещества, образующиеся при горении. Общая схема процессов, протекающих в поглощающем слое, представлена на рис. 1.1.

Совершенно очевидно, что количественный учет влияния всех этих процессов на состав газовой смеси, образующей пламя, или газовой смеси в электротермическом атомизаторе — задача практически неразрешимая. Поэтому непосредственно по какой-либо величине, характеризующей поглощение (или по интенсивности спектральной линии определяемого элемента в эмиссионном спектральном анализе), нельзя оценить

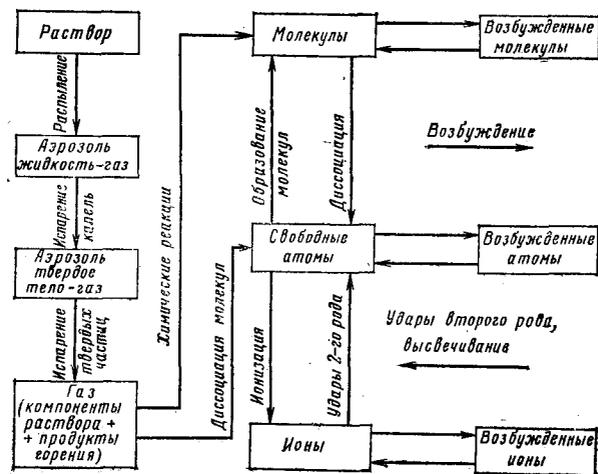


Рис. 1.1. Процессы, происходящие при введении анализируемого раствора в пламя.

концентрацию этого элемента в пробе. Необходимо предварительно с помощью набора эталонов (образцов сравнения), содержащих известные количества определяемых элементов, получить так называемую градуировочную характеристику, т. е. установить взаимно-однозначную связь между концентрацией элемента в пробе и величиной аналитического сигнала (показаниями выходного прибора) в конкретных условиях эксперимента.

Можно, таким образом, наметить следующую схему аналитического процесса:

1) создают поглощающий слой атомного пара, вводя пробу в виде аэрозоля в пламя или испаряя ее в графитовом атомизаторе;

2) через поглощающий слой пропускают световой пучок от какого-либо источника света;

3) световой поток от источника света, прошедший через поглощающий слой, разлагают в спектр и выделяют участок, соответствующий линии поглощения;

4) оценивают величину, характеризующую степень поглощения света, прошедшего через поглощающий слой (после получения градуировочной характеристики);

5) вычисляют концентрацию определяемого элемента.

Разумеется, такая схема является весьма упрощенной и нуждается в подробной расшифровке. При этом особое внимание необходимо уделить процессам, протекающим в низкотемпературной плазме поглощающих сред и источников света, используемых для атомно-абсорбционного анализа. Ввиду большой сложности этих процессов при их описании обычно приходится пользоваться упрощенными моделями. Так, рассматривая поглощение и излучение отдельных спектральных линий пламенами, а также находящимися в электротермических атомизаторах газами, можно в первом приближении считать, что эти среды термически равновесны и подчиняются закону Кирхгофа. Однако при этом необходимо учитывать специфику трактовки закона Кирхгофа для плазмы, как это сделано, например, в монографии С. С. Пеннера [12]. Для источников света, применяемых в атомной абсорбции (лампы с полыми катодами или лампы с ВЧ-

возбуждением) такое приближение, однако, недопустимо. Поэтому при их описании приходится пользоваться другими моделями.

1.3. Элементарные процессы в поглощающих слоях и источниках света

Температура поглощающих сред, используемых в атомно-абсорбционном анализе, т. е. пламен и нагретых газов в электротермических атомизаторах, достигает значений, при которых происходит частичная ионизация атомов многих элементов. В пламени смеси динитроксид — ацетилен ($N_2O - C_2H_2$) степень ионизации щелочных и даже щелочноземельных элементов оказывается довольно значительной. Таким образом, эти поглощающие среды являются, по существу, низкотемпературной плазмой. Излучение и поглощение света плазменной средой находится в тесной связи с характером элементарных процессов, т. е. с взаимодействием элементарных частиц (атомов, ионов, молекул, электронов) между собою.

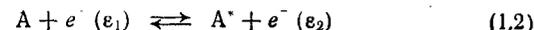
Изучение элементарных процессов — самостоятельная область, которой посвящен ряд специальных руководств. К тому же, в общем виде теория элементарных процессов отличается большой сложностью. Поэтому здесь мы ограничимся изложением некоторых наиболее важных для практики общих положений. Коснемся прежде всего классификации элементарных процессов.

Если при взаимодействии частиц происходит только обмен кинетической энергией, то такие взаимодействия называют упругими. При относительно низких температурах газа происходят только упругие взаимодействия, в результате которых устанавливается максвелловское распределение частиц по скоростям (энергиям). Если же кинетическая энергия партнеров достаточно велика, то может произойти изменение внутренней энергии частицы, например возбуждение или ионизация атома при его соударении с электроном или другим атомом. Такое взаимодействие называют неупругим.

С этой точки зрения поглощение и излучение света также можно отнести к элементарным процессам, рассматривая их как взаимодействие фотонов (квантов света) с другими частицами — атомами, молекулами или ионами.

Неупругие элементарные процессы принято называть прямыми, если в результате взаимодействия партнеров их суммарная кинетическая энергия уменьшается, переходя в энергию возбуждения или ионизации (удары первого рода). Если же, наоборот, при взаимодействии частиц их внутренняя энергия перейдет в кинетическую, то такие процессы называют обратными (удары второго рода). Приведем несколько конкретных примеров, поясняющих сказанное.

Допустим, что в результате удара первого рода с электроном атом перешел в возбужденное состояние. Изобразим этот процесс следующей схемой:



где символами A и A^* обозначены, соответственно, невозбужденный и возбужденный атомы, а символом $e^-(e)$ — электрон. Очевидно, что в результате взаимодействия электрон потеряет часть кинетической энергии, которая перейдет в энергию возбужденного атома [поэтому на схеме справа электрон обозначен символом $e^-(e_2)$]. Возможен и обратный процесс: при ударе второго рода атома с электроном атом может перейти в невозбужденное состояние, отдавая избыток энергии электрону (в виде кинетической энергии).

Процесс поглощения света свободными атомами можно изобразить следующей схемой:



где $h\nu$ — квант света (фотон).

Схема (1.3) иллюстрирует, таким образом, явление селективного поглощения света свободными атомами, на использовании которого и основан атомно-абсорбционный анализ. При поглощении фотона свободный атом, как показано на схеме, переходит в возбужденное состояние (фотовозбуждение). Так как возбужденное состояние неустойчиво, атом за короткое время (порядка 10^{-8} с) покидает его. Переход в невозбужденное состояние может произойти различными способами: при ударе второго рода, за счет спонтанной эмиссии (т. е. самопроизвольного испускания фотона) или же вынужденной эмиссии (т. е. испускания фотона при воздействии света).

Строго говоря, процессом, обратным фотовозбуждению, является вынужденная эмиссия. Этот процесс, однако, практически играет заметную роль только при больших плотностях и энергиях излучения, реализующихся в лазерах и квантовых усилителях. В пламенах и электрических разрядах переход в невозбужденное состояние осуществляется только при ударах второго рода или же за счет спонтанной эмиссии.

Хотя поведение атома, находящегося в возбужденном состоянии, не зависит от способа возбуждения, свечение плазмы при фотовозбуждении принято (в отличие, например, от теплового) называть флуоресценцией. Это, как будет показано ниже, вполне оправданно, так как спектры флуоресценции имеют свои характерные особенности. На использовании явления флуоресценции основан атомно-флуоресцентный спектральный анализ.

Вероятность осуществления того или иного элементарного процесса зависит как от состояния самой плазмы (температуры, давления), так и от свойств взаимодействующих частиц. Для количественной характеристики элементарных процессов служит параметр, называемый эффективным сечением взаимодействия, который в квантовомеханической трактовке имеет статистический смысл. Введем представление об этом параметре на примере возбуждения свечения атомов электронами. Представим, что через слой плазмы толщиной dl проходит пучок электронов, движущихся с постоянной скоростью, причем через единицу площади проходит N_e электронов к секунду. Пусть при этом часть из всех возможных взаимодействий в единице объема dN_a приводит к тому, что соответствующее количество атомов перейдет из невозбужденного состояния с энергией E_1 в возбужденное состоя-

ние с энергией E_2 . За счет этого процесса dN_a электронов выйдут из пучка. Очевидно, что это число будет пропорционально концентрации атомов в слое и плотности электронов в пучке, а также толщине слоя:

$$dN_e = -\sigma N_a N_e dl \quad (1.4)$$

где N_a и N_e — число атомов и электронов в единице объема плазмы, соответственно.

Коэффициент пропорциональности σ в этом выражении и называется эффективным сечением. Это понятие можно отнести к любому элементарному процессу: возбуждению, ионизации, деионизации, упругому взаимодействию атомов с атомами, электронами или молекулами и т. д. Таким образом, эффективное сечение взаимодействия характеризует вероятность осуществления того или иного процесса. Величина этого параметра зависит как от относительной скорости взаимодействующих частиц, так и от особенностей механизма взаимодействия. Типичный для неупругих взаимодействий вид зависимости представлен на рис. 1.2. Его можно интерпретировать следующим образом. Если относительная скорость частиц невелика и суммарная кинетическая энергия меньше критической, необходимой для возбуждения соответствующего уровня, то вероятность акта возбуждения, очевидно, равна нулю. Значение скорости, соответствующее критической энергии, обозначено на рис. 1.2 через v_0 . Резкий подъем кривой вблизи граничной точки при $v > v_0$ свидетельствует о быстром увеличении вероятности осуществления акта возбуждения с возрастанием скорости. Плавный спад кривой после точки максимума объясняется тем, что при увеличении относительной скорости уменьшается время взаимодействия частиц, а это, согласно квантовомеханическим представлениям, влечет за собой уменьшение вероятности осуществления соответствующего акта. Заметим, что все сказанное относительно процессов возбуждения можно отнести и к процессу ионизации.

Теоретический расчет величины эффективных сечений — задача, как правило, весьма сложная. Поэтому чаще всего приходится использовать экспериментальные данные, по большей части также не очень точные. В особенности сложно экспериментально определить эффективные сечения обратных процессов.

Существует соотношение, которое позволяет выразить сечения прямых и обратных процессов одно через другое, если в этих процессах не участвуют фотоны. В весьма важном для практики случае взаимодействия атомов с электронами оно может быть выражено следующей формулой, носящей название формулы Клейна — Росселанда:

$$g_1 \sigma_{12} e_1 = g_2 \sigma_{21} e_2 \quad (1.5)$$

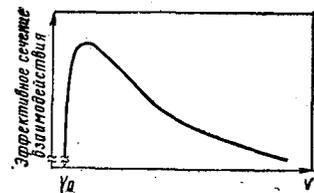


Рис. 1.2. Зависимость эффективного сечения взаимодействия от относительной скорости частиц.

где g_1 и g_2 — статистические веса соответствующих состояний; ϵ_1 и ϵ_2 — энергия электрона до и после взаимодействия.

Следует подчеркнуть, что это соотношение выводится непосредственно при рассмотрении процесса взаимодействия элементарных частиц с привлечением законов квантовой механики и поэтому имеет силу при любом, в частности, и неравновесном состоянии плазмы.

В плазме осуществляются, помимо уже рассмотренных, и многие другие элементарные процессы. Возбужденный атом может вернуться не только на нижний уровень, но и на промежуточные возбужденные уровни (каскадные переходы). Так же последовательно может происходить и возбуждение (ступенчатое возбуждение).

Ход элементарных процессов фактически определяет состояние плазмы и, в частности, заселенность уровней. Поэтому в общем случае отсутствие точных сведений об эффективных сечениях практически исключает возможность количественных расчетов процессов излучения и поглощения света. В некоторых частных случаях, имеющих, однако, очень большое практическое значение, эти трудности можно обойти. Особо важное значение имеет случай, когда плазма находится в состоянии, близком к термодинамическому равновесию. При этом осуществляется так называемое детальное равновесие, т. е. каждый элементарный процесс уравнивается обратным ему процессом, а не каким-либо другим. Так, при термодинамическом равновесии число актов возбуждения атомов электронным ударом (число ударов первого рода) будет в точности равно числу гасящих соударений с электронами (ударов второго рода) и т. д. Тогда, как это следует из теории, распределение атомов по возбужденным состояниям описывается формулой Больцмана:

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} \exp(-E_i/kT) \quad (1.6)$$

а распределение всех видов частиц (т. е. атомов, молекул, ионов и электронов) по скоростям (энергиям) — известной формулой Максвелла. В пламенах вследствие относительно невысокой температуры заселенность возбужденных уровней, достигаемая за счет термического возбуждения, оказывается пренебрежимо малой по отношению к заселенности основного (невозбужденного) состояния. Исключение составляют компоненты основных мультиплетных уровней, для которых энергии возбуждения близки к тепловой энергии частиц плазмы пламен, например, нижний уровень линии алюминия 309,3 нм, линии галлия — 417,2 нм и некоторых других.

Рассмотрим еще один случай состояния плазмы, реализующийся в электрических разрядах при пониженном давлении, в частности в лампах, используемых в атомно-абсорбционном анализе в качестве источников света. В отличие от пламен, плазму таких источников даже приближенно нельзя считать равновесной. Так, температура газа в лампе невелика и даже в самых горячих зонах не превышает нескольких сотен градусов по Кельвину. Между тем средняя длина свободного пробега электронов при давлении порядка $1 \cdot 10^2$ Па достаточна для достижения больших

скоростей, соответствующих энергиям порядка 10^{-18} Дж. Поэтому при взаимодействии атомов с электронами происходит ионизация нейтральных атомов и возбуждение линий с высокими энергиями верхних уровней. Заселенность уровней в этих условиях практически целиком определяется взаимодействием с электронами, так как эффективное сечение этого процесса намного больше сечения взаимодействия атомов с атомами или ионами. Поэтому заселенность уровней, а, следовательно, и интенсивность излучения отдельных спектральных линий в этом случае можно оценить, если знать распределение электронов по энергиям. Последнее, как показывает эксперимент, в лампах тлеющего разряда можно с достаточной степенью точности считать максвелловским. Таким образом, заселенность уровней в рассматриваемом случае также описывается формулой Больцмана (1.6), однако роль температуры в ней играет температура электронов T_e .

Очевидно, что в подобного типа электрических разрядах температура электронов намного выше температуры газа T_g , т. е. здесь имеет место хотя и стационарное, но отнюдь не равновесное состояние: заселение верхних уровней происходит за счет ударов первого рода, а переход возбужденных атомов и ионов на нижележащие уровни (девозбуждение) — в основном за счет спонтанной эмиссии. В описанных случаях, конечно, можно говорить лишь о той или иной степени приближения к использованным выше теоретическим моделям. Так, газ в электротермическом атомизаторе настолько близок к состоянию термодинамического равновесия, что имеющимися незначительными отличиями можно для практических целей полностью пренебречь; для описания же общих свойств пламен модель термодинамически равновесной плазмы, строго говоря, не годится. В частности, многие пламена интенсивно излучают в инфракрасной области спектра, в то время как энергетические потери на излучение покрываются за счет нагревания газа в ходе реакции горения. Таким образом принцип детального равновесия в пламенах не выполняется даже грубо приближенно. Тем не менее для описания механизма поглощения и излучения отдельных спектральных линий атомов в пламенах оказывается возможным при определенных условиях воспользоваться законами теплового излучения, в частности, законом Кирхгофа. То же можно сказать о некоторых формах электрических разрядов. В этих случаях отпадает необходимость в оценке эффективных сечений элементарных процессов, так как распределение атомов по возбужденным состояниям оказывается возможным рассчитать более простыми способами.

Условия, при выполнении которых допустимо с достаточной для практических целей точностью использовать подобное приближение, будут более подробно обсуждены в разд. 1.5. Предварительно, однако, необходимо обсудить более подробно вопрос о структуре спектральных линий, излучаемых и поглощаемых атомами в реальных условиях.

1.4. Ширина и контуры спектральных линий

В реальных условиях спектральные линии не являются монокроматическими, как это следует из формулы (1.1), а имеют конечную спектральную ширину, определяемую в основном

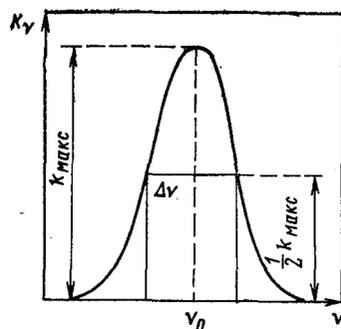


Рис. 1.3. Контур линии поглощения атома.

эффектами Лоренца и Допплера. Следовательно, атомы, находящиеся в слое плазмы, поглощают, а при достаточно высокой температуре и испускают кванты света, соответствующие целой полосе частот $\Delta\nu$.

Для простых атомных линий поглощение максимально в центре, соответствующему частоте ν_k , определяемой формулой (1.1). По мере удаления от центра в обе

стороны степень поглощения довольно быстро уменьшается. То же относится и к интенсивности излучения для линий испускания.

Введем теперь понятие коэффициента поглощения. Естественно считать, что поглощательная способность dA_ν бесконечно тонкого слоя пропорциональна его толщине dl . Тогда будет иметь место равенство:

$$dA_\nu = k_\nu dl \quad (1.7)$$

где k_ν — «линейный» коэффициент поглощения, относящийся к бесконечно узкому интервалу частот ν ; $\nu + d\nu$.

Зависимость k_ν от частоты, представленная на рис. 1.3, имеет вид колоколообразной кривой с довольно резко выраженным максимумом на частоте ν_0 . Эта кривая носит название контура линии поглощения. Поскольку границы полосы частот $\Delta\nu$ неопределенны, шириной линии называют условно расстояние между точками, для которых значение k_ν равно половине максимального k_{\max} *. Аналогичный вид имеет и контур линии испускания, если на рис. 1.3 откладывать по оси ординат вместо k_ν величину I_ν/I_0 , т.е. относительную интенсивность излучения, приходящуюся на интервал частот ν ; $\nu + d\nu$.

Рассмотрим теперь более подробно роль различных факторов, определяющих ширину линий для поглощающих слоев и источников света, используемых в атомно-абсорбционном анализе.

Если газ разрежен и можно пренебречь влиянием соседних атомов и не учитывать тепловое движение атомов, то ширина будет определяться только естественным уширением. Последнее, согласно квантовомеханическим представлениям, зависит от времени пребывания атома на данном уровне (времени жизни):

$$\Delta\nu = 1/(2\pi\tau)$$

Так как нижний уровень для резонансных линий — основной ($\tau = \infty$), то $\Delta\nu$ определяется значением τ для верхнего уровня, которое обычно не превышает $1 \cdot 10^{-8}$ с. Для большинства аналитических линий соответствующее уширение, выраженное в нанометрах, составляет $\approx 1 \cdot 10^{-5}$, что пренебрежимо мало по сравнению

* Ранее использовали термин «полуширина линии».

нию с уширением, вызываемым эффектами Лоренца и Допплера. Эффект Допплера сказывается, собственно говоря, как изменение частоты света, испускаемого движущейся частицей, в соответствии с уравнением

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_x}{c}\right)$$

где v_x — проекция скорости частицы на направление наблюдения; c — скорость света.

При тепловом движении атомов, однако, в соответствии с максвелловским распределением скоростей, величина v может быть различной. Кроме того, появление v_x , имеющих различные знаки, равновероятно; поэтому для совокупности атомов эффект Допплера приводит к симметричному уширению наблюдаемой линии даже в случае строгой монохроматичности испускаемого ими излучения.

Более строгий расчет показывает, что доплеровское уширение может быть выражено соотношением

$$\Delta\nu_D \sim \sqrt{T_K/M_A}$$

где M_A — атомная масса; T_K — температура.

Физический смысл этого выражения очевиден: чем выше температура, тем больше средняя скорость теплового движения атомов, и поэтому больше и доплеровское смещение. С другой стороны, скорость частиц с меньшей массой выше скорости относительно более тяжелых частиц; поэтому для легких атомов доплеровское уширение заметнее.

Лоренцевское уширение линий $\Delta\nu_L$ происходит вследствие взаимодействия (соударения) излучающего атома с соседними частицами. Мы здесь не будем детально рассматривать теорию эффекта Лоренца, так как она достаточно подробно изложена в ряде специальных руководств, например в [13], а остановимся только на физической сущности этого явления.

Если не учитывать влияния соседних частиц на поле ядра, то, согласно квантовой теории излучения, ширина линии определится только естественным уширением. Однако если в момент испускания фотона на поле ядра накладываются поля соседних частиц, частота излучения несколько изменится. Степень взаимодействия будет зависеть от расстояния между частицами в момент излучения (или поглощения) фотона, которое, очевидно, есть величина случайная. Поэтому совокупность атомов одного и того же элемента будет поглощать (или излучать) целый набор частот, близкий основной частоте ν_0 , так как возмущения при взаимодействии частиц можно рассматривать как малые. Помимо уширения возникает еще и смещение (сдвиг) максимума контура линии, величина которого сопоставима с величиной уширения.

Очевидно, что величина лоренцевского уширения и сдвига будет существенно зависеть от давления газа, поскольку с возрастанием последнего вероятность столкновений частиц увеличивается. Чем выше давление, тем больше роль эффекта Лоренца; при давлении ≈ 1 МПа (например, в лампах сверхвысокого давления) отдельные спектральные линии сливаются друг с другом и спектр становится сплошным. При атмосферном давлении, однако,

величина лоренцовского и доплеровского уширений сопоставимы и в сумме для большинства линий не превышают значений тысячных долей нанометра при температурах, характерных для пламен и газов в электротермических атомизаторах.

В лампах с полыми катодами, а также в лампах с ВЧ-возбуждением за счет понижения давления и температуры удается уменьшить доплер-лоренцевское уширение $\Delta\nu_{LD}$ более чем на два порядка. Это весьма существенно для практической реализации атомно-абсорбционного анализа по схеме Уолша.

Рассмотренные выше эффекты в основном определяют форму контуров простых атомных линий. Многие линии, помимо того, имеют так называемую сверхтонкую структуру (СТС), т. е. состоят из нескольких близко расположенных компонент, иногда перекрывающихся между собою. Сверхтонкая структура возникает вследствие взаимодействия ядерного магнитного момента с результирующим моментом электронной оболочки атома или же за счет изотопного смещения (в случае, если в поглощающем слое или плазме источника излучения имеется несколько изотопов одного элемента).

По порядку величины уширение линии $\Delta\nu_{СТС}$ может быть сравнимым с $\Delta\nu_{LD}$, а иногда и превосходить эти значения. Если величина $\Delta\nu_{СТС} \ll \Delta\nu_{LD}$, то ее влиянием можно пренебречь; в противном же случае наличие сверхтонкой структуры может вызвать заметное искажение линейной формы связи концентрации с величиной $k\nu$.

1.5. Поглощение и излучение изотропного слоя плазмы конечной толщины

Рассмотрим вначале поглощение и излучение линий атомов в самом общем виде на примере простейшей двухуровневой системы, используя метод, развитый Эйнштейном при выводе формулы Планка (рис. 1.4). Согласно этому методу, вероятность перехода атома из состояния с энергией E_1 в состояние с

большой энергией E_2 при поглощении фотона, а также вероятность обратных ему переходов, сопровождающихся вынужденным или спонтанным испусканием фотона, т. е. вероятность осуществления элементарных процессов типа (1.3),

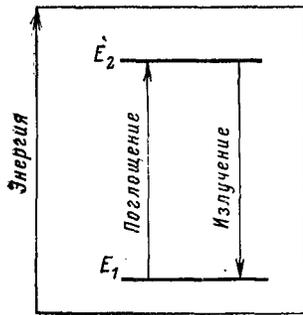


Рис. 1.4. Простейшая двухуровневая схема энергетического состояния атома.

характеризуется, соответственно, коэффициентами Эйнштейна B_{12} , B_{21} и A_{21} . Эти коэффициенты относятся ко всей линии в целом, т. е. к полосе частот $\Delta\nu$. Нам вначале, однако, придется воспользоваться коэффициентами, отнесенными к бесконечно узкому интервалу частот ν ; $\nu + d\nu$, которые удовлетворяют соотношениям типа

$$B_{12} = \int b_{12}(\nu) d\nu \quad (1.8)$$

Остановимся вначале на поглощении. Пусть на бесконечно тонкий слой плазмы толщиной dl падает нормально монохроматический поток излучения интенсивностью I_ν . Очевидно, что число актов поглощения и вынужденного испускания z_2 и z_1 в единице объема пропорционально объемной плотности излучения ρ_ν и числу атомов, находящихся, соответственно, на нижнем и верхнем уровнях (N_1 и N_2). Тогда ослабление прошедшего через слой потока — dI_ν определится разностью числа актов поглощения и вынужденного испускания:

$$\Delta z_{21} = \rho_\nu (b_{12}N_1 - b_{21}N_2) dl \quad (1.9)$$

Учтем теперь, что при нормальном падении светового потока на поглощающий слой (параллельный пучок) интенсивность равна $I_\nu = \rho_\nu c$ (где c — скорость света), а энергия, поглощаемая или излучаемая при каждом элементарном акте, равна $h\nu$. Тогда получим:

$$-dI_\nu = I_\nu \frac{h\nu}{c} (b_{12}N_1 - b_{21}N_2) dl \quad (1.10)$$

Так как поглощательная способность, по определению, равна $dA_\nu = -dI_\nu/I_\nu$, то окончательно имеем:

$$dA_\nu = \frac{h\nu}{c} (b_{12}N_1 - b_{21}N_2) dl \quad (1.11)$$

В рассматриваемых условиях, однако, вынужденным испусканием можно пренебречь, так как оно достигает заметной величины только при больших плотностях энергии, например в лазерах и квантовых усилителях. Поэтому, сравнивая выражения (1.11) и (1.7), получаем:

$$k_\nu = \frac{h\nu}{c} b_{12}N_1 \quad (1.12)$$

Это выражение наглядно раскрывает физический смысл коэффициента поглощения («линейного»), формально введенного в разд. 1.4 (формула 1.7). В частности, выражение (1.12) показывает, что между концентрацией свободных атомов, находящихся на нижнем уровне (в низкотемпературной плазме по большей части невозбужденном) и коэффициентом поглощения существует простая линейная зависимость, что имеет исключительно важное значение для практического использования спектров поглощения в спектральном анализе. Кроме того, используя соотношения (1.10) и (1.12), можно легко получить основные законы поглощения и раскрыть их физический смысл. Выведем прежде всего закон Бугера — Ламберта, описывающий поглощение монохроматического светового потока, падающего нормально на изотропный поглощающий слой конечной толщины. Предположим при этом, что отражением от передней и задней поверхностей слоя можно пренебречь; это условие для плазмы обычно выполняется. Для простоты будем считать слой ограниченным параллельными плоскостями. Интегрируя при этих предположениях выражение (1.10) с учетом (1.12), получим закон Бугера — Ламберта:

$$I(l) = I_0 \exp(-k_\nu l) \quad (1.13)$$

где l — толщина слоя; I_0 и $I(l)$ — интенсивность потока, падающего на слой и прошедшего через него (считая, что при $l = 0$ $I = I_0$).

Приведенные соображения относятся к поглощению излучения только свободными атомами. Однако если в выражении (1.13) под k_ν понимать коэффициент поглощения, относящийся к твердому телу или жидкости, то это выражение сохраняет силу. Интересно отметить, что при такой трактовке закон Бугера — Ламберта представляет собою пример одного из наиболее универсальных обобщений, справедливых для чрезвычайно широкого круга явлений. В частности, следует обратить особое внимание на то обстоятельство, что при выводе этого закона для плазмы не требуются какие-либо дополнительные допущения о ее свойствах. Поэтому закон Бугера — Ламберта сохраняет силу как для равновесных, так и для неравновес-

ных условий. При рассмотрении же излучения подобное упрощение неприемлемо.

Выражение (1.12) представляет собою, по существу, так называемый закон Бера для случая атомного поглощения. Если обозначить величину $(h\nu/c)b_{12}$ в формуле (1.12) через α , то мы получим обычную форму этого закона:

$$k_\nu = \alpha N_1 \quad (1.14)$$

Очевидно, что α есть величина постоянная, не зависящая от концентрации атомов N_1 , а это и составляет суть закона Бера.

Интегрируя выражение (1.12) по всей области частот $\Delta\nu$, относящихся к данной спектральной линии, и учитывая, что величину кванта энергии $h\nu$ следует считать постоянной, можно найти интегральный коэффициент поглощения, если принять во внимание выражение (1.8):

$$k_{\Delta\nu} = \frac{h\nu_0}{c} B_{12} N_1 \quad (1.15)$$

где ν_0 — частота, относящаяся к центру линии*.

Как видно из этого выражения, определить концентрацию свободных атомов в поглощающем слое можно также, используя интегральный коэффициент поглощения, который линейно связан с концентрацией.

Применяя закон Бугера — Ламберта, легко оценить другую важную для абсорбционных измерений величину — поглощающую способность A_ν слоя плазмы конечной толщины.

При условии пренебрежения отражением (как это было оговорено выше) в слое толщиной dl поглотится часть энергии потока $I' = I_0 - I(l)$. Так как по определению $A_\nu = I'/I_0$, то с учетом (1.13) получим:

$$A_\nu = 1 - \exp(-k_\nu l)$$

Интегрируя это выражение по всей области частот, относящихся к данной спектральной линии, получаем значение поглощательной способности для всей линии:

$$A_{\Delta\nu} = \int_{\Delta\nu} [1 - \exp(-k_\nu l)] d\nu \quad (1.16)$$

* Изменением частоты в пределах контура линии мы пренебрегаем.

При малых значениях $k_\nu l$, т. е. при малых оптических плотностях, разлагая экспоненциальный член равенства (1.16) в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, получим выражение, по существу аналогичное соотношению (1.15):

$$A_{\Delta\nu} \approx l \int_{\Delta\nu} k_\nu d\nu \quad (1.17)$$

Таким образом, оказывается, что для оптически тонких слоев методы измерения концентрации по интегральному коэффициенту поглощения и по поглощательной способности идентичны.

Рассмотрим теперь процесс излучения. В отличие от поглощения, основные закономерности которого были выведены без каких-либо специальных предположений о механизме протекающих в плазме элементарных процессов, для излучения такой подход неприемлем. Мы ограничимся поэтому рассмотрением только наиболее важных для практики случаев.

При описании излучения отдельных спектральных линий пламенами, а точнее зонами пламен, расположенными выше внутреннего конуса и обычно используемыми для спектрального анализа, можно с некоторыми оговорками воспользоваться законами теплового излучения и, в частности, законом Кирхгофа. Это существенно упрощает задачу. Как уже отмечалось ранее, формулировка этого закона для плазмы специфична, так как приходится учитывать ее прозрачность. Рассмотрим вначале бесконечно тонкий слой плазмы толщиной dl , поглощательная способность которого дается соотношением (1.7). Обозначим испускательную способность этого слоя в направлении нормали к поверхности в бесконечно малый телесный угол $d\Omega$ через dI_ν . Тогда закон Кирхгофа можно записать в следующем виде:

$$dI_\nu/dA_\nu = \epsilon_\nu \quad (1.18)$$

где ϵ_ν есть излучательная способность абсолютно черного тела (функция Планка):

$$\epsilon_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (1.19)$$

Найдем теперь условия, при которых выполняется равенство (1.18). Элементарный объем плазмы $dv = ds \cdot dl$ испускает во все стороны поток энергии

$$d\Phi' = h\nu a_{21} N_2 ds \cdot dl$$

где ds — бесконечно малый элемент поверхности.

Величина потока в направлении нормали к поверхности, в бесконечно малый телесный угол $d\Omega$, составит

$$d\Phi = \frac{1}{4\pi} h\nu a_{21} N_2 ds \cdot dl \cdot d\Omega \quad (1.20)$$

По определению, испускательная способность есть интенсивность излучения, испускаемого единицей поверхности в единицу телесного угла, т. е. величина

$$dI_\nu = d\Phi/(ds \cdot d\Omega)$$

Учитывая (1.20), имеем:

$$dI_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} a_{21} N_2 dl \quad (1.21)$$

Используя теперь известные соотношения между коэффициентами Эйнштейна

$$g_1 b_{12} = g_2 b_{21} \quad (1.22)$$

$$a_{21} = \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} b_{12} \quad (1.23)$$

а также формулу (1.11), получим:

$$\frac{dI_\nu}{dA_\nu} = \frac{2h\nu^3}{c^2 \left(\frac{N_1 g_2}{N_2 g_1} - 1 \right)}$$

Это выражение должно выполняться при любом механизме возбуждения свечения, так как при его выводе не было сделано никаких оговорок. Однако для дальнейших уточнений необходимо иметь дополнительные сведения о распределении атомов по возбужденным состояниям. Предположим, что последнее для данной спектральной линии, т. е. для уровней 1 и 2, подчиняется формуле Больцмана (1.6). Тогда для отношения излучательной способности к поглощательной будем иметь:

$$\frac{dI_\nu}{dA_\nu} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (1.24)$$

В правой части этого уравнения — уже знакомая нам функция Планка ϵ_ν (1.19); т. е. выражение (1.24) есть не что иное, как закон Кирхгофа. Для принципиального рассмотрения вопроса о возможности его применения достаточно приведенного расчета. Однако константы, характеризующие вероятности переходов, и коэффициенты Эйнштейна известны только для линий в целом, а не для бесконечно узкого интервала частот, поэтому полезно распространить аналогичные рассуждения на всю область частот, относящуюся к данной спектральной линии, как это уже было сделано в случае поглощения.

Найдем прежде всего излучательную способность для всей линии, проинтегрировав выражение (1.21) по относящемуся к этой линии интервалу частот $\Delta\nu$. При этом, как и в случае поглощения, пренебрежем изменением ν по сравнению с изменением $a_{21}(\nu)$, считая $\nu = \nu_0$, где ν_0 — частота, отнесенная к центру линии. Тогда, учитывая, что $A_{21} = \int a_{21}(\nu) d\nu$, получим:

$$dI_{\Delta\nu} = \frac{1}{4\pi} h\nu_0 A_{21} N_2 dl \quad (1.25)$$

Поглощательную способность вычислим аналогичным образом, интегрируя при тех же предположениях выражение (1.11). Далее, по существу, полностью повторяя вывод, относящийся к бесконечно узкому интервалу частот, получим соотношение

$$dI_{\Delta\nu}/dA_{\Delta\nu} = \epsilon(\nu_0) \quad (1.26)$$

которое можно трактовать как закон Кирхгофа для всей спектральной линии, испускаемой бесконечно тонким слоем. Следует лишь оговориться, что в (1.26) мы пренебрегаем изменением функции Планка в интервале частот $\Delta\nu$, относя ее значения к частоте ν_0 , соответствующей центру линии, как это обычно принято.

Можно считать, таким образом, доказанным, что излучение отдельных спектральных линий атомов в плазме подчиняется закону Кирхгофа, если распределение атомов по возбужденным состояниям описывается формулой Больцмана. Обратное утверждение, однако, неверно; выполнение закона Кирхгофа для

какой-либо отдельной линии или даже для многих линий отнюдь не означает, что данный излучатель — тепловой. В пламенах, например, часто реализуются условия, при которых излучение одних линий подчиняется закону Кирхгофа, в то время как механизм излучения других линий и полос молекул оказывается нетепловым, поскольку заселенность их верхних уровней определяется хемилюминесценцией или другими неравновесными процессами.

Возможность использования закона Кирхгофа существенно упрощает рассмотрение вопроса об излучении и поглощении спектральных линий, так как в этом случае интенсивность линии, испускаемой слоем плазмы, можно рассчитать, выражая испускательную способность через функцию Планка и величину поглощательной способности; найти же последнюю сравнительно легко с помощью закона Бугера — Ламберта. Сделаем это вначале для наиболее общего случая, когда слой имеет конечную толщину. Обозначая его испускательную способность через $I_{\Delta\nu}$ и применяя закон Кирхгофа, а также учитывая, что поглощательная способность такого слоя описывается соотношением (1.16), получим:

$$I_{\Delta\nu} = \epsilon(\nu_0) A_{\Delta\nu} \quad (1.27)$$

Это выражение можно, очевидно, трактовать как закон Кирхгофа для всей линии в целом, испускаемой слоем конечной толщины. Оно имеет весьма важный и наглядный физический смысл. Для пояснения рассмотрим два предельных случая: 1) когда слой оптически тонок и 2) когда его оптическая толщина стремится к бесконечности.

В первом случае поглощательная способность описывается выражением (1.17); тогда интенсивность линии будет равна

$$I_{\Delta\nu} \approx \epsilon_0 l \int_{\Delta\nu} k_\nu d\nu \quad (1.28)$$

В квантовомеханической трактовке, учитывая формулу Планка (1.19) и соотношения между коэффициентами Эйнштейна (1.22) и (1.23), легко от выражения (1.28) перейти к формуле, с помощью которой обычно описывают интенсивность спектральных

линий, излучаемых электрическими разрядами и пламенами:

$$I \sim A_{21} \frac{g_2}{g_1} h\nu N_0 \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \quad (1.29)$$

Интересно отметить, что, согласно (1.28), контур линии испускания, как и линии поглощения, определяется зависимостью коэффициента поглощения от частоты; поэтому в данном случае они совпадают (если значения k_0 и I_0 для центра линии принять за единицу).

При увеличении оптической толщины слоя поглощение возрастает, а величина $A_{\Delta\nu}$, как это видно из формулы (1.16), стремится к единице. Это явление называется насыщением линии. Оно, очевидно, может быть отнесено как к линиям поглощения, так и к линиям испускания. Его физический смысл для линий испускания заключается в том, что при достаточно большой оптической толщине плазмы излучение ее глубинных слоев практически нацело поглощается, не успевая выйти на поверхность (самопоглощение). Очевидно, что при увеличении толщины слоя центр линии ранее достигнет насыщения; при этом интенсивность линии в центре, как видно из выражения (1.27), достигнет интенсивности излучения черного тела, нагретого до температуры, равной температуре плазмы. Естественно, что в этом случае слой плазмы не будет пропускать излучения от постороннего источника, частота которого попадает в область насыщения. Напомним, что подобная картина имеет место только в условиях, близких к равновесным. В случае нетеплового возбуждения свечения, например при хемилюминесценции, интенсивность линий может значительно превышать интенсивность излучения черного тела, температура которого равна температуре плазмы.

В электрических источниках света возбуждение происходит в основном за счет соударений с электронами. При этом, в особенности если давление близко к атмосферному, распределение атомов по возбужденным уровням часто бывает бальцовским и, следовательно, закон Кирхгофа для отдельных спектральных линий выполняется и интенсивность линий опи-

сывается также соотношением (1.29), однако роль температуры в нем играет температура электронов. Этот случай мы уже качественно разбирали в разд. 1.2 при описании элементарных процессов в тлеющем разряде.

Поскольку в атомно-абсорбционном анализе из многочисленных форм электрических разрядов непосредственное применение находят, в основном, только два вида — тлеющий разряд в лампах с полыми катодами и разряд с высокочастотным возбуждением, — мы его рассматривать в общем виде не будем.

1.6. Связь оптических характеристик плазмы с концентрацией свободных атомов в условиях эксперимента

Как это было показано в предыдущем разделе, определить концентрацию свободных атомов в плазме по линиям поглощения можно несколькими приемами, на первый взгляд, почти равноценными: по поглощательной способности A_ν или же по величине интегрального ($k_{\Delta\nu}$), а также и «линейного» (k_ν) коэффициентов поглощения. Однако практические возможности реализации этих приемов далеко не одинаковы. Представляет интерес обсудить экспериментальные способы измерения этих величин, чтобы составить представление об их относительной практической ценности.

Чтобы оценить величину интегрального коэффициента поглощения, необходимо построить контур линии поглощения, а затем методом графического интегрирования по площади контура найти интеграл

$$k_{\Delta\nu} = \int_{\Delta\nu} k_\nu(\nu) d\nu$$

Для этой цели в качестве источника света обычно применяют лампу с непрерывным спектром излучения. Далее, последовательно измеряя интенсивность прошедшего через поглощающий слой излучения, находят значения коэффициента поглощения как функцию частоты, используя закон Бугера — Ламберта:

$$k_\nu = \frac{1}{l} \log \frac{I_0}{I}$$

Так как ширина линий составляет примерно сотые доли нанометра, экспериментально построить их контуры можно только с помощью приборов высокой разрешающей силы, таких, например, как интерферометр Фабри — Перо. Техника подобного рода экспериментов весьма сложна и трудоемка и поэтому для практического спектрохимического анализа мало пригодна.

Оценить поглощательную способность линии несколько проще, так как в этом случае можно обойтись без применения приборов высокой разрешающей силы. Для измерений необходим источник света с непрерывным спектром. Выделяют участок спектра, который содержит полосу частот, относящуюся ко всей линии поглощения, и измеряют величину энергии, поглощаемую аналитической линией из этого участка непрерывного спектра, т. е. величину $A_{\Delta\nu}$ [соотношение (1.16)], по ослаблению интенсивности излучения источника. Очевидно, что если выделяемый прибором участок спектра будет значительно шире самой линии, ослабление интенсивности окажется весьма незначительным и поэтому точность измерений также будет невелика. Для достижения сколько-нибудь приемлемой точности измерений в этом случае не требуется применять эталон Фабри — Перо, но все же необходимо использовать монохроматоры с довольно большой разрешающей силой. Кроме того, как это следует из соотношения (1.17), связь поглощательной способности с концентрацией линейна только для относительно тонких слоев; на практике это обстоятельство весьма неудобно. Все перечисленные недостатки обоих способов делают их применение для спектрохимического анализа нецелесообразным.

Значительно более перспективным в этом отношении оказался способ измерения концентрации по величине «линейного» коэффициента поглощения, для практического осуществления которого Уолш предложил весьма простое и эффективное экспериментальное решение.

Рассмотрим вначале несколько идеализированную модель этого метода, которая позволяет особенно наглядно выявить его преимущества перед приемами оценки концентрации свободных атомов по другим параметрам, характеризующим поглощение слоя плаз-

мы. В первом приближении поглощающий слой можно считать изотропным. Для измерения концентрации свободных атомов в слое через него пропускают параллельный поток монохроматического излучения частоты ν_0 , соответствующей максимуму контура (центра) линии поглощения. Это, очевидно, наиболее выгодно, так как величина коэффициента поглощения для частоты, соответствующей центру, максимальна.

В описанном идеализированном случае закон Бугера — Ламберта и закон Бера выполняются строго, и поэтому легко оценить интересующую нас концентрацию свободных атомов, используя соотношения (1.13) и (1.14). Очевидно, что зависимость $k_0(N_0)$ будет линейной, и для решения поставленной задачи нужно только найти коэффициент α в выражении (1.14) с помощью эталонов (образцов сравнения). На практике, однако, реализовать в чистом виде подобную идеализированную схему не удастся, так как источников строго монохроматического излучения не существует.

Уолш, предложив использовать в качестве источников света газоразрядные лампы низкого давления, испускающие весьма узкие спектральные линии, нашел решение, которое во многих случаях очень близко к идеальному. При этом он воспользовался тем обстоятельством, что в спектрах некоторых типов ламп, в частности, наиболее часто применяемых в атомной абсорбции ламп с полыми катодами, присутствуют интенсивные линии элементов, входящих в состав катода. Изготавливая катод из элемента, который хотят определить (или вводя его в состав катода) получают, таким образом, в спектре лампы узкие резонансные линии, длины волн которых почти точно совпадают с центрами аналитических линий поглощения (точного совпадения не получается вследствие сдвига, обусловленного эффектом Лоренца). Это простое и изящное решение проблемы источника квазимонохроматического излучения составляет одно из главных достоинств метода Уолша. Весьма важно в практическом отношении также и то, что для выделения аналитической линии достаточно монохроматора средней дисперсии, разрешающая сила которого обеспечивает разделение линий спектра источника. При этом для измерения интенсивности аналитической линии и

последующих операций пересчета, необходимых для нахождения величины атомного поглощения $A = \log(I_0/I)$, удалось применить схемы, основные принципы устройства которых были разработаны ранее. Такого рода схемы применялись, например, в приборах типа квантометров или полихроматоров и т. п.

Специфика выбранного экспериментального решения неизбежно приводит к некоторому отступлению от описанной выше идеализированной модели метода. Поэтому при дальнейшем рассмотрении вопроса об измерении концентрации свободных атомов в поглощающем слое следует оценивать, в какой мере в условиях реального эксперимента сохраняются предпосылки, положенные в основу метода. Ввиду довольно большой сложности точной количественной оценки мы ограничимся качественным рассмотрением, поясняющим, однако, основную суть вопроса.

Заметим прежде всего, что линии, испускаемые источником, хотя и много уже линий поглощения (примерно на два порядка, как отмечалось выше), но все же не строго монохроматичны. В условиях измерения полоса частот, пропускаемая монохроматором, всегда шире не только линии испускания, но даже и линии поглощения. Поэтому реально прибор всегда измеряет интегральное значение интенсивности:

$$I_{\Delta\nu} = \int_{\Delta\nu} I_0(\nu) d\nu$$

Ослабление интенсивности светового потока, относящегося ко всей линии, можно вычислить, интегрируя выражение (1.13) по всем относящимся к линии испускания частотам:

$$I_{\Delta\nu} = \int_{\Delta\nu} I_0(\nu) \exp(-k_\nu l) d\nu$$

В этих условиях, таким образом, оказывается возможным измерить только величину

$$A_\Sigma = \log \frac{\int_{\Delta\nu} I_0(\nu) d\nu}{\int_{\Delta\nu} I_0(\nu) \exp(-k_\nu l) d\nu} \quad (1.30)$$

Учитывая относительную узость линий испускания, можно, однако, в первом приближении пренебречь зависимостью k_ν от частоты, считая для всего интервала частот, соответствующего ширине линии испускания, k_ν постоянным и равным \bar{k}_ν . Тогда, как это следует из выражения (1.30), величина A_Σ , которую можно измерить с помощью спектрофотометра, будет линейно связана с концентрацией свободных атомов в поглощающем слое. Как показывает эксперимент, для простых линий испускания или же для линий, для которых $\Delta\nu_{\text{СТС}} \ll \Delta\nu_{\text{ЛД}}$, это приближение оправдывается с вполне достаточной для практических целей точностью. Если же, как это часто бывает, величина сверхтонкого расщепления сравнима с шириной линии поглощения, излучение источника даже приближенно нельзя считать монохроматическим. Тогда связь между атомным поглощением и концентрацией свободных атомов в поглощающем слое уже не будет линейной; следовательно, область концентраций, в которой линейная аппроксимация может быть использована с достаточной для практических целей точностью, будет ограничена в большей степени.

В общем случае рассчитать форму градуировочных графиков довольно сложно и возможность использования линейной аппроксимации устанавливают экспериментально. Рассмотрим лишь в качестве примера расчета часто встречающийся случай, когда испускаемая источником аналитическая линия состоит из двух не перекрывающихся между собой компонент. Такую структуру имеют, например, линии меди 324,7 нм и 327,4 нм и некоторые другие. Те же компоненты СТС линии поглощения, значительно уширенные благодаря доплер-лоренцовскому эффекту, будут полностью или частично перекрыты. Каждую из компонент линии испускания можно рассматривать как отдельную линию; однако следует учесть, что разрешающей силы монохроматора далеко недостаточно для их практического разделения. Поэтому с помощью спектрофотометра можно измерить только суммарную интенсивность обеих компонент $I_{10} + I_{20}$. Считая обе компоненты квазимонохроматическими,

оценим, согласно (1.13), величину поглощения для каждой из них:

$$I_1 = I_{10} \exp(-k_1 l); \quad I_2 = I_{20} \exp(-k_2 l)$$

Тогда можно ввести понятие «суммарного» атомного поглощения

$$A_{\Sigma} = \log \frac{I_{10} + I_{20}}{I_1 + I_2}$$

Очевидно, что эта величина, вообще говоря, не будет линейно связана с концентрацией атомов в поглощающем слое. Однако, если допустить, что $k_1 = k_2$, то после простейших вычислений, учитывая (1.14), получим: $A_{\Sigma} \sim N_0$. Это приближение допустимо в относительно узкой области концентраций. При определении большинства элементов для нахождения градуировочной характеристики можно использовать линейную аппроксимацию при соотношении концентраций до 1 : 10.

Не оправдываются полностью и некоторые другие предпосылки, положенные в основу идеализированной модели метода Уолша. Так, реальные поглощающие слои не изотропны; световые пучки, проходящие через поглощающий слой, не строго параллельны. Тем не менее многие ограничения, вызываемые этими причинами, не имеют существенного значения.

Рассмотрим, например, как влияет и на результат анализа неизотропность поглощающего слоя. При этом предположим, что концентрация поглощающих атомов есть функция координат, вид которой неизвестен, и проинтегрируем выражение (1.10) с учетом (1.12), как при выводе формулы (1.13). Тогда получим:

$$I = I_0 \exp \left[-\alpha \int_0^l N_0(l) dl \right] \quad (1.31)$$

Трактуя величину

$$\tilde{N}_0 = \frac{1}{l} \int_0^l N_0(l) dl$$

как среднemasсовую концентрацию свободных атомов вдоль луча зрения, мы можем считать выражение (1.31) адекватным закону Бугера—Ламберта. Сле-

довательно, вид функции распределения, если он сохраняется в условиях эксперимента, не влияет на вид градуировочных характеристик.

В реальных условиях, таким образом, в относительно узких интервалах концентраций (обычно не превышающих одного порядка) часто оказывается возможным для оценки концентрации свободных атомов в плазме по атомному поглощению пользоваться линейной аппроксимацией с достаточной для практических требований воспроизводимостью.

Оценить концентрацию свободных атомов в плазме, как это следует из соотношения (1.29), можно также и по интенсивности эмиссионных линий. Практически это оказывается возможным, однако, только в том случае, если температура плазмы достаточна для обеспечения заметной заселенности верхнего уровня линии, по интенсивности которой производится оценка. Из-за относительно низкой температуры пламен линии лишь немногих элементов достигают достаточной для проведения анализа интенсивности, и поэтому возможности эмиссионного анализа по спектрам пламен весьма ограничены. Это относится, однако, только к тому случаю, когда для анализа используют «естественное» свечение пламен (т. е. когда речь идет о термическом механизме возбуждения).

Между тем в последнее время получил распространение так называемый атомно-флуоресцентный метод, основанный на использовании резонансного возбуждения—явления, которому соответствует схема (1.3), т. е. протекающего при тех же условиях, что и атомная абсорбция. Для возбуждения флуоресцентного излучения необходимо осветить пламя источником, в спектре которого имеются достаточно яркие резонансные линии определяемого элемента. Тогда при поглощении этих линий в соответствии со схемой (1.3) произойдет заселение верхних уровней резонансных линий свободных атомов, находящихся в пламени. В принципе, таким образом можно возбудить свечение всех линий, наблюдаемых в спектрах поглощения пламен.

Поведение атомов, находящихся на возбужденных уровнях, не зависит от механизма возбуждения, и

поэтому безразлично, за счет какого процесса произошло заселение. Важна только концентрация возбужденных атомов, так как она, как и в случае термического свечения, определяет в конечном итоге интенсивность линий в спектре эмиссии. В рассматриваемом случае заселенность будет зависеть от числа актов поглощения, т. е. прежде всего от яркости линий источника, поглощаемых пламенем. Однако возбужденный атом может перейти в нижнее состояние не только за счет спонтанной эмиссии, но также и при ударе второго рода; поэтому не вся поглощенная энергия будет «переизлучена» пламенем. Кроме того, следует учесть, что переизлученный пламенем свет — рассеянный. Таким образом, количество попадающей на приемник излучения световой энергии при наблюдении спектров флуоресценции будет значительно меньше, чем в случае использования спектров поглощения.

Для достижения достаточной для практических целей чувствительности определений, выполняемых методом атомной флуоресценции, желательно поэтому применять источники света повышенной яркости. Хорошие результаты были получены, например, при использовании лазеров с перестраиваемой частотой.

1.7. Особенности метода атомной абсорбции как одного из видов спектрохимического анализа

В предыдущих разделах обсуждались современные теоретические представления о возможностях оценки концентрации свободных атомов элементов в низкотемпературной плазме по параметрам, характеризующим ее оптические свойства. Однако задача спектрохимического анализа — это определение содержания того или иного элемента в пробе, а не в плазме. Между тем концентрация свободных атомов в источнике света или поглощающем слое зависит от способа введения пробы. Поэтому при обсуждении особенностей, связанных с использованием для анализа спектров абсорбции, целесообразно сравнивать методы, в которых для этой цели используют идентичные приемы. В настоящее время получили распространение несколько методов спектрохимического

анализа, основанных на введении пробы в плазму в виде раствора, распыляемого с помощью пневматических распылительных систем примерно одинакового устройства:

- 1) атомно-абсорбционный анализ, или пламенная абсорбционная спектроскопия (ПАС);
- 2) пламенная эмиссионная спектроскопия (ПЭС);
- 3) пламенная флуоресцентная спектроскопия (ПФС);
- 4) спектральный анализ с применением высокочастотных (ВЧ) или сверхвысокочастотных (СВЧ) электрических разрядов.

По практическому применению этих методов накоплен обширный экспериментальный материал, позволяющий объективно оценить их достоинства и недостатки. Некоторые соображения общего характера в этом отношении были уже приведены во Введении. Здесь мы остановимся на вопросах, имеющих принципиальное значение, используя представления, развитые в разд. 1.3—1.6.

Как отмечалось ранее, авторы ряда работ, например [1—3, 7], придерживались мнения, что использование для анализа спектров абсорбции дает существенные преимущества, имеющие принципиальное значение. В этих работах справедливо отмечалось, что случайные колебания температуры источника возбуждения спектра в значительно большей степени сказываются на постоянстве интенсивности эмиссионных линий, нежели на величине атомного поглощения, как это видно из формулы (1.29), так как температура входит в экспоненциальный член формулы.

Современная техника анализа по спектрам эмиссии и абсорбции в рассматриваемых способах идентична, а измерения можно выполнить на одном и том же приборе, т. е. в совершенно одинаковых условиях. При этом оказывается, что как случайная, так и систематическая погрешности обоих методов по большей части оказываются практически одинаковыми в тех случаях, когда пределы обнаружения определяемых элементов сопоставимы (например, при определении щелочных металлов, кальция, стронция, индия методами ПЭС или ПАС. Эксперимент, таким образом, показывает, что погрешность, обусловленная

нестабильностью температуры пламени, не играет существенной роли.

С другой стороны, очевидно, что для возбуждения резонансных линий большинства элементов температура даже наиболее горячих пламен недостаточна, в то время как степень диссоциации соединений тех же элементов при этой температуре достигает заметной величины. Поэтому использование для анализа спектров абсорбции позволяет существенно расширить круг определяемых с помощью пламен элементов, при условии сохранения высокой точности измерений, что и определило успех метода атомно-абсорбционного анализа. Опыт применения этого метода показал, что во всяком случае до последнего времени спектральные методы анализа, основанные на использовании электрических разрядов, не позволяли достигнуть столь высокой воспроизводимости и правильности определений. Это тесно связано с принципиальным различием механизмов, обуславливающих влияние химического состава плазмы на ее оптические свойства. Так, в электрических разрядах даже незначительное варьирование состава вследствие различия в потенциалах ионизации разных элементов вызывает изменение концентрации электронов. Поэтому меняется проводимость плазмы, сила тока разряда и величина энергии, выделяющейся в единице объема плазмы. В свою очередь, это влечет за собой изменение температуры, интенсивности излучения и степени диссоциации молекул, содержащих определяемые элементы.

Существенно, что относительно небольшие колебания концентрации электронов могут довольно заметно повлиять на энергетику разряда, так как запас мощности источника питания достаточно велик, а количество выделяющейся энергии пропорционально квадрату силы тока. Между тем в пламенах удельная энергия зависит практически только от соотношения компонентов горючей смеси, и поэтому незначительные добавки веществ, вводимых при анализе, не оказывают заметного влияния на температуру пламени. Следовательно, в тех случаях, когда бывает необходимо обеспечить высокую воспроизводимость и

правильность анализа, использование пламен предпочтительнее.

Опыт применения атомно-флуоресцентных методов также показывает, что эмиссионные измерения обеспечивают не менее высокую воспроизводимость и правильность определений в тех случаях, когда удается добиться достаточно большой яркости освещения пламени на длине волны аналитической линии. В этом отношении весьма многообещающими выглядят результаты последних работ, в которых для этой цели используют лазеры на красителях с перестраиваемой частотой.

Для сравнения реальных возможностей абсорбционного и эмиссионного вариантов спектрального анализа весьма интересно обсудить опыт применения ВЧ- и СВЧ-разрядов. В работах [18, 19] было показано, что при использовании СВЧ-разряда влияние состава пробы на результат определений сказывается примерно в одинаковой степени. В обоих вариантах анализа этот же факт отмечается авторами большинства работ, в которых для аналитических целей применяют индукционный ВЧ-разряд, например, в работах [20, 21]. В работе [22] автором совместно с Ю. С. Сукачем и Л. Н. Филимоновым было показано, что воспроизводимость и правильность эмиссионного анализа при использовании особой формы индукционного ВЧ-разряда с энергетически независимой от химического состава плазмы сопоставимы с результатами атомно-абсорбционного анализа. Однако оказалось, что предложенным методом [22] можно определять элементы, соединения которых в пламенах не диссоциируют (или диссоциируют незначительно), например рений, ниобий, тантал, церий, цирконий, некоторые редкоземельные элементы и т. п. Таким образом, и в этом случае решающим фактором, определяющим в конечном итоге ценность аналитического метода, оказалась возможность обеспечения стабильности и энергетической независимости свойств источника света или поглощающего слоя от химического состава плазмы.

Приведенные соображения, основанные на данных эксперимента, подтверждаются теорией. Действительно, согласно соотношениям (1.15) и (1.29), принципиальная возможность оценки кон-

центрации вещества в плазме основана на существовании взаимно-однозначного соответствия между концентрацией свободных атомов и коэффициентом поглощения, или же интенсивностью спектральной линии. Между тем в оба соотношения входят (за исключением температуры) только основные константы, значение которых не зависит от условий эксперимента, и коэффициенты Эйнштейна B_{12} и A_{21} . Связь между этими коэффициентами выражается формулой (1.23), в которую также входят параметры, не зависящие от состояния плазмы. Таким образом, при условии стабильности температуры, нельзя теоретически аргументированно обосновать принципиальное преимущество одного метода перед другим.

В заключение отметим, что в принципе возможно, с помощью соотношения (1.15), оценить концентрацию свободных атомов в поглощающем слое, не прибегая к образцам сравнения, если знать абсолютную величину коэффициента Эйнштейна B_{12} для данной линии. Однако в практическом спектрохимическом анализе этот прием обычно не используют, и поэтому не имеет смысла подробно его описывать. Напомним только, что значения величин B_{12} , необходимые для проведения подобных расчетов, приведены в ряде справочников. Часто вместо коэффициентов Эйнштейна приводят значения силы осцилляторов f_{12} . Это понятие, заимствованное из классической электродинамики, при описании процессов излучения и поглощения атомов, как известно, не имеет непосредственного физического смысла, и поэтому использование его при изложении теории вряд ли целесообразно. В случае необходимости при вычислениях не представляет труда перейти от одной величины к другой с помощью соотношения

$$B_{12} = \frac{\pi e^2}{h\nu m_e} f_{12}$$

как это описано, например, в [13] (в этом выражении m_e — масса электрона).

Глава 2

ПОГЛОЩАЮЩИЕ СРЕДЫ, ИХ СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ

2.1. Вводные замечания

Поглощающей средой, вообще говоря, может служить полученный любым способом нагретый газ или низкотемпературная плазма: пламя; электрический разряд (дуга, искра, ВЧ-разряд, тлеющий разряд); факел, полученный при воздействии светового импульса лазера на исследуемый объект, и т. п. Способы получения поглощающих сред описаны в работе [7] и других цитированных пособиях по атомно-абсорбционному анализу. Здесь мы остановимся только на свойствах и способах получения поглощающих сред, наиболее часто используемых в аналитической практике. Сформулируем прежде всего основные требования, которым должны удовлетворять свойства таких поглощающих сред с точки зрения теории. Очевидно, температура плазмы должна быть достаточно высокой для обеспечения возможно более полной диссоциации соединений определяемых элементов, но не достигать значений, соответствующих появлению интенсивного излучения аналитических резонансных линий, чтобы избежать помех от собственного свечения плазмы. Не менее важна стабильность свойств поглощающего слоя — основное условие высокой воспроизводимости измерений.

Одновременное удовлетворение перечисленных требований представляет собой довольно трудную экспериментальную задачу. В частности, при использовании электрических разрядов не удалось обеспечить достаточно высокую стабильность условий, и поэтому они не нашли широкого применения в атомной абсорбции. Применение же в качестве поглощающих сред пламен дало возможность добиться исключительно высокой воспроизводимости, ранее недоступной спектральным методам анализа. Несколько позднее

было показано, что если вместо пламен использовать миниатюрные электропечи, теперь обычно называемые электротермическими атомизаторами (ЭТА), можно существенно снизить пределы обнаружения ряда элементов, хотя и за счет некоторого ухудшения воспроизводимости и снижения производительности анализа.

Здесь мы ограничимся рассмотрением этих двух наиболее распространенных в практическом анализе способов получения поглощающих сред. Заметим, что они существенно различны. Техника анализа с помощью пламен позволяет осуществить стационарный стабильный режим горения и поступления анализируемого вещества в поглощающий слой, что, собственно, и определяет в первую очередь высокую воспроизводимость. Однако именно стационарность режима наряду с неизбежным уменьшением концентрации определяемого элемента при растворении пробы в конечном итоге ограничивают пределы обнаружения. Снизить пределы обнаружения возможно, повысив концентрацию определяемого элемента в поглощающем слое в определенный момент времени. В ЭТА это достигается за счет ограничения объема поглощающей среды и осуществления импульсного режима испарения, а также использования явления фракционирования.

Здесь уместно вспомнить, что те же соображения в пользу применения нестационарного режима испарения были положены в основу широко известных приемов эмиссионного спектрального анализа: метода испарения пробы из кратера графитового электрода электрической дуги; отдельного фракционированного испарения пробы с помощью так называемого «испарителя» с последующим возбуждением осажденных на графитовый электрод конденсатов в дуге [23], а также других приемов, позволяющих достичь низких пределов обнаружения. Однако техника работы с ЭТА, в особенности с последними моделями этих приборов, позволяет добиться при решении ряда аналитических задач многих существенных преимуществ. В частности, используя ЭТА, оказалось возможным анализировать с относительно малой погрешностью микроколичества вещества, например, определять со-

держание солей в природных водах, биологических объектах и т. п.

Следует отметить, что протекающие в пламенах и в ЭТА физико-химические процессы довольно сложны и разнообразны и до сих пор не изучены полностью. Теория горения и исследование свойств пламен — это, по существу, совершенно самостоятельная область науки, изложение которых — задача, далеко выходящая за рамки настоящей книги.

В спектрохимическом анализе используют лишь немногие типы пламен. Это несколько облегчает задачу, но все же приходится ограничиться в основном только изложением материала, непосредственно относящегося к их оптическим свойствам. Серьезное внимание пришлось уделить также описанию закономерностей процессов генерирования аэрозоля и испарения капель в пламени, так как эти процессы в значительной мере определяют характеристики метода. Описать происходящие в пламенах и ЭТА процессы на основе чисто теоретических соображений пока удалось только для самых простейших случаев, весьма далеких от реальных практических ситуаций. Поэтому при изложении материала мы в основном опирались на результаты экспериментальных работ, посвященных исследованию свойств пламен и происходящих в ЭТА процессов, определяющих особенности механизма испарения пробы и диссоциации находящихся в газообразном состоянии продуктов испарения.

В настоящей главе упомянуты только основные принципы устройства и работы аппаратуры, применяемой для получения поглощающих сред, без представления о которых невозможно обойтись. Более детально эта аппаратура описана в следующей главе.

2.2. Общая характеристика и типы пламен

Рассматривая пламя как поглощающий слой, содержащий свободные атомы определяемых элементов, или же как источник света, можно в первом приближении использовать относительно простую модель термически квазиравновесной низкотемпературной плазмы. Опыт показывает, что именно температура

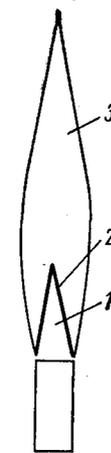
пламени в первую очередь определяет, при прочих равных условиях, степень диссоциации молекул вводимых в пламя соединений и интенсивность излучения линий атомов. В некоторых случаях, однако, все же приходится учитывать роль и других факторов, например реакций восстановления, хемилюминесценции и т. п.

Температура пламени определяется разностью удельной энергии, выделяющейся в единице объема в ходе реакции горения между компонентами горючей смеси, и энергии, расходуемой на диссоциацию соединений, входящих в состав газовой смеси факела пламени. Стабилизируя расход газов, входящих в состав смеси, можно достичь весьма высокой стабильности температуры и других параметров, определяющих оптические свойства пламени,— значительно большей, чем в электрических разрядах. Газовый состав горючей смеси (включая продукты, вводимые в пламя с аэрозолем) является, таким образом, основным фактором, определяющим в конечном итоге свойства пламени, и в том числе и его температуру.

Говоря о температуре и других параметрах, характеризующих состояние газовой смеси факела пламени, следует, однако, принять во внимание, что факел имеет сложную структуру, которая в значительной степени определяется особенностями конструкции горелки и скоростью истечения газов.

В настоящее время в атомно-абсорбционном анализе используют, за немногими исключениями, так называемые пламена предварительно приготовленных газовых смесей, в основном смесей ацетилена с воздухом или с динитроксидом (N_2O). Реже применяют смеси водород—воздух или пропан (пропан—бутан)—воздух. Смесью готовят в специальных смесительных камерах, откуда она поступает в горелку. В этих камерах обычно помещают и распылитель, служащий для генерирования аэрозоля. Таким образом, смесительная камера выполняет и дополнительную функцию импактора, в котором отсеиваются крупные частицы аэрозоля. В камере происходит также уменьшение скорости потока вытекающего из распылителя воздуха.

Рис. 2.1. Структура ламинарного воздушно-ацетиленового пламени.



Более подробно устройство горелок различных типов будет рассмотрено в следующей главе; здесь мы остановимся на некоторых принципиальных моментах, связанных с обеспечением стабильности процесса горения пламени. Рассмотрим эти условия на примере пламени смеси ацетилен—воздух, структура которого схематически изображена на рис. 2.1. Можно различить следующие основные зоны пламени: внутренний конус 1, тонкую реакционную граничную зону 2 и зону внешнего конуса 3. Поверхность внутреннего конуса определяется положением фронта горения смеси. Для того чтобы пламя было определенным образом стабилизировано в пространстве, должно выполняться следующее очевидное условие: на поверхности внутреннего конуса нормальные к поверхности составляющие скоростей истечения потока газа и распространения фронта горения смеси должны быть равны. Скорость распространения фронта горения есть величина, характерная для данного состава газовой смеси. Поэтому для обеспечения стабильного режима горения приходится выбирать определенную скорость истечения смеси из сопла горелки. При выполнении этого условия на срезе сопла скорость истечения оказывается примерно в три—пять раз больше скорости распространения фронта.

Условия устойчивости горения для смесей различного состава удобно изобразить схематически в виде диаграммы (рис. 2.2). Показанная на диаграмме зона устойчивого горения соответствует допустимому соотношению скоростей горения и истечения потока газов. Если скорость истечения превышает некоторую критическую величину, фронт горения удаляется от края сопла («отрыв» пламени), и пламя гаснет. Если же, наоборот, скорость истечения слишком мала, может произойти так называемый «проскок» пламени внутрь горелки.

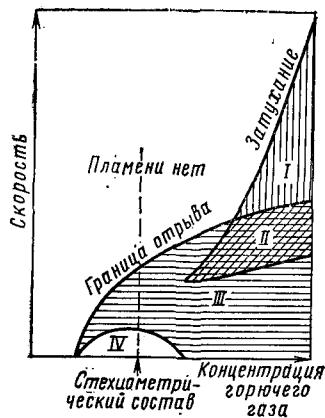


Рис. 2.2. Диаграмма устойчивости горения ламинарного пламени: I — оторвавшееся пламя; II — нестабильное положение пламени; III — зона устойчивого горения; IV — проскок пламени.

Как видно из приведенных в табл. 2.1 данных, характеризующих основные свойства пламен наиболее употребительных в спектральном анализе газовых смесей, скорости распространения фронта горения при использовании в качестве окислителя воздуха

или динитроксида относительно невелики — порядка м/с. При таких скоростях истечение смеси газов из сопла горелки ламинарное, поэтому пламена этих газовых смесей называют часто ламинарными. Намного больше — примерно на порядок — скорость распространения фронта горения у смесей, в которых окислителем служит кислород. Для осуществления стабильного режима горения пламен таких смесей приходится существенно увеличивать скорость истечения потока газа из сопла горелки; при этом поток становится турбулентным, и пламена такого типа иногда называют турбулентными. Турбулентные пламена не имеют столь четко выраженной структуры, как пламена с ламинарным потоком. Внутренний конус не имеет резких границ, а иногда и вовсе неразличим.

Для обеспечения безопасности при работе со смесями, имеющими высокие скорости горения, удобно смешивать компоненты прямо в реакционной зоне, т. е. в самом пламени. При этом оказывается возможным обойтись без смесительной камеры и вводить окислитель (и аэрозоль) в пламя непосредственно из распылителя (горелки «прямого действия»).

В атомно-абсорбционном анализе по ряду причин турбулентные пламена почти не применяются, однако в пламенной эмиссионной спектроскопии, как это было показано автором в ряде работ, цитируемых в монографии [32], использование турбулентного водородно-кислородного пламени в некоторых случаях,

Таблица 2.1. Основные характеристики пламен

Состав горючей смеси	Скорость распространения фронта горения, м/с	термодинамический расчет	метод обращения	Температура, К		атомно-абсорбционный метод [27]
				вариант Орангейна	вариант автора [31]	
Воздух — ацетилен	0,266 [8, 24]	2520 [25] 2400 [24] 2421 [28]	2400 [8, 26]	2490 [26]	2300	2220
Воздух — водород	0,440 [8, 24]	2370 [25] 2320 [24] 2300 [29]	2270—2320 [8]	—	2300	—
Динитроксид — ацетилен	0,180 [24]	2955 [26] 3200 [28]	3070 [26, 27]	3025 [26]	2900	2710
Кислород — водород	3,680 [8, 24]	3080 [25] 3050 [8] 3030 [24]	2820—2930 [8]	3000 [30]	2800	—

например при определении щелочных элементов, может оказаться полезным

Из других типов пламен (не приведенных в таблице) в атомной абсорбции для определения мышьяка, селена и некоторых других элементов, аналитические линии которых расположены в коротковолновой области спектра, используют диффузионное водородно-аргоновое пламя, в котором горение происходит только за счет кислорода, поступающего из атмосферы. В подавляющем большинстве случаев, однако, как уже говорилось, для анализа применяют ламинарные пламена, свойства которых целесообразно поэтому рассмотреть наиболее подробно.

Для измерения поглощения обычно используют зону факела, находящуюся несколько выше (иногда на несколько сантиметров) верхней границы внутреннего конуса. В этой зоне температура и газовый состав пламени постоянны и поэтому газовая смесь (плазма) находится в состоянии, близком к термодинамическому или, точнее, локальному термодинамическому равновесию (ЛТР).

Реакционная зона в ацетилено-воздушном и водородно-воздушном пламенах имеет весьма незначительную толщину — порядка десяти доли миллиметра. В ней протекают химические реакции, служащие источником энергии, за счет которой и происходит нагревание газов в факеле пламени. Эти процессы неравновесны и могут быть рассчитаны только методами химической кинетики. Для расчета же химического состава пламени и его температуры за пределами реакционной зоны можно привлечь методы классической химической термодинамики, а также экспериментальные методы определения температуры, основанные на использовании законов теплового излучения, с теми оговорками, которые были упомянуты в разд. 1.6 (например, метод обращения и т. п.). Для выполнения термодинамических расчетов необходимо знать состав горючей смеси. Это возможно, если учитывать только поступление газов из системы питания. Однако пламена, используемые в атомно-абсорбционной спектроскопии, горят непосредственно в атмосфере (пламена открытого типа), благодаря чему происходит дополнительное поступление в зону

Таблица 2.2. Температура и состав пламен в зависимости от соотношения окислитель/горючий газ (параметр α)

Пламя воздух — ацетилен

α	Т, К	O	NO	OH	CO ₂	H ₂ O	H	H ₂
0,60	2421	$7,2 \cdot 10^{-5}$	0,00030	0,00142	0,0529	0,0969	0,00389	0,0518
0,55	2374	$2,9 \cdot 10^{-5}$	0,00014	0,00082	0,0410	0,0855	0,00368	0,0691
0,50	2317	$9,5 \cdot 10^{-6}$	—	0,00041	0,0298	0,0701	0,00319	0,0911
0,45	2250	$2,4 \cdot 10^{-6}$	—	0,00017	0,0192	0,0502	0,00256	0,118
0,40	2170	$3,4 \cdot 10^{-7}$	—	—	0,0089	0,0254	0,00184	0,151
0,35	2076	$2,4 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—	0,00114	0,184
0,30	2117	$2,3 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—	0,00155	0,201
0,25	2180	$4,0 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—	0,00237	0,226
0,20	2253	$7,4 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—	0,00384	0,260

α	Т, К	N ₂	CO	HCN	C ₂ H ₂	CN	C _{ТВ}
0,60	2421	0,622	0,171	—	—	—	—
0,55	2374	0,604	0,196	—	—	—	—
0,50	2317	0,584	0,222	—	—	—	—
0,45	2250	0,560	0,249	—	—	—	—
0,40	2170	0,534	0,279	—	—	—	—
0,35	2076	0,503	0,305	0,0061	0,00013	—	—
0,30	2117	0,488	0,297	0,0114	0,00047	—	0,0434
0,25	2180	0,469	0,287	0,0145	0,00076	0,00016	0,106
0,20	2253	0,433	0,273	0,0188	0,00130	0,00028	0,196

Пламя динитроксид — ацетилен

α	Т, К	O	O ₂	NO	OH	CO ₂	H ₂ O
0,60	3199	0,0189	0,00790	0,00890	0,0282	0,0360	0,0642
0,55	3200	0,0142	0,00441	0,00656	0,0232	0,0292	0,0580
0,50	3191	0,0091	0,00191	0,00419	0,0169	0,0215	0,0486
0,45	3165	0,0043	0,00049	0,00203	0,0096	0,0130	0,0340
0,40	3113	0,00078	—	0,00040	0,0023	0,0036	0,0114
0,35	3004	$5,9 \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	—
0,30	2876	$8,3 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—	—
0,25	2862	$7,4 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—	—
0,20	2849	$6,5 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—	—

Продолжение

α	T, K	H	H ₂	N ₂	CO	HCN	CN
0,60	3199	0,0681	0,0597	0,455	0,263	—	—
0,55	3200	0,0751	0,0722	0,431	0,286	—	—
0,50	3191	0,0817	0,0896	0,415	0,312	—	—
0,45	3165	0,0860	0,114	0,396	0,340	—	—
0,40	3113	0,0852	0,151	0,374	0,371	—	—
0,35	3004	0,0673	0,178	0,345	0,378	0,0204	0,0091
0,30	2876	0,0457	0,187	0,315	0,367	0,0546	0,0155
0,25	2862	0,0469	0,217	0,298	0,350	0,0567	0,0143
0,20	2849	0,0489	0,257	0,277	0,328	0,0581	0,0128

α	T, K	C ₂ H ₂	C ₂ H	CH ₂	C ₂ N ₂	C _{тв}
0,60	3199	—	—	—	—	—
0,55	3200	—	—	—	—	—
0,50	3191	—	—	—	—	—
0,45	3165	—	—	—	—	—
0,40	3113	—	—	—	—	—
0,35	3004	0,0014	0,00047	—	—	—
0,30	2876	0,0118	0,00239	0,00017	0,00015	—
0,25	2862	0,0135	0,00242	0,00019	0,00014	0,0809
0,20	2849	0,0154	0,00241	0,00022	0,00012	0,189

Примечания. 1. При расчете принято, что кроме газа-окислителя (10 л/мин) в состав смеси вводится вода (0,4 мл/мин). 2. Давление пара принято равным 101,336 кПа. 3. Концентрации даны в мольных долях. Прочерк соответствует концентрации компонента, меньшей $1 \cdot 10^4$ мольн. долей.

горения газов атмосферы, т. е. кислорода и азота, и состав первоначально введенный в горелку газовой смеси изменяется. Это существенно усложняет расчеты, так как учесть количество поступающего из атмосферы воздуха практически невозможно. При расчете этим обстоятельством обычно пренебрегают. Для центральных зон пламени такое приближение, как это будет показано ниже, по всей вероятности, допустимо.

В табл. 2.2 приведены результаты расчета газового состава и температур пламени воздух — ацетилен и динитроксид — ацетилен для различных соотношений окислитель — горючий газ, выполненного Львовым с сотр. [28, 29]. Расчеты проводили с помощью ЭВМ, исходя из предположения о существовании термоди-

намического равновесия. Результаты представлены в виде зависимости температуры и состава от параметра α , характеризующего мольное отношение окислитель/горючий газ: для стехиометрического процесса (сгорание до CO₂ и H₂O) $\alpha = 1$. Таким образом, значения $\alpha > 1$ соответствуют обедненным смесям, а значения $\alpha < 1$ — обогащенным смесям. Расчеты для пламен воздух — ацетилен и динитроксид — ацетилен выполнены при α в пределах от 0,20 до 0,60 (более обедненные пламена на практике не используют, так как в экспериментальных условиях вследствие поступления воздуха из атмосферы во внешние зоны они неустойчивы).

Комментируя представленные в табл. 2.1 и 2.2 данные, необходимо отметить следующее. Результаты расчета максимальных температур, выполненные в работах [28, 29] и более ранних работах [8, 24—26], хорошо совпадают между собою и с результатами, полученными разнообразными экспериментальными методами. Это подтверждает достоверность полученных оценок температуры. На первый взгляд такое совпадение может показаться случайным, так как в условиях эксперимента, как уже говорилось, трудно оценить α . Однако следует учесть, что в экспериментальных работах обычно подбирают режим, соответствующий максимально достижимой температуре. Поэтому реальный состав смеси в условиях эксперимента, по-видимому, близок к расчетному, также соответствующему максимуму температуры. Закономерным следует считать и некоторое систематическое завышение теоретических значений температуры, так как при расчетах неизбежные в условиях эксперимента потери тепла на излучение, конвекцию и т. п. не принимаются во внимание. Это утверждение относится, однако, только к наиболее горячим зонам пламен.

В реальных условиях следует считаться также с неоднородностью структуры пламен, а поэтому теоретический расчет температур недостаточен для получения полной информации о виде поля температур. Неоднородность полей концентраций, помимо наличия температурного градиента, связана также и с формирующим действием сопла горелки на поток аэрозоля (так называемый форсуночный эффект),

вследствие чего вводимые с аэрозолем вещества поступают в основном в центральную зону. При изучении пламен приходится также учитывать, что их свойства зависят не только от состава горючей смеси и механизма горения, но также и от количества и состава вводимого в пламя анализируемого раствора и характеристик аэрозоля. Поэтому прежде чем перейти к более детальному ознакомлению со свойствами пламен, необходимо кратко охарактеризовать основные закономерности процесса генерации аэрозоля и испарения капель.

2.3. Получение аэрозолей и испарение капель в пламенах

В подавляющем большинстве современных спектрофотометров для получения аэрозолей используют пневматическое распыление. Основные закономерности этого процесса были изучены сравнительно давно в работах японских исследователей Нукияма и Танава [33] и ряда других авторов. Было показано, что распределение частиц аэрозоля по размерам мало зависит от конструкции распылителя и его геометрических параметров и определяется в основном скоростью вытекающей из сопла распылителя струи воздуха, а также соотношением объемных скоростей распыляемой жидкости $Q_{ж}$ и необходимого для ее распыления газа $Q_{г}$ (т. е. количеств жидкости и газа, расходуемых распылителем в единицу времени); средний диаметр капель может быть рассчитан по эмпирической формуле

$$d_{cp} = \frac{a}{u} + b \left(\frac{Q_{ж}}{Q_{г}} \right)^{1,5} \quad (2.1)$$

где u — скорость потока газа относительно жидкости; a и b — коэффициенты, зависящие от вязкости, плотности и поверхностного натяжения распыляемой жидкости.

Так как скорость потока жидкости, вытекающей из сопла распылителя, много меньше скорости потока газа, можно приближенно считать u в формуле (2.1) просто скоростью потока газа. Очевидно, что чем больше скорость потока газа, т. е. чем больше перепад давления воздуха в распылителе, тем мень-

ше средний диаметр капель. Однако, как это следует из формулы (2.1) и как это было экспериментально показано автором [32], имеется некоторый предел давления (около 300 кПа), по достижении которого дальнейшее увеличение давления не дает практически ощутимого эффекта.

В более поздних работах [34] было показано, что расчеты по формуле (2.1) при давлениях более 100 кПа дают завышенные значения среднего диаметра капель и что для получения правильных данных требуется учитывать сжимаемость воздуха, которая при скоростях истечения, близких к скорости звука, играет заметную роль. Учет этой поправки, однако, не меняет качественного характера вида распределения, который существенно зависит также от свойств распыляемой жидкости. Ввиду больших трудностей расчетного характера для исследования дисперсного состава аэрозолей применяют почти исключительно экспериментальные методы, число которых весьма велико. Один из методов, дающий наиболее точные результаты, основан на применении так называемых каскадных импакторов.

Каскадный импактор состоит из ряда камер однотипной конструкции, расположенных последовательно и соединенных соплами уменьшающегося сечения. При пропускании через импактор потока аэрозоля происходит последовательное инерционное осаждение частиц на поверхностях, обтекаемых потоком. Конструкция импактора рассчитана таким образом, что размер частиц, осаждающихся в каждой последующей ступени, оказывается меньше, чем в предыдущей. Конденсационная камера и коммуникации системы питания горелки, собственно говоря, также представляют собой импактор, в котором оседает значительная доля крупнодисперсной фракции аэрозоля, генерируемого распылителем.

Подробные исследования дисперсного состава аэрозолей, получаемых в распылительных устройствах атомно-абсорбционных спектрофотометров, были выполнены Л. А. Лернер с соавт. [35] с помощью каскадного импактора. Было показано, что именно дисперсный состав аэрозоля, вводимого в пламя, является основным параметром, определяющим

чувствительность анализа, и, в частности, что увеличение чувствительности определений, наблюдаемое при замене воды некоторыми органическими растворителями, например метилизобутилкетон (МИБК), происходит в основном за счет существенного увеличения доли мелкодисперсной фракции аэрозоля.

Проиллюстрируем это данными работы [35]. Так, доля растворителя, приходящаяся на фракцию с размером частиц менее 5 мкм, составляет для воды 35% (масс.), а для МИБК — 65% в аэрозоле, поступающем в пламя. А так как доля, приходящаяся на крупнодисперсную фракцию и отсеивающаяся в конденсационной камере, в случае использования МИБК меньше, то при этом увеличивается и коэффициент использования раствора, т. е. относительное его количество, прошедшее через конденсационную камеру и попавшее в пламя — от 6,8% для воды до 18,6% для МИБК.

Был изучен также характер изменения дисперсного состава аэрозоля при прохождении конденсационной камеры. Так, для воды доля частиц с диаметром более 40 мкм составляет около 30% (масс.) в аэрозоле до прохождения камеры и всего 6% — после прохождения камеры.

Существенный выигрыш в чувствительности, получаемый при увеличении дисперсности аэрозоля, тесно связан с особенностями механизма процесса испарения капель аэрозоля в пламени. Этот процесс для капель или частиц сферической формы подчиняется закону Срезневского:

$$d_t^2 = d_0^2 - kt \quad (2.2)$$

где d_0 и d_t — первоначальный диаметр капли и диаметр в момент времени t , соответственно; k — константа, характеризующая скорость испарения.

Полное время, необходимое для испарения капли, определяется очевидным условием $d_t = 0$:

$$t = d_0^2/k \quad (2.3)$$

Поскольку полное время испарения капли связано с ее диаметром квадратичной зависимостью, увеличение дисперсности аэрозоля приводит в конечном счете к непропорционально большому, на первый взгляд парадоксальному, увеличению аналитического

сигнала и возрастанию чувствительности определений. Именно это обстоятельство, как это убедительно было показано в работе [35], и обуславливает, в основном, возрастание чувствительности, наблюдаемое при замене воды органическими растворителями. Так, по данным этой работы при замене воды МИБК предел обнаружения меди уменьшается почти в три раза. Следует подчеркнуть, что в этом случае, т. е. при переходе к применению органических растворителей, наблюдается изменение самого вида распределения частиц по размерам; доля (по массе) мелкодисперсной фракции возрастает, а доля крупнодисперсной — уменьшается.

Вопросы, связанные с исследованиями закономерностей испарения аэрозолей в связи с использованием аэрозольного метода в спектроскопии, подробно изложены в работах [36, 37]. Приведенная в этих работах информация позволяет сделать ориентировочные оценки для интересующего нас случая испарения капель аэрозоля в пламенах.

Грубо приближенно процесс испарения капли можно разделить на две стадии: 1) испарение жидкой фазы и удаление кристаллизационной воды (высыхание капли) и 2) испарение твердого остатка (или капли расплава). Расчет показывает, что при начальном диаметре капли 10 мкм высыхание происходит за $\approx 10^{-4}$ с. По данным работы [38], скорость потока газа вблизи границы внутреннего конуса для пламен смесей воздуха с ацетиленом или водородом достигает ≈ 10 м/с. Таким образом, капли диаметром менее 10 мкм высыхают полностью уже на расстояниях около 1 мм от границы внутреннего конуса. Более крупные капли аэрозоля движутся со скоростями, значительно меньшими скорости потока. Поэтому на протяжении пути порядка 1 см заведомо полностью высыхают капли диаметром ≈ 40 мкм. Можно, следовательно, считать, что в зоне фотометрирования, расположенной на высоте 1—2 см над внутренним конусом, находятся только твердые частицы или же капли расплава. Концентрация солей в растворе обычно не превышает 1 мг/мл. Поэтому объем частиц, образовавшихся при высыхании капель, должен быть примерно меньше объема самих капель на два

порядка, а линейные размеры, следовательно,— примерно на порядок, если учитывать разницу в плотности.

Дальнейший ход процессов при испарении сухих частиц или капель расплава, естественно, в значительной степени зависит от их состава. В этом отношении можно различить два предельных случая. Если температура кипения (или разложения) соединений, входящих в состав частицы, меньше температуры пламени, то вследствие весьма малых ее размеров неизбежно произойдет полное превращение в газ всей частицы в зоне, доступной для наблюдения. Это подтверждается как расчетом, так и данными прямого эксперимента. Например, в работе [39] экспериментировали с элементами, не образующими прочных термостойких соединений (в том числе и оксидов), — медью, цинком, кадмием, висмутом и серебром. При введении в пламя растворов солей этих металлов, атомное поглощение достигает максимума в зоне, расположенной непосредственно над внутренним конусом, что свидетельствует о полном переходе в газ вещества капли и полной атомизации образующихся соединений за время порядка 10^{-3} с.

Если температура кипения или разложения соединений, входящих в состав находящейся в пламени частицы, больше температуры пламени, то ее испарение происходит относительно медленно и сама частица проходит в факеле значительное расстояние, прежде чем испарится до конца. В этом случае возможно испарение прямо из твердого состояния (сублимация) или с поверхности капли расплава. «Сублимационный» механизм перехода вещества играет, по-видимому, весьма значительную роль при проведении практического спектрального анализа по спектрам поглощения и испускания пламен, так как большинство элементов, определяемых этими методами, при испарении аэрозоля попадают в пламя в виде соединений, температуры плавления которых значительно превышают температуру самого пламени. Тем не менее пределы обнаружения ряда таких элементов близки к «рекордным» значениям (для магния, например, около 0,0002 мкг/мл).

В описанном случае концентрация соединений определяемого элемента в газовой фазе зависит от скорости (интенсивности) процесса испарения (сублимации). Для элементов, образующих в пламени труднолетучие соединения, например для бериллия, ниобия, некоторых лантаноидов, скорости поступления вещества из частиц аэрозоля в пламя весьма незначительны, и поэтому даже в наиболее горячих пламенах, таких как пламя смеси ацетилен — динитрооксид, пределы обнаружения часто оказываются недостаточно низкими для практических целей.

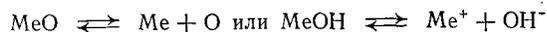
Рассматривая процесс испарения капли, следует учесть известное явление фракционирования, наблюдаемое и в случае испарения пробы из кратера графитового электрода электрической дуги; оно заключается в том, что сначала испаряются относительно легколетучие вещества, а уже затем вещества с более высокими температурами кипения. Поэтому, как показал опыт, свойства основы пробы мало влияют на величину аналитического сигнала, если, конечно, в процессе испарения или высыхания капли не образуются труднолетучие соединения, как, например, в классическом случае определения кальция в присутствии солей алюминия. Возможна другая ситуация, когда появление свободных атомов лимитируется высокой энергией диссоциации молекул их соединений, а не летучестью оксидов. В качестве примеров можно привести молибден, вольфрам, лантан, иттрий, гадолиний и некоторые другие.

2.4. Процессы диссоциации и ионизации в пламенах

Теория химических процессов в газовой фазе относится к одному из наиболее подробно разработанных разделов химической термодинамики. Согласно теории, при относительно высоких температурах, свойственных пламенам, многоатомные молекулы оказываются крайне неустойчивыми. Поэтому газовая смесь, образующая факел пламени, состоит преимущественно из двухатомных молекул, свободных атомов и ионов.

Так как парциальные давления вводимых в пламя соединений определяемых элементов пренебрежимо малы, можно считать, что газовая смесь пламени состоит в основном из соединений, образующихся в ходе реакции горения, и продуктов диссоциации воды. Примерный состав газов пламен наиболее часто употребляемых горючих смесей представлен в табл. 2.2. Как это видно из таблицы, помимо продуктов полного сгорания, т. е. CO_2 и H_2O , в газовой смеси присутствуют CO и продукты диссоциации воды: свободный гидроксил OH , O_2 , H_2 , O , H , а также N_2 , молекулы которого при температуре пламени практически не диссоциируют. Из всех соединений, образуемых металлами, при этих температурах наиболее устойчивы молекулы монооксидов типа MeO , а иногда и молекулы типа MeOH . Поэтому в условиях относительно высокой концентрации свободного кислорода и гидроксила образованием молекул других соединений можно пренебречь.

Концентрация свободных атомов определяемого элемента в этом случае будет зависеть от хода реакций диссоциации



Ее можно вычислить, используя уравнение равновесия. Для первой реакции имеем:

$$P_{\text{Me}}P_{\text{O}}/P_{\text{MeO}} = K(T) \quad (2.4)$$

где P_{Me} , P_{O} , P_{MeO} — парциальные давления свободных атомов металла, кислорода и молекул монооксида соответственно; $K(T)$ — константа равновесия.

Аналогичное соотношение можно написать и для второй реакции. Обычно процесс диссоциации принято характеризовать степенью диссоциации $\alpha_{\text{дис}}$, равной отношению парциального давления свободных атомов P_{Me} к суммарному давлению $P = P_{\text{Me}} + P_{\text{MeO}}$.

Тогда с учетом (2.4) можно написать:

$$\alpha_{\text{дис}} = 1/[1 + P_{\text{O}}/K(T)] \quad (2.5)$$

Рассмотрение соотношения (2.5) показывает, что возможны два пути повышения степени диссоциации: 1) уменьшение парциального давления кислорода

(или гидроксила во втором случае) или 2) увеличение константы диссоциации. Последняя быстро растет с ростом температуры, и поэтому при достаточно высоких температурах (несмотря на возможное возращание P_{O}) происходит практически полное разрушение молекул всех соединений. Этот процесс носит название термической диссоциации. Он получает наиболее простое и наглядное истолкование при использовании представлений об элементарных процессах, развитых в разд. 1.3. С этой точки зрения распад молекулы можно рассматривать как результат ее взаимодействия (столкновения) с другой частицей. Тогда становится очевидным, что если энергия связи атомов в молекулах MeO или MeOH много меньше средней кинетической энергии теплового движения, то произойдет полная диссоциация вводимых в пламя соединений. Если же имеет место обратная ситуация, то реакция диссоциации будет полностью сдвинута влево.

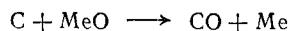
Расчет, подтвержденный данными эксперимента, показывает, что в пламенах смесей воздуха с водородом и ацетиленом полностью диссоциируют только наименее прочные молекулы монооксидов, например цинка, кадмия, серебра, висмута и других элементов, энергия диссоциации которых не превышает значений порядка 400 кДж/моль. Наиболее же прочные монооксиды, такие как монооксиды циркония, лантана, вольфрама, ниобия, кремния с энергиями диссоциации более ≈ 580 кДж/моль, в этих пламенах практически не диссоциируют. Монооксиды остальных элементов диссоциируют частично. В более горячем пламени смеси ацетилен — динитроксид не диссоциирует только несколько наиболее прочных монооксидов, энергии диссоциации которых превышают 750 кДж/моль.

Помимо увеличения температуры, имеется и другой путь повышения степени диссоциации монооксидов — уменьшение парциального давления свободного кислорода и гидроксила. В пламенах, где горючим служит ацетилен, для этого имеется совершенно очевидное решение, если учесть, что CO — наиболее прочный монооксид (энергия диссоциации 1071 кДж/моль). Поэтому при обогащении горючей

смеси ацетиленом можно создать условия, при которых, во всяком случае в центральных зонах, парциальное давление свободного кислорода весьма мало и пламя поэтому приобретает восстановительные свойства. Характерный признак восстановительного пламени — появление светло-желтой окраски факела над внутренним конусом вследствие выделения частиц твердого углерода (копоти).

Дальнейшее повышение концентрации ацетилена в горючей смеси приводит к образованию свободного углерода во всем объеме факела; при этом резко возрастает яркость собственного свечения пламени и, соответственно, увеличивается уровень помех. Быстро растет также и неселективное поглощение. Поэтому при использовании восстановительного режима увеличение концентрации ацетилена сверх необходимого нежелательно.

В восстановительных пламенах, в особенности в высокотемпературном восстановительном пламени ацетилен — динитроксид, можно с удовлетворительной чувствительностью определять элементы, образующие весьма прочные монооксиды, например молибден, алюминий, рений, титан, лантан, ряд лантаноидов и другие. На первый взгляд механизм появления в восстановительном пламени свободных атомов этих элементов представляется вполне очевидным, так как в присутствии свободного углерода протекает восстановительная реакция:

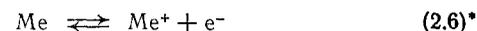


Однако концентрация газообразного свободного углерода при температуре даже 3000 К весьма невелика. Поэтому скорее всего реакция восстановления происходит при контакте твердых раскаленных частиц углерода с газообразными монооксидами, а не в газовой фазе. При наличии в пламени частиц свободного углерода возможно также и образование карбидов в результате протекающей на поверхности раскаленных частиц реакции между атомами металлов, находящимися в газообразной фазе, и твердым углеродом. Для элементов, образующих весьма прочные двухатомные карбиды типа MeC, например для вольфрама, тантала и ниобия, этот процесс представ-

ляется вполне реальным и может быть одной из главных причин, обуславливающих весьма низкую чувствительность определения этих элементов.

В горячих пламенах, имеющих температуру порядка 3000 К, в частности в пламени динитроксид — ацетилен, заметную роль может играть ионизация. При этой температуре щелочные элементы ионизованы почти полностью; в значительной степени ионизованы и атомы щелочноземельных элементов, некоторых редкоземельных, а также элементов III группы. В более холодных пламенах, в которых окислителем служит воздух, ионизация заметна только для цезия, рубидия и калия.

Ионизация — элементарный процесс, обычно протекающий по схеме $A + e^- \rightleftharpoons A^+ + 2e^-$, где A — нейтральный атом, A^+ — ион, e^- — электрон, так как эффективное сечение ионизации при взаимодействии с электронами значительно больше, чем при других процессах взаимодействия (с атомами или ионами). Чтобы вычислить степень ионизации в общем случае, необходимо знать величину эффективного сечения. Однако в квазиравновесных условиях ионизацию можно рассматривать как обычную химическую реакцию, протекающую по уравнению



Обозначив общее число нейтральных атомов и ионов через $N_0 = N_a + N_n$, можно по аналогии с процессом диссоциации написать условия равновесия для ионизации:

$$N_n N_{эл} / N_a = k_n(T) \quad (2.7)$$

Заметив, что при введении в пламя одного металла $N_n = N_{эл}$, и обозначив степень ионизации через $\alpha_{ион}$ ($\alpha_{ион} = N_n / N_0$), после элементарных преобразований получим:

$$N_0 \alpha_{ион}^2 = k_n (1 - \alpha_{ион}) \quad (2.8)$$

Анализ этого соотношения показывает, что степень ионизации возрастает при уменьшении концент-

* Соотношение (2.6), однако, не следует рассматривать как схему элементарного процесса, так как спонтанная ионизация — процесс нереальный, противоречащий закону сохранения энергии.

рации элемента в плазме. Действительно, поскольку величина $\alpha_{\text{ион}}$ ограничена ($\alpha_{\text{ион}} \leq 1$), то при $N_0 \rightarrow 0$ левая часть уравнения (2.8) $N_0 \alpha_{\text{ион}}^2 \rightarrow 0$, поэтому и правая часть тоже должна стремиться к нулю, а это возможно только при $\alpha_{\text{ион}} \rightarrow 1$, так как при постоянной температуре $K_{\text{и}} = \text{const}$.

В данном случае вид зависимости константы ионизации от температуры может быть вычислен с помощью теоретических методов статистической физики. Расчет, впервые выполненный индусским физиком Саха, приводит к уравнению:

$$\frac{\alpha_{\text{ион}}^2 P}{1 - \alpha_{\text{ион}}^2} = (2\pi m_e)^{3/2} (kT)^{5/2} \exp(-eU_i/kT) \quad (2.9)$$

где U_i — потенциал ионизации; P — давление.

Если вводить в пламя не один, а два или несколько легкоионизируемых элементов, то степень ионизации одного из них будет, очевидно, зависеть от концентрации других. Так как это обстоятельство, в свою очередь, приведет к изменению концентрации свободных атомов, возможно появление так называемых «ионизационных» влияний, т. е. систематических погрешностей анализа, обусловленных различной степенью ионизации атомов определяемых элементов, находящихся в пламени. «Ионизационные» влияния, однако, легко устранить, вводя в пламя относительно большие концентрации какого-либо легкоионизируемого элемента, например цезия или калия. Тогда именно этот элемент явится основным донором электронов и концентрация последних будет относительно велика. Для остальных элементов реакция ионизации (2.6) будет, таким образом, практически полностью сдвинута влево, независимо от их содержания в пробе. Этот прием, носящий название буферирования, широко используется как в атомно-абсорбционном, так и в эмиссионном анализе.

2.5. Структура пламен

В первом приближении структура пламен была описана в разд. 2.2. Однако при использовании пламени в качестве поглощающего слоя или источника

света требуется иметь более детальные сведения о его структуре или, точнее, о структуре полей концентраций и температур, определяющих оптические свойства пламени. Информация о строении полей концентраций и температур позволяет подобрать режим горения, высоту фотометрируемой зоны пламени и другие условия, оптимальные для определения того или иного элемента. Следует заметить, что до последнего времени исследователи часто вынуждены были пользоваться весьма приближенными моделями, не учитывающими реальной структуры пламен.

Выше уже говорилось о возможности оценки температуры и концентрации свободных атомов с помощью термодинамических расчетов; однако очевидно, что таким путем можно получить только среднemasовые значения этих параметров, что для решения практических задач совершенно недостаточно. В работах [40, 41] были предложены упрощенные теоретические модели, позволяющие провести приближенный расчет свойств пламен щелевых горелок. В этих работах при расчете полей концентраций за источник свободных атомов принимали бесконечно тонкую нить, параллельную щели, а размеры пламени в вертикальном направлении и вдоль щели считали неограниченными. Очевидно, что такое допущение заранее исключает возможность обнаружить ряд существенных деталей структуры пламени, например неоднородность свойств вдоль щели, а также учесть эффекты, связанные с тем, что на самом деле испарение частиц аэрозоля происходит не мгновенно в бесконечно малом объеме, а во многих случаях относительно медленно в довольно значительном объеме пламени, и т. п. Поэтому для изучения микроструктуры пламен более эффективными представляются методы экспериментальной диагностики.

Для экспериментального исследования полей температур обычно использовали либо классический метод обращения, либо метод двух линий Орнштейна. Метод обращения, однако, позволяет оценить только максимальную температуру вдоль линии наблюдения, и поэтому, строго говоря, не дает истинного представления о строении поля температур.

При определении температуры по относительной интенсивности двух линий также возникает ряд трудностей, так как используемые для измерений линии должны удовлетворять довольно жестким требованиям: 1) заселенность верхних уровней должна соответствовать распределению Больцмана; 2) плазма на длине волны линии должна быть оптически тонкой; 3) линии должны принадлежать одному элементу и, наконец, 4) интенсивности линий должны быть близкими. Учитывая относительную «бедность» спектров пламен, найти линии, удовлетворяющие этим условиям, весьма непросто. Кроме того, как это было совершенно справедливо указано в работе [42], при использовании метода Орнштейна погрешность возникает также вследствие температурной неоднородности объекта исследования. Так как линии имеют различные энергии верхних уровней, каждая из них достигает максимума яркости в различных зонах, температуры которых оптимальны для возбуждения соответствующей линии. Это может привести к значительным погрешностям, а при большой разности энергий уровней и неоднородности структуры и вовсе лишает возможности интерпретировать физический смысл выполненных измерений. Оценка температуры по методу Орнштейна может быть также существенно завышена из-за хемилюминесценции*. К сожалению, в большинстве работ, посвященных этому вопросу, отсутствуют сведения о реальной геометрической разрешающей способности использованных установок, что весьма затрудняло интерпретацию деталей структуры пламен.

Приведенные рассуждения показывают, что к довольно многочисленным имеющимся в литературе сведениям о структуре полей температур различных пламен следует подходить с известной осторожностью, несмотря на кажущуюся простоту измерений и очевидность результатов.

В более поздних работах (см., например [43]) был предложен ныне широко используемый метод нахождения интенсивности излучения как функции от радиуса по измерениям ее интегрального значения вдоль

* О роли хемилюминесценции подробнее см. в разд. 2.6.

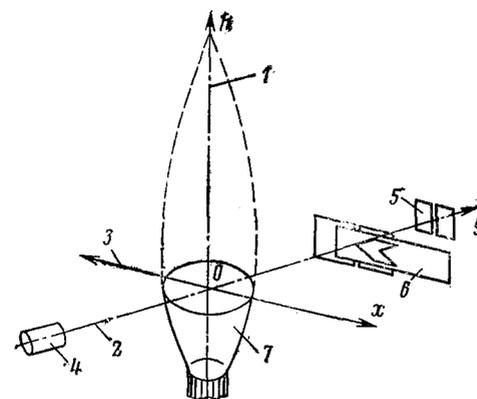


Рис. 2.3 Схема экспериментальной установки для исследования структуры полей концентраций и температур пламен:
1 — ось симметрии; 2 — оптическая ось; 3 — направление перемещения пламени; 4 — полный катод; 5 — цель монохроматора; 6 — диафрагма; 7 — плазма.

любого направления, нормального к лучу зрения, примененный для изучения электрических источников света с цилиндрической симметрией. Этот метод, как известно, сводится к решению интегрального уравнения Абеля. Удобная форма решения и расчета дана, например, в работе [44]. Для изучения пламен этот метод ранее не был применен.

Пересчет по методу Абеля возможно использовать и при изучении полей концентраций по измерениям атомного поглощения. В работах [45, 46] автором с сотрудниками был предложен метод исследования полей концентраций и температур цилиндрических горелок, основанный на применении пересчета по Абелю и нового варианта метода измерения температуры по относительной интенсивности двух линий. В работе [47] разработанные и проверенные на примере изучения пламен цилиндрических горелок методы были применены также для исследования пламен щелевых горелок. В этих исследованиях использовалась установка с высокой фотоэлектрической чувствительностью, что позволило достичь геометрической разрешающей способности, характеризирующей сечением выделяемого светового пучка $0,5 \times 1,0$ мм. Благодаря этому удалось выявить важные детали

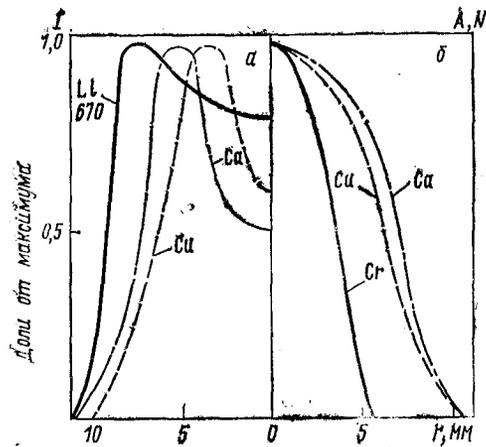


Рис. 2.4. Кривые радиального распределения в пламени воздух — ацетилен горелки Бунзена: *a* — атомного поглощения *A* и концентрации атомов *N*, *б* — интенсивности излучения линий атомов *I*.

строения полей концентраций и температур, ранее ускользавших от внимания исследователей. При изучении полей концентраций в пламя вводились относительно малые концентрации элементов, что заведомо обеспечивало выполнение закона Бера, и поэтому можно было считать концентрацию свободных атомов N_a пропорциональной величине атомного поглощения A .

С помощью экспериментальной установки, схема которой показана на рис. 2.3, находили значение интегрального атомного поглощения $A(x)$ вдоль оси ox , нормальной к оптической оси прибора. Далее, используя пересчет по Абелю, находили истинное распределение концентрации свободных атомов как функцию радиуса: $N(r) \sim A(r)$. Аналогичным образом находили функцию распределения интенсивности излучения $I(r)$. Примеры полученных таким образом функций распределения показаны на рис. 2.4. Представленные на рисунке кривые распределения концентрации свободных атомов на первый взгляд соответствуют до недавнего времени общепринятой картине строения пламени: концентрация свободных атомов макси-

мальна в наиболее горячей центральной зоне и постепенно уменьшается по мере удаления от центра к периферии в соответствии с падением температуры. Однако найденный вид кривых распределения интенсивности наглядно свидетельствует об ошибочности такой концепции.

Как видно из представленных кривых, интенсивность излучения большинства спектральных линий достигает максимума в периферических зонах пламени, а в центре наблюдается довольно характерный «провал». Если учесть, что концентрация свободных атомов, как показано на рис. 2.4, монотонно уменьшается от центра к периферии, то, согласно выражению (1.29), это явление можно объяснить только относительно более высокой температурой периферической зоны.

Этот вывод, имеющий качественный характер, был подтвержден количественными оценками температур. Таким образом, ортодоксальное представление о строении поля температур оказалось ошибочным. Для измерений температуры были использованы линии лития $Li\ 670,7\text{ нм}$ и $Li\ 610,3\text{ нм}$ с относительно большой разностью энергий верхних уровней ($\sim 3,2 \cdot 10^{-19}$ Дж), что обеспечивало высокую точность измерений и, особенно, оценок относительных значений температур.

В отличие от ортодоксального варианта метода двух линий измерения функций распределения интенсивности каждой линии проводили отдельно при различной концентрации лития в растворе, что дало возможность получить близкие значения интенсивности. Учитывая высокую стабильность условий возбуждения в пламени, допустимо было считать, что в процессе измерений сохраняется пропорциональность между концентрацией лития в обоих растворах и числом свободных атомов в пламени:

$$C_1/C_2 = N_1/N_2$$

Тогда, как это следует из соотношения (1.29), температуру можно вычислить по формуле

$$T = \frac{3,15 \cdot 10^{22} (E_2 - E_1)}{\log(I_1/I_2) - \log(A_1 g_1/A_2 g_2) - \log(v_1/v_2) - \log(C_1/C_2)} \quad (2.10)$$

если E выражено в джоулях. Таким образом, можно построить график радиального распределения температуры пламени цилиндрической горелки для любого сечения, находящегося на заданной высоте над внутренним конусом, и определить температуру в любой точке факела. По полученным данным, максимальный перепад температур между центральными и крайними зонами достигает примерно 100 К для ацетилено-воздушного пламени и 300 К для водородно-воздушного, между тем как ошибка определения относительной температуры не превышает 10 К.

Полученные оценки максимальных температур пламен различных газовых смесей, как показывают приведенные в табл. 2.1 данные, хорошо коррелируют с результатами большинства последних работ, в которых применялись расчетные способы и метод обращения.

Сопоставление вида полей концентраций и температур дает наглядное представление о процессах, протекающих в факеле пламени при введении аэрозоля. Становится очевидным, что максимум поля концентраций в центральной зоне не определяется повышением температуры, как это предполагалось ранее. Более вероятной представляется следующая картина: поток постепенно испаряющихся частиц аэрозоля движется благодаря формирующему действию сопла горелки в относительно узкой центральной зоне. Газообразные же продукты испарения перемещаются по линиям тока газа вместе с продуктами сгорания и таким образом (а также и вследствие диффузии) попадают в крайние зоны факела. Поэтому, поскольку процессы испарения происходят относительно медленно, концентрация продуктов испарения в крайних зонах оказывается значительно меньшей, чем в центральных.

Понижение температуры в центральных зонах происходит за счет дополнительных затрат энергии на диссоциацию вводимой с аэрозолем воды, как это было установлено расчетными способами и экспериментальными наблюдениями еще в работах [30, 48]

Описанные эффекты особенно ярко проявляются в пламенах щелевых горелок, обычно используемых для атомно-абсорбционного анализа. Поэтому пред-

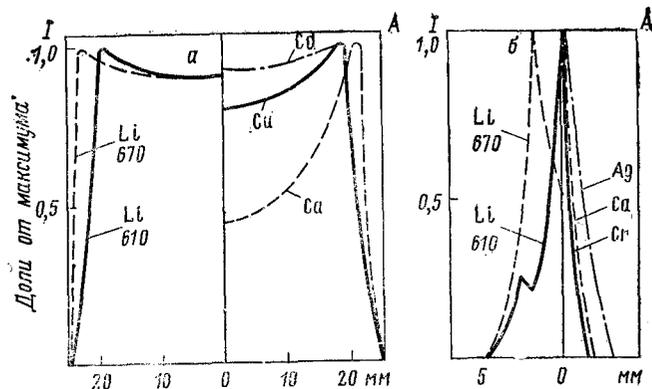


Рис. 2.5. Кривые распределения атомного поглощения (A) и интенсивности излучения атомных линий (I) в пламени воздух — ацетилен:

а — вдоль щели горелки; б — поперек щели.

ставляло интерес применить для их исследования описанные выше приемы диагностики, что, однако, встречает некоторые затруднения из-за невозможности использовать расчеты, основанные на существовании осевой симметрии.

Для практического анализа важно исследовать свойства пламен при наблюдении вдоль щели. Обычно при таких измерениях пламя считали изотропным вдоль любого луча, параллельного щели (ось ox). В работе [47] для проверки этого предположения было изучено распределение атомного поглощения (концентрации атомов) A и интенсивности излучения I спектральных линий ряда элементов при наблюдении поперек щели (ось oy), примеры которых показаны на рис. 2.5.

Для большинства элементов форма распределения близка к П-образной, и поэтому предположение об изотропности свойств пламени вдоль щели (оси oy) можно считать приемлемым с достаточной для практики степенью приближения. В частности, это допустимо для линий лития, по которым проводилась оценка температуры. Поэтому представленные на рис. 2.5б графики распределения A(y) можно рассматривать как линии пересечения эквипотенциальных

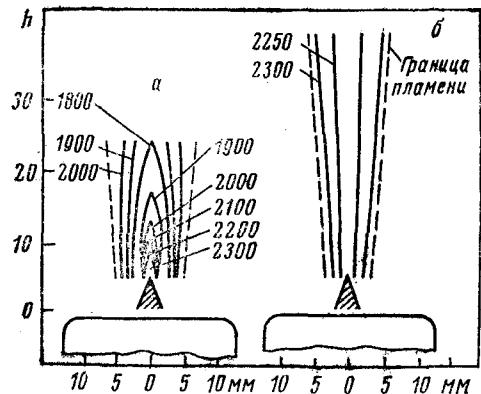


Рис. 2.6. Микроструктура полей температур:
 а — пламени воздух — водород; б — пламени воздух — ацетилен (внизу условно показаны внутренний конус пламени и корпуса горелок).

поверхностей полей концентраций с плоскостью, проходящей через щель нормально к верхней плоскости горелки. Расчет с помощью численного интегрирования показывает, что более 80% свободных атомов сосредоточены в узкой центральной зоне пламени шириной 2—3 мм; краевые же зоны оказываются практически «пустыми», хотя температура их выше, как это показано на рис. 2.6*. Наблюдаемая картина качественно хорошо коррелирует со свойствами оксидов, вводимых в пламя элементов. Так, элементы, образующие нестойкие легко испаряющиеся или разлагающиеся оксиды (например, кадмий, серебро и т. п.), дают распределение с относительно большей «полушириной», чем элементы, образующие термостойкие окислы (хром, кальций). С ростом высоты наблюдения концентрация свободных атомов в краевых зонах увеличивается. При наблюдении свечения атомов щелочных элементов, когда чувствительность обнаружения достаточно велика, присутствие свободных атомов можно заметить даже непосредственно вблизи внешней границы факела пламени, как это

* Следует отметить, что наблюдаемая картина качественно совпадает с теоретическими расчетами, выполненными в работах [40, 41].

видно на примере кривых распределения интенсивности линий лития на рис. 2.5б.

Микроструктура поля температур ацетилено-воздушного и водородно-воздушного пламени щелевых горелок, представленная на рис. 2.6, имеет некоторые любопытные особенности. В частности, в пламени водород — воздух удалось обнаружить узкую зону относительно высоких температур (до 2300 К), расположенную непосредственно над внутренним конусом. Поле температур ацетилено-воздушного пламени оказалось значительно более однородным; в нем наблюдается только небольшое повышение температуры в краевой зоне (всего примерно на 50 К).

Описанным выше методом была оценена также средняя температура пламени динитроксид — ацетилен. Полученные значения также хорошо совпадают с данными других работ (см. табл. 2.1), поэтому надежность полученных оценок температуры не вызывает сомнений. Интересно отметить, что существование максимума температур в прилегающей к внутреннему конусу зоне водородно-воздушного пламени подтверждается измерениями атомного поглощения. Так, при использовании прибора с достаточно высокой геометрической разрешающей способностью атомное поглощение в центральной зоне пламени водород — воздух для большинства элементов оказалось таким же, как и в пламени ацетилен — воздух, а для кальция, стронция и олова даже значительно большим (табл. 2.3).

Таблица 2.3. Поглощение в центральных зонах пламен щелевых горелок

Элемент	Концентрация, мг/л	Атомное поглощение $A = \log(I/I_0)$	
		пламя водород — воздух	пламя ацетилен — воздух
Кальций	10	0,24	0,07
Стронций	10	0,26	0,08
Магний	2	0,38	0,40
Хром	25	0,25	0,25
Олово	250	0,42	0,12
Медь	10	0,15	0,15
Серебро	10	0,12	0,18

Несколько менее подробно изучена структура пламени динитроксид — ацетилен. В этом пламени, помимо первичной реакционной зоны на границе внутреннего конуса, наблюдается вторичная реакционная зона, имеющая красноватую окраску. Она расположена непосредственно над первичной зоной и имеет довольно большую высоту (около 20—30 мм). В этой зоне, часто называемой «красным пером», температура достигает максимального значения, т. е. примерно 3000 К. В спектре ее излучения наблюдаются интенсивные полосы радикалов CN и NH. Именно зона «красного пера» используется для наблюдения поглощения при проведении анализа.

Информация, полученная о микроструктуре полей концентраций, позволяет сделать ряд полезных практических выводов. Для практической работы лучше, очевидно, пользоваться пламенем ацетилен — воздух, которое благодаря изотропности не требует тонкой юстировки прибора и вместе с тем имеет среднюю температуру, равную максимальной температуре водородно-воздушного пламени. Для определения элементов, образующих термостойкие соединения, целесообразно применять пламя динитроксид — ацетилен.

При использовании для атомно-абсорбционного анализа пламени щелевых горелок можно довольно существенно увеличить аналитический сигнал, если довести сечение просвечивающего светового пучка до величины, сопоставимой с шириной центральной зоны пламени, в которой поглощение максимально, т. е. примерно до 1—2 мм². Решение этого вопроса связано с известными техническими трудностями, так как светящееся тело лампы с полым катодом имеет относительно большие размеры. Однако в последнее время некоторыми фирмами, например Varian и Instrumentation Laboratory, выпускаются лампы с относительно узким отверстием в катоде, что позволяет уменьшить апертуру конденсорной системы спектрофотометра. Это, как и следовало ожидать, позволяет значительно снизить пределы обнаружения большинства элементов. Так, по данным каталогов фирм прибор фирмы Instrumentation Laboratory, модель IL 251, позволяет

получить выигрыш в чувствительности примерно в два-три раза по сравнению с прибором модели 503 фирмы Perkin — Elmer.

2.6. Особенности поглощения и излучения пламен

Используя для описания оптических свойств пламен изложенные в первой главе фундаментальные закономерности, неизбежно приходится вносить некоторые уточнения, учитывающие особенности этих объектов, рассмотренные в разд. 2.1—2.5.

Следует также учесть, что для выполнения анализа необходимо оценить концентрацию определяемого элемента в пробе (растворе), а не в плазме. Принимая во внимание большую сложность процессов, происходящих в пламенах при введении анализируемого раствора, мы отказались от попыток строгого математического рассмотрения вида зависимости оптических характеристик пламен от концентрации вещества в пробе и ограничились полуколичественным приближением. Рассмотрим закономерности, характерные для введения в пламя водного раствора анализируемого вещества пневматическим распылением. Как это было показано в работе [48], при постоянной концентрации определяемого элемента в растворе концентрация его свободных атомов в пламени (при прочих равных условиях) будет зависеть от относительного количества (x) поступающего в пламя раствора:

$$x = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] \quad (2.11)$$

т. е. отношения количеств вводимой в пламя воды и расходуемого для ее распыления газа (например, воздуха, кислорода или динитроксида)*. Очевидно, что простое увеличение подачи распыляющего газа не дает желаемого эффекта, так как при этом для сохранения оптимального режима горения приходится соответственно увеличивать расход горючего газа; тогда возрастает общий объем пламени, но не увеличивается концентрация. Эффективно только применение

* Соотношение (2.11) написано для варианта распыления кислородом.

высокопроизводительных распылителей высокого давления, которые при относительно малом расходе газа распыляют сравнительно большие количества раствора.

Однако необходимо учесть, что введение в пламя воды вызывает понижение температуры, так как часть энергии расходуется на ее диссоциацию. Эти потери, как было указано в разд. 2.3, становятся ощутимыми лишь при работе с горелками прямого действия, т. е. при введении в пламя воды в количестве нескольких мл/мин. Максимальное понижение температуры, наблюдаемое в центральных зонах пламен в случае использования систем с конденсационными камерами, не превышает примерно 100°C (см. разд. 2.5).

Очевидно, что при поддержании стабильного режима работы распылительной системы и постоянной температуры концентрация свободных атомов элементов в пламени и, следовательно, величина атомного поглощения будет пропорциональна концентрации этих элементов в растворе. В связи с этим становится очевидной чрезвычайная важность поддержания стабильной работы горелки и в особенности распылителя. Опыт показывает, что ухудшение воспроизводимости определений по большей части вызывается неполадками в работе именно этих систем. По этой же причине градуировочные характеристики приходится устанавливать непосредственно в процессе работы, не прерывая анализа, так как в противном случае восстановить режим не удается. Например, если в ходе анализа погасить пламя и почти тотчас зажечь его вновь, не меняя при этом регулировки газораспределительного устройства, как правило, градуировочная характеристика не остается постоянной. Поэтому нам представляется нецелесообразным, во всяком случае при современном уровне техники, отказаться от традиционного способа получения градуировочной характеристики по образцам сравнения.

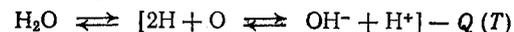
Обратимся теперь к специфике процесса излучения в пламенах. Если при рассмотрении поглощения, когда величина аналитического сигнала определяется концентрацией атомов на основном невозбужденном уровне (или, во всяком случае, на уровнях, очень близких к нему), можно полностью пренебречь неравно-

весными процессами, то в случае излучения это возможно не всегда. Однако по большей части гипотеза о существовании бальмановского равновесия в пламенах оправдывается. Тогда, комбинируя соотношения (1.29) и (2.11), получим:

$$I(x) = Bx \exp[-E/kT(x)] \quad (2.12)$$

где B — некоторая константа.

Вид функции, соответствующей формуле (2.12), может быть пояснен следующими соображениями качественного характера, если учесть падение температуры пламени при введении воды. Очевидно, что при увеличении объемной скорости введения раствора в пламя растет концентрация излучающих атомов, однако гораздо быстрее уменьшается экспоненциальный член в соотношении (2.12) вследствие падения температуры из-за расхода тепла на диссоциацию продуктов горения. Потери тепла на диссоциацию воды определяются реакцией



При температуре 3000 К величина $Q(T)$ составляет примерно ≈ 292 кДж, что вполне сравнимо с энергией, выделяющейся в ходе реакции горения (например, ≈ 530 кДж при горении водорода). Молекулы азота при температуре 3000 К практически не диссоциируют. «Конкуренция» двух сомножителей в соотношении (2.12), один из которых увеличивается с ростом температуры, а другой быстро уменьшается, приводит к тому, что кривые имеют резко выраженный максимум (рис. 2.7). Максимум выражен тем резче, чем выше энергия верхнего уровня линии. Как это видно из приведенного примера, максимум интенсивности достигается при относительно больших объемных скоростях расхода раствора, которые могут быть получены только с горелками «прямого действия». Поэтому применение этих горелок в эмиссионном варианте, как это было показано в работе [32] и ряде других, может дать значительный выигрыш в чувствительности.

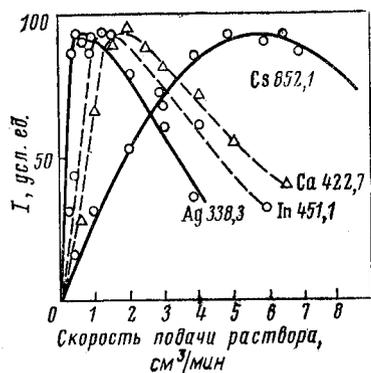


Рис. 2.7. Зависимость интенсивности атомных линий от объемной скорости вводимого в пламя раствора.

При измерении абсорбции, однако, аналитический сигнал пропорционален отношению объемных скоростей x , как это следует из (2.11). В этом случае горелки прямого действия не дают преимуществ в чувствительности и ока-

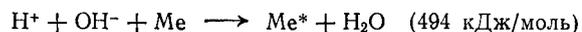
зывается выгоднее использовать более стабильные системы с конденсационными камерами.

Интенсивность излучения линий атомов, имеющих относительно низкие энергии верхних уровней, может быть сопоставимой с интенсивностью тех же линий «просвечивающего» источника. И хотя постоянная составляющая сигнала приемника излучения отсекается, уровень помех от собственного излучения пламени на частоте регистрации может оказаться настолько высоким, что эти помехи станут основным фактором, ограничивающим чувствительность анализа.

Обычно подобная ситуация возникает только при определении щелочных металлов, хотя в высокотемпературном пламени ацетилен — динитроксид достаточно интенсивными могут быть также и линии щелочноземельных и некоторых других элементов. Именно по этой причине при определении относительно малых количеств лития, натрия и калия метод ПЭС имеет неоспоримое преимущество перед методом атомной абсорбции (ПАС).

Как уже было указано в разд. 1.5, заселенность возбужденных уровней в пламенах в большинстве случаев может быть описана формулой Больцмана (1.6), и поэтому реализуется термический механизм излучения. Однако в ряде случаев имеет место и нетермическое излучение, вызываемое хемилюминесценцией.

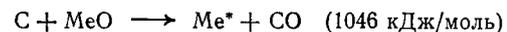
Вопрос о возникновении хемилюминесценции был подробно исследован Пэйдли и Сэгденом [38]. Так как при диагностике плазмы этот вопрос имеет довольно большое значение, мы остановимся на нем несколько более подробно. Авторы условно различают два типа хемилюминесценции: *A* и *B*. Тип *A* возникает при тройном взаимодействии в ходе реакций



или



Хемилюминесценция типа *B* возникает в ходе реакции



т. е. возможна только в пламенах, где горючим газом служит углеводород — ацетилен или пропан.

Энергия, выделяющаяся в ходе соответствующей реакции, достаточна для возбуждения свечения практически всех линий, наблюдающихся в спектрах пламен. Это подтверждается данными эксперимента. Так, еще Гейдон [25] сообщил об аномально ярком свечении многих линий спектра железа с энергиями верхних уровней порядка $1,3 \cdot 10^{-18}$ Дж и более. Вероятность тройных взаимодействий подобного типа по сравнению с термическим возбуждением, однако, быстро уменьшается с ростом температуры, и поэтому хемилюминесценция заметна только в относительно холодных пламенах (до температур ≈ 1800 К).

Так как возбуждение за счет хемилюминесценции происходит только в реакционной зоне, аномально яркое свечение линий наблюдается лишь непосредственно над внутренним конусом пламени (на расстоянии не более 10 мм). Выше яркость быстро снижается до нормальной, т. е. соответствующей термическому механизму возбуждения.

Используя для оценки температуры метод Орнштейна и другие методы, в которых важно выполнение соотношения (1.29), необходимо тщательно следить за отсутствием помех, связанных с возможностью возникновения нетермического возбуждения. При проведении атомно-абсорбционного анализа явление хемилюминесценции заметной роли не играет.

Помимо линий атомов в спектре испускания пламен наблюдаются интенсивные полосы молекул. Большой яркости достигают полосы радикалов, в особенности гидроксила OH в коротковолновых областях спектра, радикалов CN и C_2 в более длинноволновых областях, радикалов CN и NH в пламени динитроксида — ацетилен и ряда других. Они часто создают значительные помехи при эмиссионном анализе и могут быть причиной заметного неселективного поглощения, так как, согласно закону Кирхгофа (1.18), на этих же частотах поглощает плазма. С этим явлением приходится считаться при атомно-абсорбционном анализе. Так, при определении элементов, аналитические линии которых лежат в области короче 210 нм (например, селена, теллура), рекомендуется использовать диффузное аргонно-водородное пламя, которое мало поглощает в этой области спектра, хотя по всем другим параметрам заметно уступает обычно употребляемым в аналитической практике пламенам.

2.7. Электротермическая атомизация и ее применение для получения поглощающих сред

В последнее время способ электротермической атомизации получил весьма широкое распространение в атомно-абсорбционном анализе. Сама по себе идея применения электропечей для получения поглощающих сред отнюдь не нова. Еще в начале нынешнего столетия английские физики А. Кинг и Р. Кинг [49, 50] с успехом использовали миниатюрные трубчатые электропечи для изучения спектров абсорбции различных элементов. В одной из конструкций нагрев печи производился с помощью мощной электрической дуги. В другой печи трубку нагревали током, пропускаемым через ее стенки. Графитовая нагреваемая трубка печи была помещена в герметичный кожух, конструкция которого позволяла вести наблюдения в атмосфере различных газов или в вакууме. Печи аналогичных конструкций применяли и значительно позднее.

Устройство печи Кинга было положено в основу конструкций многих современных ЭТА и, в частности, получивших широкое распространение печей Массма-

на [51, 52]. На принципиальную возможность применения печи Кинга для аналитических целей впервые в 1955 г. указал Уолш, однако начало практического использования ЭТА в атомно-абсорбционном анализе было положено Львовым [4]. Электротермический анализатор Львова также представлял собою трубчатую печь; проба (в виде раствора или порошка) наносилась на торец графитового электрода, вводимого в трубку через отверстие в ее стенке в центре. Быстрое импульсное испарение пробы осуществлялось за счет подогрева электрода мощным дугowym разрядом, зажигаемым между внешним концом введенного в печь электрода и другим электродом, расположенным вне печи. Автор назвал свою конструкцию «кюветой», желая подчеркнуть, что в этом варианте ЭТА трубка играет только роль ячейки, локализирующей пары пробы в пространстве в радиальном направлении.

Позднее были разработаны многочисленные варианты ЭТА самых разнообразных конструкций, представлявших собою графитовые стержни, миниатюрные тигли, ленты и «лодочки» из тугоплавких металлов, нагреваемые током, и т. п. Все эти устройства и техника работы с ними подробно описаны в монографии Фуллера, посвященной атомно-абсорбционным методам анализа с помощью ЭТА [53], а также в оригинальных работах (см., например, [54, 55]).

Широкое применение ЭТА для практического анализа началось, однако, лишь после создания и массового промышленного изготовления этих устройств, т. е. примерно в начале 70-х гг. В подавляющем большинстве промышленные модели ЭТА представляют собою различные варианты печи Массмана. К этому типу принадлежат ЭТА, выпускавшиеся ранее и выпускаемые теперь фирмой Perkin — Elmer, так называемые графитовые атомизаторы моделей HGA-72, HGA-74, HGA-76, а также ЭТА фирмы Instrumentation Laboratory.

Фирма Varian, ранее поставлявшая ЭТА в виде миниатюрного тигля, зажато между двумя графитовыми стержнями и нагреваемого пропускаемым через его стенки током (модель CRA-63), в своей последней разработке также отказалась от этой

конструкции, заменив тигель миниатюрной печью Массмана (модель CRA-90), однако сохранив прежний вариант подогрева.

Все упомянутые типы конструкций ЭТА рассчитаны на использование идентичной техники анализа, позволяющей получать относительно высокую воспроизводимую измерений и оперировать с малыми количествами анализируемого вещества, небольшие порции которого (обычно порядка 10—100 мкл) отбирают специальной пипеткой-дозатором и вводят в трубку через отверстие в середине ее боковой стенки.

Дальнейший ход аналитического процесса схематически можно представить следующим образом. Нагрев печи производят поэтапно. На первой стадии печь нагревают до 100 °С или немного выше, чтобы высушить раствор и удалить кристаллизационную воду, затем (вторая стадия) повышают температуру настолько, чтобы по возможности разрушить находившиеся в растворе соли определяемых элементов, например нитраты или соли органических кислот, и получить оксиды металлов (или же хлориды). Наконец, на третьей стадии повышают по возможности быстрее (чтобы пик аналитического сигнала был больше) температуру до значений, при которых происходит восстановление оксидов или их термическая диссоциация и в объеме печи появляются свободные атомы определяемых элементов. Далее удаляют из ЭТА остатки пробы, нагревая реактор до максимально возможной температуры (четвертая стадия). Затем цикл повторяют уже для следующей пробы. Предварительное высушивание пробы и отгонка фракций с относительно низкими температурами кипения приводят к значительному повышению концентрации определенных элементов и поэтому позволяют снизить пределы их обнаружения.

Как показал опыт работы с ЭТА, для достижения приемлемой воспроизводимости необходимо надежно воспроизводить температурно-временной режим работы. В промышленных конструкциях ЭТА для этой цели имеется специальный блок управления, производящий нагрев печи по заранее заданной программе, в зависимости от методических требований. Можно менять в широких пределах как температуру, так

и время нагрева на каждой стадии. Режим строго воспроизводится в каждом последующем цикле. Контроль температуры в современных моделях ЭТА осуществляется с помощью оптического пирометра. Конструкция ЭТА предусматривает возможность быстрой смены нагреваемых элементов (графитовых трубок), которые крепятся в массивных, охлаждаемых проточной водой держателях. При этом обеспечивается надежный контакт и постоянство электрического сопротивления в месте контакта как в ходе работы, так и при смене элементов.

Для ускорения выноса паров, образующихся при пиролизе вещества пробы, а также и для предотвращения преждевременного разрушения трубок при нагреве через них и вокруг внешних стенок пропускают инертный газ (аргон или азот). Однако в блоке управления предусмотрена возможность автоматического отключения потока газа на стадии атомизации (режим «газ-стоп»). При этом увеличивается концентрация свободных атомов определяемого элемента в объеме печи (вследствие замедления их уноса) и возрастает высота пика аналитического сигнала. Все эти технические усовершенствования позволили существенно снизить пределы обнаружения и погрешность определений, которая при использовании современных моделей ЭТА характеризуется средним стандартным отклонением порядка 0,04—0,05, а иногда и менее.

Очевидно, что описанная выше схема анализа с помощью ЭТА является весьма приближенной и нуждается в детализации. Не вызывает особых сомнений, что условия в печи ЭТА (в газовой фазе) близки к локальному термодинамическому равновесию, так как трубчатая печь по своей конструкции весьма напоминает модель черного тела. Поэтому при описании явлений поглощения в ЭТА допустимо использовать развитую в главе I теорию поглощения. Однако, как показали результаты проведенных за последние годы многочисленных работ, процессы, протекающие при нагревании пробы на поверхности графита, могут заметно отклоняться от состояния химического равновесия. На первый взгляд эти процессы представляются схожими с любыми другими, протекающими при восстановлении соединений металлов углеродом при

высокой температуре, которые в большинстве уже достаточно хорошо изучены. Невольно, прежде всего, напрашивается аналогия с процессами при испарении проб из кратера графитового электрода электрической дуги, детально изученных в ставших классическими работах А. К. Русанова (см. [56]). Однако уже первые исследования, предпринятые с целью изучения закономерностей формирования аналитического сигнала при работе с ЭТА, показали ошибочность подобной точки зрения. Основная причина существенных различий этих процессов заключается, по-видимому, в следующем. Кратер графитового электрода с хорошей степенью приближения можно подобрать миниатюрной металлургической печи. Нагревание пробы в кратере происходит постепенно и приводит к расплавлению ее компонентов, образованию однородного расплава и одновременному восстановлению оксидов металлов, для которых при данной температуре реакция восстановления термодинамически благоприятна. Дальнейшее поступление вещества в дугу происходит в условиях, близких к равновесным, т. е. в соответствии с температурами кипения металлов и других компонентов (фракционированное испарение). Очевидно, что аналогичная картина наблюдалась в более ранних опытах с печами Кинга, так как в эти печи помещали относительно большие количества вещества.

При работе с ЭТА эта схема, однако, не может быть использована, так как помещаемые в нагреватель количества вещества составляют несколько миллиграммов, а иногда и доли миллиграмма (считая на сухой остаток после испарения воды). На поверхности графитовой трубки образуется, таким образом, тонкая пленка вещества, толщина которой составляет всего несколько мкм, а возможно, и доли мкм. Эти особенности принципиально изменяют механизм испарения вещества в ЭТА, поскольку при нагревании пробы не успевает установиться равновесное состояние, так что уже нельзя пренебречь кинетикой происходящих процессов, в том числе и химических реакций. Поэтому ранее применявшиеся квазиравновесные модели оказываются непригодными и приходится

прибегать к приближениям иного рода, в которых в той или иной степени учитываются кинетические факторы.

2.8. Механизм перехода вещества пробы в газовую фазу и атомизации в ЭТА

За последнее время появилось большое число публикаций, посвященных этому вопросу, в частности упомянутая монография Фуллера [53], в которой освещены результаты большинства работ, опубликованных до 1976 г.; работа Чакарбанти с сотр. [57], где также имеется обширный библиографический материал, и многие другие.

Во всех оригинальных работах авторы при постановке исследований и обсуждении результатов используют упрощенные модели. Как правило, рассматриваются процессы, происходящие при испарении чистых солей различных элементов, т. е. задача значительно более простая, чем в реальной ситуации, когда проба обычно представляет собою смесь соединений. Это практически исключает возможность использования полученных результатов для точного количественного расчета закономерностей, определяющих ход процесса испарения и формирования аналитического сигнала в реальных случаях. Тем не менее информация, полученная даже при изучении упрощенных моделей, оказывается весьма полезной при разработке практических методов анализа. Здесь мы в основном коснемся результатов работ, посвященных изучению процессов, происходящих в графитовых ЭТА типа печей Массмана.

Если даже не принимать во внимание особенности механизма атомизации и процесса выноса свободных атомов из трубки ЭТА, можно написать формальное соотношение, описывающее скорость изменения концентрации свободных атомов в поглощающем слое:

$$dN/dt = n_1(t) - n_2(t) \quad (2.13)$$

где $n_1(t)$ и $n_2(t)$ — число атомов, поступающих в систему за единицу времени и покидающих ее, соответственно (в момент t).

Считая, что атомное поглощение $A(t)$ пропорционально концентрации атомов $N(t)$, можно определить

форму аналитического сигнала, интегрируя дифференциальное уравнение (2.13). При этом постоянная интегрирования (при условии, что все соединения определенного элемента атомизуются) может быть определена из очевидных условий нормировки:

$$\int_{t_0}^{t_1} [n_1(t) - n_2(t)] dt = N_0 \quad (2.14)$$

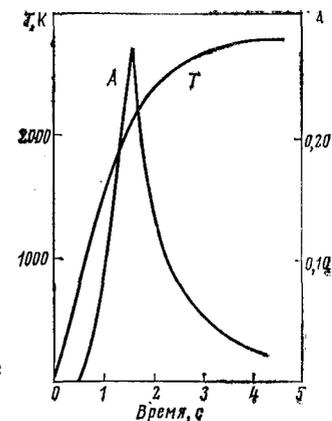
где N_0 — общее число атомов элемента, внесенное в реактор; t_0 и t_1 — момент времени, соответствующий появлению свободных атомов элемента в поглощающем слое и окончанию выноса атомов из реактора.

Сравнивая наблюдаемую экспериментальную форму аналитического сигнала $A(t)$ с результатами расчета, можно проверить корректность предложенной модели процесса. Так как экспериментально определяют не величину $N(t)$, а пропорциональное ей значение $A(t)$, то при оценке моментов времени t_0 и t_1 необходимо, строго говоря, внести поправку на пределы обнаружения. Следует также иметь в виду, что условие (2.14) выполняется не всегда, так как атомизация в некоторых случаях может пройти не до конца, в результате чего часть введенного в реактор вещества будет унесена в виде молекул.

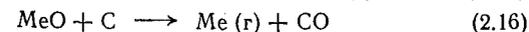
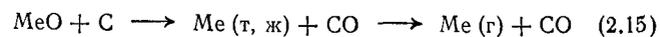
Эксперимент показывает, что, как и следовало ожидать, функция $A(t)$ имеет вид пика с довольно резко выраженным максимумом. Типичный вид записи аналитического сигнала и температуры показан на рис. 2.8. Как видно из рисунка, за время формирования аналитического сигнала температура обычно меняется довольно значительно. Поэтому в общем случае расчет вида функции $N(t)$, как это подробнее будет показано дальше, довольно труден.

Если в результате предварительного нагрева происходит пиролиз введенных в реактор соединений с образованием оксидов металлов (случай, который часто встречается при проведении практического анализа), то дальнейшие процессы, приводящие к появлению свободных атомов металлов в газовой фазе, определяются в конечном итоге химическими свойствами элементов. Некоторые металлы сначала восстанавливаются углеродом из оксидов, переходя в

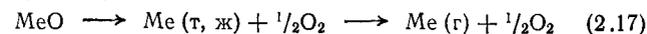
Рис. 2.8. Аналитический сигнал (атомное поглощение A) и температура стенок ЭТА (T) как функции времени.



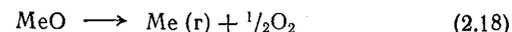
жидкое или твердое состояние, а затем испаряются с поверхности графита и поступают в газовую фазу. В ходе реакции восстановления возможно также и непосредственное испарение металла, минуя промежуточный переход в твердое или жидкое состояние. Эти процессы могут быть описаны следующими схемами:*



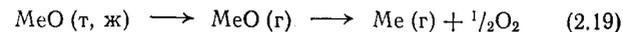
Возможна также и термическая диссоциация оксида на поверхности печи (с переходом металла в газовую фазу из твердого или жидкого состояния, либо минуя его):



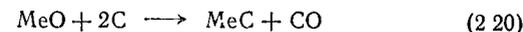
или



Иногда происходит непосредственное испарение оксида и его термическая диссоциация в газообразном состоянии:



Некоторые металлы могут образовывать стойкие, испаряющиеся только при очень высокой температуре карбиды (например, вольфрам и молибден). В этом случае возможна реакция



Как известно, та или иная реакция термодинамически возможна, если изменение изобарно-изотерми-

* В уравнениях (2.15)–(2.21) для простоты рассматривается случай, когда металл образует монооксид.

ческого потенциала $G = H - TS$ в ходе реакции удовлетворяет условию

$$\Delta G \leq 0 \quad (2.21)$$

Однако выполнение этого условия еще не означает, что в неравновесных условиях эта реакция действительно осуществится. Допустим, например, что при температуре, соответствующей условию $\Delta G \leq 0$, возможна также и термическая диссоциация. Тогда реализация того или иного механизма атомизации будет зависеть от кинетических факторов, т. е. от скоростей соответствующих реакций. А так как константы, определяющие скорость реакции, в свою очередь, зависят от температуры, и при том по большей части не известны, расчет хода процесса атомизации в условиях быстро меняющейся температуры оказывается весьма сложной задачей. Для ее решения, во избежание возникновения труднопреодолимых осложнений при интегрировании уравнения (2.13), приходится вводить какие-либо упрощающие предположения.

Возможно несколько подходов к решению этого вопроса. Один из них, условно называемый «термодинамическим», основан на принятии гипотезы о наличии квазиравновесного состояния хотя бы в самом начале процесса атомизации, когда еще не все вещество пробы перешло в газовую фазу (в частности, в момент, соответствующий появлению сигнала).

Фиксируя с помощью малоинерционных приборов синхронно температуру поверхности печи и величину сигнала $A(t)$ как функции времени, можно определить так называемую «температуру появления», соответствующую моменту начала отсчета (т. е. моменту появления сигнала). Это, в принципе, дает возможность судить о механизме процесса атомизации, руководствуясь соображениями, основанными на законах термодинамики. Такой подход допускает использование необходимых для расчетов термодинамических констант, которая значительно обширнее информации о характеристиках кинетических процессов. Однако, как совершенно справедливо отмечают сторонники другого, так называемого «кинетического» подхода, при этом нельзя в принципе рассчитать форму сигнала.

Фуллер [58] показал, что в изотермических усло-

виях можно, используя гипотезу о кинетическом механизме атомизации, получить хорошее приближение к экспериментальным результатам. В качестве объекта исследования была выбрана медь. В атомизатор типа HGA-70 фирмы Perkin—Elementer вводили слабоокислый водный раствор нитрата меди(I), который после высушивания при нагревании переходит в оксидную форму. На примере этой работы удобно обсудить особенности кинетического подхода к рассмотрению механизма атомизации. Пусть $M(t)$ — количество металла, оставшееся в первоначальном состоянии в момент t , а $M_a(t)$ — количество металла, перешедшее в атомное состояние. Считая, как это было сделано в работе [58], распад оксида реакцией первого порядка, можно принять, что за время dt распадается количество оксида, содержащее dM металла:

$$-dM = k_1 M(t) dt \quad (2.22)$$

так как это количество пропорционально количеству еще нераспавшегося оксида. Константа k_1 в соотношении (2.22) есть константа скорости реакции. (Это соотношение идентично известному закону радиоактивного распада).

Решение дифференциального уравнения (2.22), если обозначить через M_0 количество первоначально введенного в реактор металла, дает:

$$M(t) = M_0 \exp(-k_1 t) \quad (2.23)$$

Следовательно, количество металла, перешедшего в атомное состояние за время t , составит

$$M_a(t) = M_0 [1 - \exp(-k_1 t)]$$

Дифференцируя это выражение, получим значение скорости образования свободных атомов:

$$dM_a/dt = M_0 k_1 \exp(-k_1 t) \quad (2.24)$$

Необходимо, однако, помнить, что все эти выкладки сохраняют силу только если k_1 есть постоянная, т. е. только в изотермических условиях. Тогда можно воспользоваться найденным значением скорости образования свободных атомов для решения уравнения (2.13). Необходимо, однако, предварительно обосновать вид второго члена в правой части этого уравнения

(скорости уноса атомов). В работе [58] было принято, что атомы уносятся потоком протекающего через ЭТА газа, а также за счет диффузии, а скорость выноса постоянна и пропорциональна количеству находящегося в объеме реактора вещества и некоторой константе k_2 .

Тогда уравнение (2.13) принимает вид

$$dM_a/dt = k_1 M_0 \exp(-k_1 t) - k_2 M_a \quad (2.25)$$

Интегрирование уравнения (2.25) дает:

$$M_a = \frac{k_1}{k_2 - k_1} M_0 [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (2.26)$$

Результаты эксперимента полностью подтвердили основные исходные предположения, положенные в основу приведенных расчетов. Автором была исследована зависимость атомного поглощения от времени для пяти различных режимов нагрева, с конечными заданными температурами от 1720 до 2220 К. Синхронно с помощью оптического пирометра были получены кривые зависимости температуры от времени. Примеры полученных графиков представлены на рис. 2.9. Как видно из рисунка, изотермический режим не успевает установиться к моменту появления аналитического сигнала; однако максимума сигнал достигает уже при постоянной температуре.

Используя для получения необходимой информации только участок графика, относящийся к изотермическому режиму (участок $b-d$), оказывается возможным проверить правильность предложенной гипотезы. Расчеты с использованием полученных графиков показывают, что на ниспадающем участке кри-

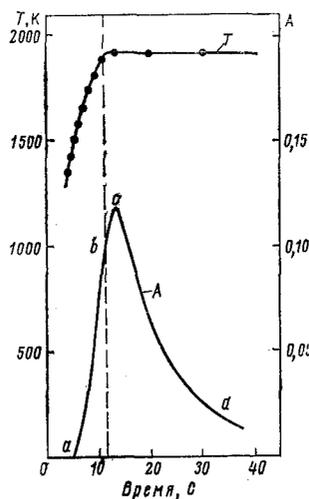


Рис. 2.9. Зависимость атомного поглощения (A) и температуры стенок ЭТА (T) от времени в опытах Фуллера [58].

вой $A(t)$ зависимость $\log A - t$ линейна, т. е. на этом участке кривая $A(t)$ может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией. Это типично для реакций первого порядка. Возможность такой аппроксимации не противоречит формуле (2.26), так как константа k_1 значительно меньше константы k_2 и потому значением $\exp(-k_2 t)$ при больших t можно пренебречь.

Оценивая значения k_1 по угловому коэффициенту графиков $\log A(t)$, полученных для различных температур, и вычисляя значения k_2 методом последовательных приближений, автор нашел постоянную p в уравнении

$$A(t) = p M_a(t) \quad (2.27)$$

Как показали данные опыты, график $\log k_1 - 1/T$ линейен, и поэтому зависимость $k_1(T)$ можно представить уравнением

$$k_1 = B \exp(-E_A/kT) \quad (2.28)$$

где B — некоторая постоянная, E_A — энергия активации реакции, приводящей к появлению свободных атомов меди.

Это соотношение (уравнение Аррениуса) типично для реакций первого порядка. Значение B и E_A были определены из экспериментально найденной зависимости (2.28). В работе было показано, что графики, построенные по уравнению (2.26) с использованием значений констант k_1 , k_2 и p , совпадают с полученными экспериментально в пределах погрешности опыта, кроме области, в которой температура еще не достигла постоянных значений (т. е. участка $a-b$ на рис. 2.9). Как и следовало ожидать, вид графиков не зависел от количества вводимой в ЭТА меди (в пределах $2 \cdot 10^{-9} - 20 \cdot 10^{-9}$ г), а пик аналитического сигнала увеличивался по мере возрастания максимальной температуры.

При обсуждении результатов эксперимента было высказано предположение, что в выбранных условиях образование свободных атомов меди может происходить как по схеме (2.15), так и по схеме (2.17). Для решения этого вопроса эксперимент был повторен с ЭТА, внутренняя поверхность которого была покрыта танталовой фольгой. Как оказалось, в этих условиях

форма аналитического сигнала меняется весьма существенно. Поэтому более вероятной представляется атомизация по восстановительной схеме (2.15), так как в противном случае замена углерода танталом не должна была бы заметно повлиять на форму сигнала. Так как ход реакции восстановления является определяющим фактором, то, как считает автор, это реакция протекает значительно медленнее испарения восстановленной меди с поверхности реактора. Как видно из результатов работы, гипотеза о кинетическом механизме атомизации дает возможность при соблюдении ряда условий, и прежде всего постоянства температуры, вполне удовлетворительно истолковать результаты эксперимента и предсказать форму аналитического сигнала. Следует добавить, что в интервале температур, соответствующих условиям опыта, значения изобарно-изотермического потенциала удовлетворяют неравенству (2.21), т. е. механизм атомизации по восстановительной схеме (2.15) термодинамически благоприятен.

С другой стороны, нельзя не отметить, что использование этой гипотезы при разработке приемов практического анализа довольно ограничено. Действительно, даже в рассмотренном простейшем примере — атомизации оксида, когда заведомо исключена возможность образования каких-либо других соединений (т. е. состав пробы не влияет на ход процессов в ЭТА) понадобилось приводить эксперимент в условиях, весьма далеких от оптимальных для практического анализа. В последнем случае, например, для достижения максимальной чувствительности определений желательнее на стадии атомизации как можно быстрее повышать температуру и доводить ее до наиболее высоких значений (порядка 3000 К). Однако при таком ходе процесса нельзя обеспечить постоянство температуры, и поэтому принятая модель кинетического механизма реакции оказывается непригодной. Тем не менее несомненно, что полученная в работе [58] информация весьма полезна для понимания механизма происходящих в ЭТА процессов.

Часто весьма плодотворными оказываются работы, основанные на использовании термодинамических моделей, а также моделей, в которых в той или иной

степени учитываются и кинетические факторы. Такая комбинированная модель была, в частности, использована в упомянутой работе [57], результаты которой интересны прежде всего обилием информативного экспериментального материала. Авторы исходили из предположения о наличии в ЭТА квазиравновесного состояния между твердой и газообразной фазами при испарении восстановленного металла с поверхности реактора или между продуктами распада при диссоциации оксида в газовой фазе в начальные моменты времени ($\approx 0,2—0,3$ с). В таком случае можно считать, что скорость образования свободных атомов $dM/dt = 0$. Все дальнейшие расчеты основаны на выполнении этого условия и, кроме того, условия равенства температур поверхности и газовой фазы. При выполнении этих условий, согласно произведенным расчетам, можно определить энергию активации реакции (процесса) атомизации по угловому коэффициенту графика зависимости $\log A(T) - 1/T$, как и в случае принятия кинетической модели. Предложенная модель процесса атомизации была проверена на обширном экспериментальном материале.

Следует отметить, что полученные в этой работе экспериментальные результаты представляют собой также и совершенно самостоятельный интерес, вне зависимости от степени приближения к предложенной модели, и могут быть с большой пользой применены при методических разработках. Опыты проводились на атомизаторе фирмы Perkin — Elmer, модель HGA-74, в стандартных условиях: температура первой стадии — 100 °С, второй — 300 °С и третьей — 2700 °С. Температура контролировалась оптическим пирометром. Запись аналитического сигнала и температуры (на третьей стадии) производилась с помощью осциллографа. Температуру газовой фазы определяли по методам Львова [27] и Броунера и Вайнфорднера [59]. Было установлено, что температура газовой фазы совпадает с температурой подложки только в течение первых 200—300 мс после появления сигнала абсорбции, и поэтому для расчетов использовали только начальный участок графика функции $A(T)$, соответствующий этому промежутку времени.

Таблица 2.4 Характеристики процесса атомизации соединений различных элементов в ЭТА

Элемент и среда (растворитель)	Температура появления, К	Энергия активации E_A , кДж/моль	ΔG реакции восстановления, кДж/моль
Pb/HCl } Pb/HNO ₃ }	1040	193/117	-92 (1050)
Cu/HCl } Cu/HNO ₃ }	1270	322/184	-184 (1300)
Co/HCl } Co/HNO ₃ }	1430	406/184	-100 (1400)
Sn/HCl } Sn/NaOH }	1560	310/197	-289 (1600)
Ni/HCl } Ni/HNO ₃ }	1590	415/209	-155 (1600)
Mo/NH ₄ OH	2100	691	-645 (2100)
V/NaOH	2200	641/486	-109 (2200)
Fe/HNO ₃	1500	406	-67 (1500)
Cr/HNO ₃ } Cr/HCl }	1660	415	-50 (1700)
Mn/HCl } Mn/HNO ₃ }	1510	377	180 (1500)
Cd/HNO ₃	720	722	13 (700)
Zn/HNO ₃	1140	722	25 (1100)
Mn/HCl } Mn/HNO ₃ }	1450	385	29 (1500)
Ca/HCl } Ca/HNO ₃ }	1850	377	147 (1900)
Al/HCl } Al/HNO ₃ }	2080	980/477	67 (2100)
Cd/HCl	670	209	13 (700)
Zn/HCl	940	201	25 (1100)
Fe/HCl	1400	360	-67 (1500)

Примечания. 1. Под средой подразумевается водный раствор реагента, указанного в графе 1 через косую черту. 2. В графе 3 через косую черту приведены значения E_A в случаях, когда графики $E_A(T)$ состоят из двух отрезков прямых. 3. В графе 4 в скобках указаны взятые из [62] температуры, ближайшие к температуре появления, для которых в этой работе приведены значения ΔG .

Таким образом, предсказать форму аналитического сигнала, как и следовало ожидать, при использовании принятой в этой работе модели оказалось невозможным. Однако удалось определить весьма важные для практики параметры, и прежде всего так называемую «температуру появления» T_A , т. е. температуру, соответствующую моменту появления сигнала абсорбции (точнее, моменту, когда величина сигнала $A = 2s_A$), и энергию активации. Были проведены опыты с хлоридами и нитратами свинца, меди, кобальта, никеля, железа, хрома, кальция, магния, кадмия, цинка, марганца, алюминия и хлоридом олова в виде растворов в 5%-ных хлористоводородной и азотной кислотах, соответственно, а также растворами молибдата аммония и ванадия и олова в NaOH, и амальгамами свинца и меди. Во всех случаях определяли температуру появления, а также энергию активации. Полученные данные представлены в табл. 2.4. Кроме того, в ней приведены значения ΔG реакции восстановления металла для температур, ближайших к температуре появления.

Результаты эксперимента позволяют сделать следующие основные заключения. Часто процесс атомизации протекает одинаково при введении элемента в виде различных соединений. Это дает основание предположить, что в подобных случаях вводимые в реактор соединения переходят при нагревании в оксиды. Только относительно стойкие, но легко летучие хлориды цинка, кадмия и железа поступают в газовую фазу, не разлагаясь.

Существуют три основные схемы, по которым протекает атомизация: восстановление углеродом из оксида на поверхности реактора; термическая диссоциация оксида в газовой фазе; термическая диссоциация хлорида в газовой фазе.

Восстановление, как это уже говорилось, возможно только в том случае, если при температуре появления выполняется условие (2.21). Энергия активации E_A в этом случае должна соответствовать либо скрытой теплоте парообразования (если температура появления выше температуры плавления металла), либо энергии сублимации (если металл переходит в газовую фазу, минуя жидкое состояние).

Как известно из литературы (см., например, [60, 61]) некоторые металлы могут при относительно низких температурах существовать в газовой фазе в виде димеров типа $Me-Me$. К числу металлов, образующих димеры, относятся свинец, медь, кобальт, олово, никель. Графики зависимости $E_A - 1/T$ для этих элементов состоят из двух отрезков прямых, из которых отрезок, относящийся к области более высоких температур, имеет меньшую крутизну. В рассматриваемой работе это интерпретируется следующим образом. В начальные моменты существует равновесие типа $2Me \rightleftharpoons Me_2$. Образующийся димер, однако, сразу же диссоциирует по схеме $Me_2 \rightarrow 2Me$. Угловой коэффициент графика на первом отрезке поэтому соответствует теплоте испарения. Когда же происходит почти полное испарение металла с поверхности, наклон графика определяет энергию диссоциации димера. Как видно из данных табл. 2.3, наблюдается хорошее совпадение соответствующих значений E_A , найденных описанным способом, со взятыми из справочников [62], что подтверждает предложенную гипотезу. То же можно сказать и об элементах, не образующих димеры, для которых значение E_A одинаково во всем диапазоне температур.

Полученные данные подтверждают, что все элементы, для которых реакция восстановления термодинамически благоприятна при температуре появления, атомизируются по восстановительной схеме. В противном случае атомизация происходит при термической диссоциации оксида или хлорида элемента в газовой фазе, а значение E_A соответствует энергии связи диссоциирующего соединения. И в этом случае наблюдается хорошее соответствие полученных в цитируемой работе значений с известными из литературных источников.

Интересно отметить, что температуры появления, как правило, значительно ниже температур кипения соответствующих элементов, причем даже и в тех случаях, когда атомизация протекает по восстановительной схеме, т. е. при образовании на одной из стадий свободного металла. Наблюдается корреляция между энергией активации и температурой появления, однако только качественного характера.

Оценивая возможность использования результатов экспериментов для практического анализа, следует прежде всего отметить, что полученная информация существенно облегчает решение многих аналитических задач. Часто оказывается возможным заранее оценить максимальную температуру, при которой на стадии предварительного нагрева не произойдет потеря определяемого элемента, наметить оптимальную схему разложения пробы и т. д. Однако, для количественных расчетов имеющихся в настоящее время сведений, очевидно, все же недостаточно. По-видимому, говорить о создании какой-либо законченной теории происходящих в ЭТА процессов пока еще преждевременно. Оба подхода к решению этой проблемы, т. е. «кинетический» и «термодинамический», могут быть плодотворными, хотя количественные расчеты, как это видно из приведенных примеров, допустимо применять только в сравнительно простых ситуациях. Поэтому при разработке конкретных методик анализа с помощью ЭТА обычно не удается обойтись без проведения специальных исследований.

3.1. Вводные замечания

При использовании пламени как источника света (метод ПЭС) и как поглощающего слоя (метод ПАС) техника анализа по существу одна и та же. Не удивительно поэтому, что применяемые на первых порах развития атомно-абсорбционного анализа приборы конструктивно мало отличались от эмиссионных спектрофотометров. Эти простые по своему устройству приборы можно было смонтировать в лаборатории, используя подходящий по дисперсии монохроматор и другие необходимые узлы и детали. Однако быстрое расширение области применения атомно-абсорбционного анализа, возросшие требования к воспроизводимости и производительности аналитических операций, стремление максимально снизить пределы обнаружения стимулировали поиски новых конструктивных решений, способных удовлетворить этим требованиям.

Лучшими приборостроительными фирмами в отношении коротких сроков были разработаны многочисленные модели спектрофотометров и необходимой вспомогательной аппаратуры. Благодаря этому, в свою очередь, оказалось возможным практически реализовать результаты новейших научно-исследовательских разработок в области атомно-абсорбционной спектроскопии, например методов анализа, основанных на применении электротермических атомизаторов, и многих других эффективных приемов.

К настоящему времени накоплен весьма обширный материал по эксплуатации различных марок приборов и намечены пути оптимального решения основных конструкционных проблем. Разработано несколько основных принципиальных схем атомно-абсорбционных спектрофотометров, предназначенных для решения различных по сложности аналитических

задач. Это дает возможность, несмотря на большое разнообразие вариантов устройства, классифицировать эти приборы, хотя и несколько условно. Современный спектрофотометр — это, по существу, целая аналитическая установка, состоящая из отдельных блоков и приборов — монохроматора с конденсорной оптической системой и регистрирующим устройством; потенциометра; ЭТА; блока питания ЭТА; цифровпечатника и т. д.

По желанию экспериментатора, в зависимости от характера аналитической задачи, возможно монтировать различные варианты аналитических установок, используя ту или иную комбинацию отдельных приборов и блоков. Многие приборы, аппараты и вспомогательные приспособления, входящие в комплект установки, например компрессоры, потенциометры, цифровпечатники, микро-ЭВМ и т. п., являются общеупотребительными, и описание их легко можно найти в специальной литературе. Здесь мы подробно опишем только аппаратуру, предназначенную непосредственно для атомно-абсорбционного анализа. Общее же устройство современных спектрофотометров представляется полезным рассмотреть на примере некоторых наиболее удачных моделей, в том числе и отечественного производства.

3.2. Принципы устройства и классификация спектрофотометров для атомно-абсорбционного анализа

Подавляющее большинство используемых для аналитических целей спектрофотометров предназначены для работы по методу Уолша. Первичный сигнал, который измеряет прибор — это интенсивность аналитической линии, излучаемой вспомогательным источником света и выделяемой оптической системой монохроматора (или фильтрового фотометра). В этом отношении атомно-абсорбционный спектрофотометр ничем не отличается от любого спектрального прибора с фотоэлектрической регистрацией сигнала. Однако при измерении поглощения имеется принципиальная возможность существенно снизить погрешность измерений, возникающую из-за нестабильности источника

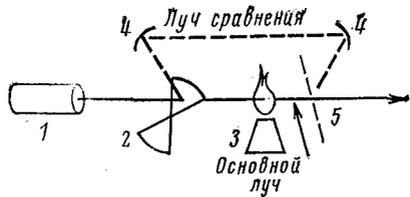


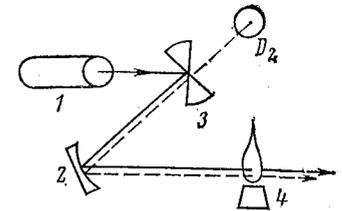
Рис. 3.1. Принципиальная схема одноканального атомно-абсорбционного спектрофотометра (однолучевого и двухлучевого).

света, если использовать так называемую двухлучевую схему спектрофотометра, представленную на рис. 3.1. Там же показана для сравнения и схема простейшего однолучевого прибора, на рассмотрении которой мы вначале и остановимся. (В однолучевом приборе не используется луч сравнения, показанный на рис. 3.1 пунктиром.)

Свет от источника 1 модулируется обтюратором 2, проходит через поглощающий слой 3 и далее направляется на входную щель монохроматора (зеркала 4—4 и светоделитель 5 в однолучевой схеме не используются). Приемником излучения обычно служит фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). Сигнал ФЭУ регистрируется селективным регистрирующим устройством, настроенным на частоту модуляции. Таким образом постоянная составляющая сигнала от немодулированного излучения пламени отсекается. Это снижает уровень помех от пламени, которые в некоторых случаях могут довольно значительно уменьшить точность измерений.

Основной недостаток рассмотренной однолучевой схемы состоит в том, что интенсивность падающего на поглощающий слой светового потока и потока, проходящего через слой, измеряется поочередно, иногда с довольно большим интервалом времени. Поэтому нестабильность излучения источника света регистрируется прибором и вносит свою долю в погрешность измерений. В двухлучевой схеме в качестве обтюратора используют секторное зеркало 2, которое при вращении попеременно пропускает свет либо через пламя (как и в однолучевой схеме), либо, минуя пламя, направляет его с помощью двух зеркальных объективов 4 и светоделителя 5 на щель монохроматора.

Рис. 3.2. Принципиальная схема корректора неселективного поглощения.



(Ход луча сравнения показан на рис. 3.1 пунктиром.) Таким образом, на фотокатод ФЭУ попеременно попадает с частотой модуляции пучок света либо интенсивности I_0 (падающий на поглощающий слой), либо I (прошедший через слой).

При равенстве интенсивностей обоих пучков на выходе селективного усилителя (настроенного на частоту модуляции) сигнал не появляется. Если же в поглощающий слой вводят определяемый элемент и происходит поэтому ослабление пучка света, проходящего через слой, на выходе усилителя появляется сигнал разбаланса. Очевидно, что при случайных колебаниях интенсивности аналитической линии, излучаемой источником, разбаланса не возникает (во всяком случае, если колебания яркости источника не совпадают с частотой модуляции, что весьма маловероятно). Благодаря этому двухлучевые схемы позволяют получить более высокую воспроизводимость, чем однолучевые.

В большинстве современных приборов установлены усилительно-регистрирующие устройства, преобразующие поступающий от ФЭУ входной сигнал таким образом, что на выходе сигнал соответствует величине атомного поглощения. Это весьма удобно для работы, так как не требуются дополнительные расчеты.

Для устранения, в случае необходимости, влияния неселективного поглощения в приборе дополнительно (как это показано на рис. 3.2) устанавливается, кроме ЛПК (1), газосветная дейтериевая лампа D_2 , которая дает в ультрафиолетовой области интенсивное излучение со сплошным спектром. С помощью зеркального объектива 2 свет лампы направляется на секторное вращающееся зеркало 3 и далее через поглощающий слой 4. Таким образом в рассматриваемой схеме фотокатод ФЭУ попеременно освещается светом основного источника и дейтериевой лампы.

При наличии в поглощающем слое неселективного поглощения происходит одинаковое ослабление обоих световых потоков, и поэтому прибор его не регистрирует. Однако при введении в поглощающий слой определяемого элемента возникает поглощение на длине волны аналитической линии, вследствие чего ее интенсивность уменьшается. Но так как спектральная ширина щели намного больше ширины линии, на интенсивность света дейтериевой лампы это практически не влияет. Таким образом, возникающий сигнал разбаланса соответствует реальному содержанию определяемого элемента в пробе, а дополнительное поглощение неселективного характера компенсируется. Следует учесть, что в описанном случае прибор работает фактически как однолучевой, а погрешность определяется не только флуктуациями светового потока основного источника, но также и потока дейтериевой лампы. Однако в последних моделях спектрофотометров используют схемы, позволяющие компенсировать флуктуации обоих источников света (см. разд. 3.7).

Большинство выпускаемых промышленностью приборов построено по описанным выше одно- или двухлучевым схемам. Стремление к дальнейшему повышению воспроизводимости стимулировало разработку двухканальных приборов, которые позволяют компенсировать нестабильность не только источника света, но и поглощающего слоя, используя метод «внутреннего стандарта» (как это делается в эмиссионном спектральном анализе). Для реализации этого приема в двухканальных приборах выделяют линию как определяемого элемента, так и элемента, служащего внутренним стандартом. Двухканальные приборы, однако, довольно сложны и дороги. Они использовались, в основном, для научных исследований и до последнего времени массового распространения не получили, хотя в ограниченном количестве и выпускаются некоторыми фирмами, например, японской фирмой Shimadzu и Instrumentation Laboratory. Весьма ограничен также и выпуск многоканальных приборов, хотя все же несколько моделей разработано. С нашей точки зрения применение приборов этого типа для практического анализа крайне ограничено по причинам

принципиального характера (см. подробно об этом в разд. 1.7).

Вопрос о классификации приборов, а также сведения о состоянии приборостроения в области атомной спектроскопии более подробно освещен, например, в обзоре Айдарова [63]. Предложенная автором обзора классификация, согласно которой все спектрофотометры делят на простые (фильтровые, основанные на использовании резонансной монохроматизации и т. п.), средней сложности (одноканальные одно- и двухлучевые) и сложные (многоканальные), представляется целесообразной.

В дальнейшем мы ограничимся подробным описанием только наиболее распространенных в аналитической практике одноканальных приборов. Эти спектрофотометры обычно конструируются по блочному принципу, что позволяет при использовании одного базового прибора собирать различные варианты установок.

Вследствие разнообразия моделей спектрофотометров представить их устройство в виде единой блок-схемы затруднительно. Более рационально рассмотреть общую компоновку спектрофотометра на конкретных примерах.

Базовым прибором спектрофотометра обычно служит монохроматор. В одном блоке с монохроматором монтируют конденсорные (осветительные) оптические системы и приспособления для модуляции света. Там же помещается источник света — лампа с полным катодом (ЛПК) или лампа с СВЧ-возбуждением, а также и дейтериевая лампа (D_2), применяемая для компенсации неселективного поглощения. Питание источников света осуществляется от выпрямителей-стабилизаторов и СВЧ-генераторов.

В основном блоке размещают также приемник излучения (ФЭУ) и усилительно-регистрирующую систему, предназначенную для усиления и измерения аналитического сигнала. Один из выходных приборов системы регистрации — цифровой вольтметр («дисплей») или гальванометр — обычно помещают на передней панели основного блока. Там же размещают органы управления прибора. Другие выходные приборы — потенциометр, цифрочечник — часто устанавливают

отдельно. Горелка, смонтированная вместе с конденсационной камерой (внутри которой помещен распылитель), устанавливается таким образом, чтобы иметь возможность вывести пламя на оптическую ось монохроматора. Точно так же можно вместо горелки установить электротермический атомизатор.

Питание распылителя и горелки производится с помощью специального газораспределительного блока, снабженного приборами для измерения давления и расхода газа и автоматической системой регулирования режима горения, а также устройствами, автоматически отключающими питание при возникновении аварийных ситуаций. В систему питания входит также компрессор для подачи воздуха и баллоны со сжатыми газами. Горелка и распылитель вместе со всеми перечисленными вспомогательными устройствами составляют, таким образом, особую автономную систему. То же можно сказать об ЭТА и его блоке питания и управления.

Описанная блочная система компоновки спектрофотометров весьма удобна в том отношении, что позволяет при использовании одного и того же базового прибора осуществить по желанию заказчика самые различные варианты монтажа: с установкой только горелки или только ЭТА, или и того и другого; со встроенным в основной блок газораспределительным устройством или же с помещаемым отдельно, и т. д.

Перейдем теперь к более подробному рассмотрению устройства и принципов работы отдельных систем спектрофотометра.

3.3. Источники света

В качестве источников света в современных приборах применяют почти исключительно лампы с полыми катодами (ЛПК), или же лампы с СВЧ-возбуждением (СВЧ-лампы). Вспомогательным источником служит газоразрядная лампа, наполненная дейтерием. Схема устройства ЛПК показана на рис. 3.3. Баллон лампы 1 сделан из молибденового стекла и снабжен (при работе в УФ-области спектра) кварцевым окном 2, пропускающим ультрафиолетовое излучение. Внутри баллона помещен катод 3, имеющий форму полого

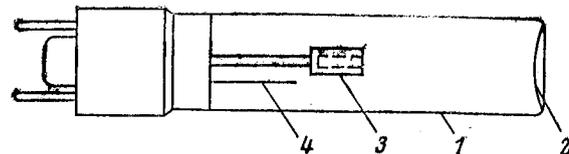


Рис. 3.3. Схема устройства лампы с полым катодом (ЛПК).

цилиндра (иногда закрытого с одной стороны), с отверстием диаметром 2—3 мм, изготовленный из металла (элемента), для определения которого предназначена лампа (или из сплава, содержащего этот элемент), и анод 4. Баллон заполнен аргоном или, чаще, неоном при давлении $\approx 10^2$ Па.

К электродам лампы через впаянные в баллон проводники подводят постоянное напряжение порядка 200—300 В от выпрямителя-стабилизатора. При этом в лампе возникает тлеющий разряд, локализующийся внутри катода. Силу тока разряда регулируют в нужных пределах (обычно порядка 5—30 мА, в зависимости от материала катода и конструктивных особенностей лампы). В рассматриваемых условиях пары металла, из которого изготовлен катод, довольно интенсивно поступают в плазму разряда вследствие катодного распыления и испарения (последнее — для металлов с относительно низкой температурой кипения).

Плазма тлеющего разряда внутри катода имеет температуру около 800 К; очевидно, что при столь низкой температуре термического возбуждения свечения наблюдаться не может. Согласно развитой в разд. 1.2 теории, в рассматриваемых условиях возбуждение свечения происходит, в основном, за счет соударений с электронами. Так как падение напряжения в прикатодной области достигает величины не менее 200 В и электроны разгоняются до довольно больших скоростей, в спектре ЛПК возбуждаются почти все линии атомов и ионов элементов, образующих плазму, т. е. газа-наполнителя и металлов, из которых изготовлен катод.

Благодаря относительно малому давлению и низкой температуре уширение линий, вызываемое эффектами Лоренца и Доплера, в ЛПК должно быть существенно меньше (примерно на два порядка), чем

в пламени, как это следует из теории, изложенной в разд. 1.4. Элементарный расчет показывает, что уменьшение ширины линий происходит в основном за счет эффекта Лоренца. Результаты расчета хорошо согласуются с данными эксперимента, например, с результатами измерения ширины излучаемых ЛПК линий, проведенного Б. В. Львовым с соавт. с помощью эталона Фабри—Перо [7]. Таким образом аналитические линии элементов, излучаемые ЛПК, удовлетворяют требованиям, необходимым для применения метода Уолша (см. разд. 1.6).

С точки зрения возможности использования ЛПК для практического анализа чрезвычайно важны и такие характеристики, как стабильность излучения и срок службы. За последние годы усилиями многих исследователей разработана технология изготовления ЛПК, обеспечивающая достаточно высокую стабильность излучения при сроке службы порядка 1000—2000 ч.

Для реализации высокой стабильности излучения необходимо питать лампу от источника, колебания напряжения которого не превышают сотых долей процента. Для этой цели в современных спектрофотометрах используют специальные выпрямители-стабилизаторы, дающие напряжение порядка 500—600 В. Силу тока ЛПК регулируют последовательно включенным в цепь переменным сопротивлением и обязательно контролируют миллиамперметром в пределах значений, указанных в паспорте лампы.

ЛПК — наиболее употребительный в атомной абсорбции источник света. Фирма Perkin—Elmer, например, изготавливают лампы для определения 66 элементов. Широкий ассортимент ЛПК выпускают и другие приборостроительные предприятия, в том числе и отечественные. Катоды ламп для определения элементов с относительно низкими температурами плавления сравнительно легко разрушаются. В этих случаях обычно применяют графитовые катоды, пропитанные солями определяемых элементов. Выпускают также многоэлементные лампы, катоды которых изготовлены из различных сплавов.

При определении ряда элементов, а именно мышьяка, висмута, сурьмы, селена теллура и свинца, хо-

рошие результаты были получены при использовании ламп с СВЧ-возбуждением. Баллон такой лампы представляет собой сосуд из плавленого кварца, куда вводят определяемый элемент в виде легколетучей соли. Баллон помещают в высокочастотное электромагнитное поле, энергия подводится к трубке с помощью волноводов. Для питания ламп с СВЧ-возбуждением применяют генераторы, работающие на частотах порядка 2500 МГц мощностью около 200 Вт. Лампы этого типа могут быть использованы и для определения ряда других элементов, однако каких-либо преимуществ перед ЛПК они в этих случаях не имеют. Внешнее конструктивное оформление ламп с СВЧ-возбуждением не отличается от ЛПК, что позволяет применять для установки этих ламп в приборе стандартные держатели и юстировочные приспособления.

Дейтериевый корректор фона представляет собою кварцевую газоразрядную трубку, наполненную дейтерием, свечение которого возбуждают с помощью дугового разряда небольшой мощности. Спектр разряда сплошной; интенсивность излучения имеет максимум на длине волны ≈ 240 нм и довольно быстро падает в коротковолновой и длинноволновой областях спектра. Поэтому при использовании корректора в этих областях не всегда удается добиться полной компенсации неселективного поглощения. В связи с этим для компенсации неселективного поглощения в видимой области спектра в последнее время стали использовать галогено-вольфрамовые лампы.

3.4. Горелки и распылители

В литературе описаны различные системы горелок и распылителей. Однако подробные теоретические разработки и накопленный за длительное время практический опыт позволили отобрать наиболее оптимальные конструктивные решения этих устройств. Поэтому конструкции выпускаемых различными фирмами горелок и распылителей, как правило, очень схожи.

Рассмотрим в качестве примера конструкцию распылительной системы фирмы Perkin—Elmer, схематически изображенную на рис. 3.4. Базовой деталью

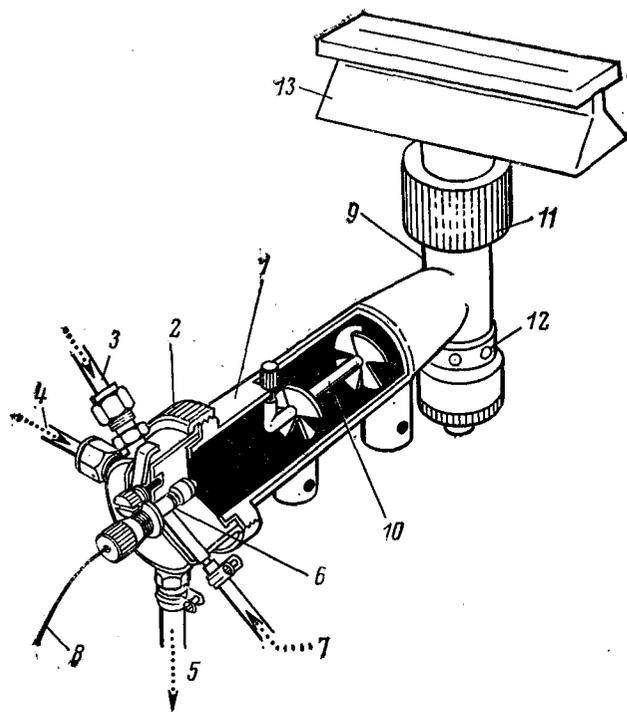


Рис. 3.4. Распылительная система (конденсационно-смесительная камера, распылитель и горелка).

устройства служит массивная, выполненная из нержавеющей стали конденсационно-смесительная камера 1, внутренняя поверхность которой покрыта коррозионно-стойкой пластмассой. На задней крышке камеры 2, крепящейся с помощью накидной шайбы с винтовой нарезкой, имеются штуцеры для ввода горючего газа (3) и окислителя (4) и для слива конденсата (5). Распылитель 6 смонтирован в центральном отверстии задней крышки 2. Воздух подается в распылитель через штуцер 7, а раствор засасывается через пластмассовый гибкий капилляр 8. Внутри камеры помещена крыльчатка 10, назначение которой — формирование потока газа, поступающего в горелку 13. Последняя крепится на патрубке 9 с помощью замкового затвора и шайбы 11 с уплотнительной про-

кладкой. На нижнем конце патрубка находится предохранительный клапан 12. Такая конструкция позволяет быстро сменять горелки, предназначенные для различных газовых смесей.

Описанное устройство универсально и позволяет работать со всеми употребляемыми в атомно-абсорбционном анализе газовыми смесями, в которых окислителем служит воздух или динитроксид (N_2O). Употребление кислорода исключается. Высокая прочность камеры обеспечивает безопасность даже при взрыве смеси внутри камеры, возникающем в случае проскака пламени, что, впрочем, бывает крайне редко, так как блок питания имеет специальное предохранительное устройство.

Сменные щелевые горелки для всех газовых смесей однотипны по своей конструкции и различаются лишь размерами щелей. Наиболее употребительны горелки со щелями $50 \times 0,45$ мм и $100 \times 0,45$ мм для пламени ацетилен — воздух и $50 \times 0,55$ мм для пламени динитроксид — ацетилен; последние изготовляют из титана. Иногда употребляют также горелки с тремя щелями $100 \times 0,45$ мм, которые позволяют получить несколько большую чувствительность при использовании смеси ацетилен — воздух.

Учитывая, что многие современные атомно-абсорбционные спектрофотометры могут работать и как эмиссионные приборы, в их комплект включают также круглые горелки, специально приспособленные для этой цели. Конденсационно-смесительная камера крепится на специальном кронштейне, снабженном юстировочным приспособлением, которое позволяет ориентировать горелку относительно оптической оси спектрофотометра таким образом, чтобы получить максимальную величину поглощения.

В современных приборах используют только наиболее совершенные распылители концентрического типа, описанные в руководствах по атомно-абсорбционному анализу и пламенной эмиссионной спектроскопии (см., например [7, 8, 24]).

Особенности конструкции современной модели распылителя иллюстрирует рис. 3.5, на котором распылитель показан в разобранном виде. Основой конструкции служит корпус 9. В корпус вставлен нако-

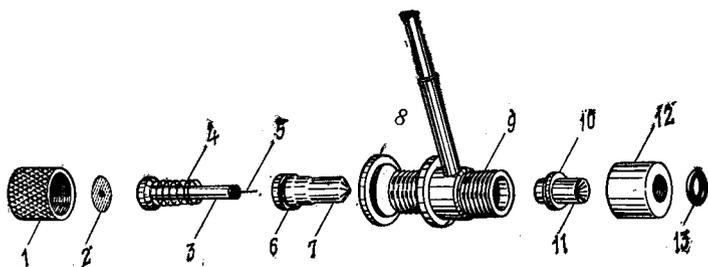


Рис. 3.5. Концентрический распылитель фирмы Perkin — Elmer.

нечник 11, имеющий отверстие по оси для всасывающего капилляра 5. Положение конца капилляра относительно среза отверстия в наконечнике, соответствующее оптимальному режиму распыления, задается положением контргайки 8, навинчиваемой на корпус, и фиксируется накидной шайбой 1. Накидная шайба 12 служит для фиксации наконечника. Капилляр центрируется в корпусе деталями 3 и 7. Распыляющий газ подается в зазор между капилляром и наконечником через штуцер. Герметизация производится с помощью уплотнительных прокладок 2, 6, 10, 13 и пружины 4. Распылитель рассчитан на рабочее давление около 200 кПа. Питание распылительной системы и пламени осуществляется от баллонов со сжатыми газами и воздушного компрессора.

Для поддержания оптимального режима работы горелки и распылителя и постоянства давления и расхода газов, а также для предотвращения аварийных ситуаций служит специальный блок питания. Блоки питания большинства приборов рассчитаны на возможность использования воздуха и динитроксида в качестве окислителей и ацетилена и водорода в качестве горючих газов. Устройство этих агрегатов в различных спектрофотометрах различается лишь в деталях. Давление газов измеряется манометрами, а расход — ротаметрами, смонтированными на передней панели блока. Там же смонтированы регуляторы давления и вентили, позволяющие устанавливать расход горючего газа и окислителя в соответствии с инструкциями по эксплуатации используемой модели горелки. После установления заданного режима давление и

расход газов автоматически поддерживаются на соответствующем уровне с высокой степенью постоянства.

Система газовых коммуникаций блока питания снабжена электромагнитными клапанами и автоматическими механизмами управления, что позволяет при зажигании и гашении пламени производить напуск и отключение газов в последовательности, необходимой для соблюдения безопасности. Зажигание пламени также производится в нужный момент нажатием кнопки поджига. Предусмотрен целый ряд приспособлений для автоматического отключения газового потока при возникновении опасных ситуаций — например, в случае нарушения состава смеси при использовании пламени динитроксид — ацетилен и т. п. Общая схема системы питания представлена на рис. 3.6. В системе используют обычно стандартные баллоны со сжатыми газами. Использовать компрессоры, имеющие систему смазки обычного типа (с употреблением масла), нежелательно. Предпочтительнее применять специальные безмасляные компрессоры,

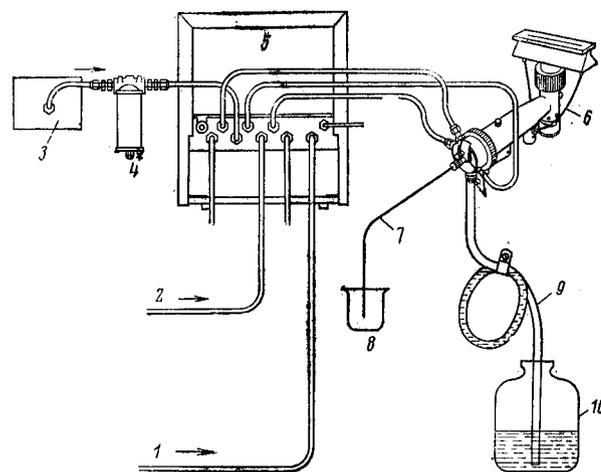


Рис. 3.6. Схема системы питания горелки и распылителя: 1 — ввод ацетилена (от баллона); 2 — ввод динитроксида (от баллона); 3 — подача воздуха (от компрессора); 4 — воздушный фильтр; 5 — блок газораспределения; 6 — горелка и смешивательная камера; 7 — капилляр распылителя; 8 — стаканчик с раствором; 9 — сливной шланг; 10 — сосуд для слива.

поставляемые большинством фирм в общем комплексе. Рекомендуемые режимы работы горелок и распылителей различных современных моделей варьируют весьма незначительно.

Рассмотрим теперь кратко действие современных горелок и распылителей промышленного изготовления с точки зрения изложенной в предыдущей главе теории. Конструкция распылителя, показанного на рис. 3.5, не позволяет варьировать отношение расход газа/давление, которое определяется неизменной величиной зазора между всасывающим капилляром и отверстием в наконечнике и поэтому постоянным. Это, как было показано автором, в известной мере ограничивает возможности экспериментатора (см. [24]).

Расчетное давление 200 кПа не дает возможности получить максимально возможную дисперсность аэрозоля, как это указано в разд. 2.2.6. Следует, однако, признать, что с инженерной точки зрения принятые решения в значительной степени оправданы. Так, при давлении ≈ 200 кПа дисперсность аэрозоля уже близка к максимально достижимой, но при увеличении давления оказывается невозможным использовать широко распространённые модели безмасляных компрессоров, что вызывает дополнительные трудности. Можно признать целесообразным применение нерегулируемых распылителей в приборах, предназначенных для массового анализа, так как они проще по устройству и надежнее в работе.

Конструкции конденсационно-смесительных камер типа описанной выше представляются удачными: они просты в обслуживании, легко собираются и разбираются, и кроме того, безопасны в эксплуатации. Труднее судить о том, насколько эффективна работа той или иной конструкции камеры в качестве импактора, так как теория этих приборов разработана только для самых простых случаев. Существует понятие коэффициента эффективности ($k_{эф}$), равного отношению количеств раствора, поступившего в горелку и прошедшего через распылитель, по значению которого можно оценить качество действия конденсационной камеры. Однако при этом надо иметь в виду следующие соображения. Если распылитель генерирует аэрозоль с относительно большим содержанием крупной

фракции, то использование камер с большим значением $k_{эф}$ может оказаться нецелесообразным, так как в этом случае в пламя попадет значительное количество крупных медленно испаряющихся капель, что крайне нежелательно. Поскольку в современных приборах применяют только высококачественные распылители, оценка действия системы по величине $k_{эф}$ допустима.

Теоретическая оценка значения $k_{эф}$ может быть выполнена лишь для простейших случаев. Так, в случае натекания потока аэрозоля на плоскую поверхность, как показывает теория, при заданных условиях (скорости потока, плотности частиц и т. д.) все частицы, диаметр которых больше некоторого $d_{кр}$, оседут на поверхности, а остальные, более мелкие, останутся в потоке. Однако при пропускании аэрозоля через камеры с более сложной геометрией на стенках может осесть также большое количество и мелких частиц, что конечно, весьма нежелательно.

Так как расчет оптимальной геометрии камеры, по-видимому, довольно сложен, до сих пор при конструировании этих устройств руководствовались результатами эксперимента, и, возможно, соображениями интуитивного характера. Для повышения $k_{эф}$ применяют довольно разнообразные приемы: например, показанную на рис. 3.4 крыльчатку, устройство со встречным потоком воздуха и т. п. Эксперимент показывает, что камеры современных конструкций имеют довольно высокий $k_{эф}$. По данным работы [35], система спектрофотометра фирмы Textron модели «АА» имеет $k_{эф} \approx 0,07$ (для водных растворов). Судя по косвенным данным, аналогичные устройства, выпускаемые другими фирмами, имеют примерно те же характеристики.

Обслуживание современных горелок и распылителей крайне просто и сводится к следующему. Необходимо следить за правильностью регулировки распылителя, время от времени проверяя положение конца всасывающего капилляра. Признаком нарушения регулировки является уменьшение величины сигнала абсорбции для какого-либо контрольного образца. Регулировать распылитель следует, перемещая капилляр при помощи фиксирующей конграйки

(см. рис. 3.5) и одновременно наблюдая за расходом аэрозоля. Правильное положение капилляра соответствует максимальному расходу, величину которого сначала определяют визуально. Окончательную «доводку» осуществляют по максимуму сигнала. Иногда капилляр засоряется, и тогда необходимо прочистить его с помощью проволоки подходящего диаметра, которая обычно входит в комплект принадлежностей, прилагаемых к прибору. Необходимо также периодически очищать от нагара щели горелок. Особенно внимательным надо быть при работе с горелкой для пламени динитроксид—ацетилен, на щели которой нагар образуется весьма интенсивно. Следует всегда по окончании работы тщательно промывать распылитель и конденсационную камеру.

3.5. Электротермические атомизаторы

Основные принципы работы ЭТА были изложены в разд. 2.7. Здесь мы коснемся в основном вопросов, связанных с устройством различных моделей ЭТА, а также с устройством необходимых для работы вспомогательных блоков и оборудования.

Рассмотрим устройство атомизатора на примере одной из последних моделей этого прибора, выпускаемого фирмой Perkin — Elmer под маркой HGA-76 или HGA-2100. (Название HGA буквально означает «нагреваемый графитовый атомизатор»). Оно схематически изображено на рис. 3.7. Основной конструкции служат массивные металлические, охлаждаемые проточной водой держатели цилиндрической формы 1 и 2. Для обеспечения надежного контакта с нагреваемым элементом — тонкостенной графитовой трубкой 5 — в держатели запрессованы графитовые цилиндры 3 и 4; в их корпусах высверлены каналы, по которым в кольцеобразный зазор между нагреваемым элементом и графитовыми держателями поступает охлаждающий газ (аргон или азот). Во внутреннюю полость печи газ поступает с торцов через отверстия в блоке, а выходит через центральное отверстие, служащее одновременно для введения анализируемой пробы (раствора), как это показано на рисунке стрелками. Соосно с нагреваемым элементом в блок вмон-

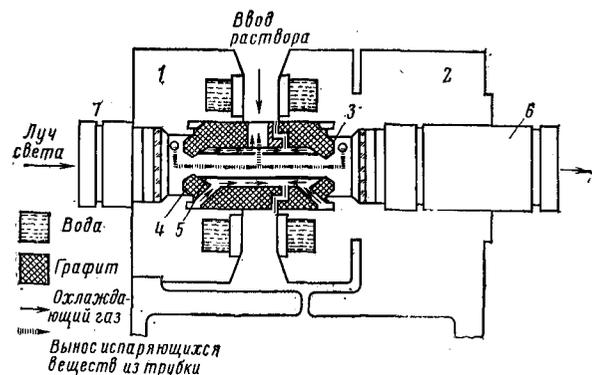


Рис. 3.7. Электротермический атомизатор фирмы Perkin — Elmer, модель HGA-76 (2100).

тированы патрубки 6 и 7, снабженные кварцевыми окнами для пропускания света. Таким образом, в рабочем положении нагреваемый элемент полностью изолирован от внешней атмосферы, что предохраняет его от преждевременного разрушения.

С помощью специального замка держатели могут быть легко разъединены для смены нагреваемого элемента и вновь быстро возвращены в первоначальное рабочее положение. Вся конструкция смонтирована на штативе, что позволяет устанавливать атомизатор в спектрофотометре вместо горелки. Штатив снабжен юстировочными приспособлениями для совмещения геометрической оси графитового цилиндра атомизатора с оптической осью монохроматора.

Предусмотренный методическими требованиями поэтапный нагрев атомизатора производится с помощью отдельного блока питания, снабженного автоматическим программирующим устройством. В модели HGA-76 на атомизатор подается напряжение 10 В при силе тока до 350 А. Сила тока регулируется в зависимости от температуры печи в соответствии с заданной программой. После установки программы включение прибора производится нажатием стартовой кнопки. Все дальнейшие операции осуществляются автоматически.

Если конструкции печей за последние годы претерпели лишь незначительные изменения, то системы

управления и контроля были улучшены весьма существенно. В одной из последних моделей атомизатора марки HGA-500, выпущенной фирмой Perkin — Elmer в 1978 г., в системе управления была использована микро-ЭВМ. С ее помощью можно заранее набрать несколько программ работы атомизатора с определенным температурно-временным режимом на разных стадиях нагрева, а также задать и требуемый режим подачи газа. В отличие от более ранних моделей, где измерение температуры производили косвенно (по величине напряжения, подаваемого на нагревательный элемент), в модели HGA-500 с помощью оптического пирометра, в котором датчиком служит кремниевый фотодиод, непосредственно измеряют температуру стенок. Это существенно увеличивает надежность и повышает точность измерений. Измеренное значение температуры считывается по шкале установленного на передней панели блока управления цифрового вольтметра, градуированного непосредственно в °С. Переход от одной программы к другой (из числа заранее набранных) производится нажатием кнопки.

Параметры системы питания допускают в случае необходимости производить ускоренный (в течение долей секунды) нагрев трубки до максимальной температуры, что иногда позволяет повысить чувствительность определений. Это достигается применением управления с обратной связью по оптическому сигналу пирометра.

В комплект ЭТА входят также некоторые дополнительные детали и приспособления. Последние модели этих приборов, помимо микропипеток, необходимых для введения в печь раствора, могут быть укомплектованы приспособлением — системой автоматического ввода растворов (САВ). Это устройство позволяет ту же операцию осуществить автоматически для серии проб; их предварительно помещают в специальные стаканчики, которые устанавливаются в дисковый механизм подачи.

Многие ведущие приборостроительные фирмы выпускают ЭТА, весьма сходные по конструкции и качеству работы с описанным. Фирма Instrumentation Laboratory выпускает атомизатор типа печи Массмана, помещенный в герметизированный блок, что поз-

воляет работать при повышенном давлении аргона. Это дает возможность несколько повысить максимально достижимую температуру (по данным каталога до 3500 °С), не снижая срока службы графитовых трубок, а также, как это было показано Львовым [7], расширить область концентраций, соответствующую линейному участку градуировочного графика. Однако несмотря на довольно совершенную конструкцию устройства, необходимость проведения дополнительной операции (герметизации блока) снижает производительность работы.

Довольно интересная конструкция атомизатора предложена фирмой Varian под шифром CRA-90 (графитовый стержневой атомизатор). Нагреваемый элемент этой модели атомизатора представляет собою печь Массмана с относительно толстыми стенками. Трубка печи значительно короче, чем в атомизаторах типа HGA. Она зажимается между двумя графитовыми стержнями, служащими для подведения питающего напряжения. Стержни укреплены в массивных металлических водоохлаждаемых держателях. Печь обдувается потоком нейтрального газа — аргона или азота. Так как через печь газ не продувается, удаление продуктов испарения происходит только за счет диффузии. Благодаря относительно большому сечению стенок, трубки атомизатора CRA-90 меньше разрушаются и поэтому выдерживают более высокую температуру нагрева (до 3000 °С) по сравнению с трубками атомизаторов типа HGA.

В качестве выходных приборов при работе с ЭТА обычно используют регистрирующие потенциометры со временем полного пробега шкалы не более 0,1 с, так как в противном случае прибор не успевает зарегистрировать максимум пика аналитического сигнала. При записи сигнала на ленте самописца можно получить наиболее полную информацию о процессах, происходящих в атомизаторе при испарении пробы. В последних моделях спектрофотометров используются также регистрирующие устройства, с помощью которых возможно фиксировать интегральную величину сигнала или пиковое его значение с выдачей результатов на цифровом печатнике.

3.6. Монохроматоры и конденсорные системы

Выбор характеристик монохроматоров, применяемых в атомно-абсорбционных спектрофотометрах, тесно связан со спецификой метода и принципами измерения полезного сигнала. В эмиссионном спектральном анализе уровень помех существенно зависит от величины отношения интенсивностей линии к интенсивности фона, т. е. от яркости излучения источника, имеющего сплошной спектр (или, иначе, от отношения линия/фон). Как известно (см., например [32]), в этом случае целесообразно применять спектральные приборы с большой разрешающей силой и максимально ограничивать ширину щелей, тем самым повышая значение отношения линия/фон.

В атомно-абсорбционном анализе имеется другая возможность уменьшения помех от фона — это использование приема модуляции излучения источника света и селективных регистрирующих устройств, настроенных на частоту модуляции. Поэтому увеличение разрешающей силы приборов, используемых в этом методе, сверх требуемой для разделения наиболее близких линий спектра источников света не является необходимым. Однако приходится учитывать, что применяемые в атомной спектроскопии источники света, т. е. ЛПК и лампы с ВЧ-возбуждением, часто имеют довольно сложные многолинейчатые спектры, так как в них возбуждаются почти все атомные и ионные линии элементов, входящих в состав катода, а также и линии спектра газа-наполнителя. При этом резонансные линии, используемые для анализа элементов с многолинейчатыми спектрами, таких как железо, молибден, редкоземельные элементы и т. п., часто оказываются довольно близко от нерезонансных (иногда на расстояниях порядка 0,1 нм или даже несколько меньших). Поэтому в качестве универсального прибора для атомно-абсорбционного анализа желательно иметь монохроматор с разрешающей силой, достаточной для разделения близлежащих линий источника; дальнейшее ее увеличение нецелесообразно. Этим требованиям удовлетворяют спектральные приборы средней дисперсии, которые наиболее

часто применяют в атомно-абсорбционных спектрофотометрах.

По-видимому, далеко не последнюю роль при выборе типа монохроматора, предназначенного для использования в спектрофотометрах серийных выпусков, сыграли и соображения чисто практического характера. В частности, из-за нехватки оптического кварца большинство фирм стремится конструировать приборы, в оптических схемах которых используется преимущественно отражательная оптика — зеркальные объективы, отражательные дифракционные решетки и т. п., изготавливаемые из недефицитного плавленного кварца. Большинство приборостроительных фирм используют дифракционные монохроматоры с отражательными решетками и зеркальными объективами, которые при относительно небольших габаритах (как правило, значительно меньших, чем призматические) позволяют получить достаточную разрешающую силу и довольно большую светосилу по потоку при постоянной дисперсии во всем спектральном диапазоне.

Рассмотрим основные требования, предъявляемые к монохроматорам для ААА, в свете теории, изложенной в ряде специальных руководств, например в монографии [64].

Одна из главных характеристик монохроматора или, точнее его диспергирующего элемента — это угловая дисперсия

$$D_{\varphi} = d\varphi/d\lambda$$

Эта величина показывает, на какой угол $d\varphi$ оказываются разведенными первоначально параллельные пучки лучей с длинами волн λ ; $\lambda + d\lambda$, падающие на диспергирующий элемент. Как известно, в случае дифракционной решетки

$$D_{\varphi} = m/(b \cos \varphi) \quad (3.1)$$

где m — порядок спектра; b — расстояние между штрихами (период решетки); φ — угол между нормалью к плоскости решетки и направлением наблюдения дифракции.

Для характеристики самого монохроматора удобнее пользоваться другой величиной — линейной дис-

персией:

$$D_l = dl/d\lambda$$

где l — длина дуги на фокальной поверхности прибора.

Учитывая очевидное соотношение $dl = Fd\varphi$, где F — фокусное расстояние выходного объектива монохроматора (в большинстве применяемых в ААА приборов $F_{\text{вх}} = F_{\text{вых}} = F$), имеем:

$$D_l = FD_\varphi \quad (3.2)$$

На практике вместо величины D_l чаще пользуются обратной ее величиной D_l^{-1} (обратной дисперсией), которая измеряется обычно в нанометрах на миллиметр (нм/мм).

В характеристиках дифракционных решеток, как правило, приводят не величину периода, а число штрихов на миллиметр n (штр/мм). Очевидно, что $b = 1/n$, и поэтому соотношение (3.2) может быть записано в следующем виде:

$$D_l = Fnm/\cos \varphi$$

Для характеристики монохроматора, предназначенного для работы в области атомной спектроскопии, очень важно знать его разрешающую силу, которая определяет способность этого прибора разделить две близкие по длинам волн спектральные линии. Согласно критерию, предложенному Рэлеем, наименьший разрешаемый спектральный интервал соответствует такому расстоянию между дифракционными максимумами двух соседних монохроматических линий, когда в центре суммарного контура этих линий наблюдается ослабление интенсивности, равное 0,2 от величины максимума.

В качестве числовой характеристики разрешающей силы принято пользоваться величиной $R = \lambda/\delta\lambda_R$, где $\delta\lambda_R$ — спектральный интервал, определяемый критерием Рэля. Однако во многих справочниках часто приводят непосредственно саму величину разрешаемого интервала $\delta\lambda_R = \lambda/R$.

Согласно теории, для дифракционной решетки разрешающая сила определяется общим числом штрихов решетки и порядком наблюдаемого спектра: $R = mN$, т. е. в первом порядке R равна просто числу

штрихов. Очевидно, что величина R есть, по существу, предел, которого в идеальном случае можно достичь с данной решеткой. Реально достижимое значение $R_{\text{пр}}$, как правило, оказывается несколько меньшим, а иногда и довольно значительно, вследствие aberrаций оптики и несовершенства щелей. Для практической работы важно прежде всего учесть, что достижение максимального разрешения, доступного для данной решетки, возможно только при использовании относительно узких щелей и монохроматора с достаточно большим фокусным расстоянием объективов. При соблюдении этих условий, однако, трудно избежать чрезмерного уменьшения величины светового потока, попадающего на приемник излучения.

Чтобы иметь возможность судить о целесообразном выборе параметров монохроматора, обеспечивающем одновременное выполнение этих условий, рассмотрим наиболее важный для практики случай освещения входной щели линейчатым источником света с узкими монохроматическими линиями. Условие монохроматичности для употребляемых в атомно-абсорбционном анализе источников света, например ЛПК, можно считать выполненным, так как ширина излучаемых ими линий значительно уже спектральной ширины щелей монохроматора. В рассматриваемом случае световой поток Φ , пропускаемый монохроматором, определяется соотношением:

$$\Phi = \tau h d \frac{S}{F^2} I \quad (3.3)$$

где τ — коэффициент пропускания; h и d — высота и ширина входной щели, соответственно; S — площадь диспергирующего элемента (решетки); I — интенсивность падающего на щель излучения.

Принимаем также ширину и высоту выходной и входной щелей одинаковой; при этом в рассматриваемых типах равноплечных приборов имеет место равенство изображения входной щели размерам выходной (при относительно больших раскрытиях щели).*

* На практике ширину выходной щели приходится брать несколько большей, чтобы избежать смещения линии вследствие случайных механических и тепловых деформаций прибора в процессе работы.

Максимальная высота щели задается угловой апертурой прибора. Ее необходимо выбирать так, чтобы не происходило заметного виньетирования пучков от краев щели оправками объективов и решеткой. Таким образом, при заданных параметрах прибора (S, F, h, τ) поток, пропускаемый монохроматором, а также его реальное разрешение будут зависеть от величины открытия щели. Очевидно, что нет смысла уменьшать ширину щели до величины, сопоставимой с расстоянием между двумя линиями, еще разрешимыми по критерию Рэлея и равной $\delta l_R = D_i \delta \lambda_R$, так как это значение является предельным.

Щель ширины d_n , при которой ширина ее изображения равна δl_R , называют нормальной. Расчет показывает, что $d_n = \lambda / (bF)$, где b — проекция ширины дифракционной решетки на плоскость волнового фронта, определяющее размер апертурной диафрагмы в приборах рассматриваемого типа.

Выражение (3.3) справедливо, если выполняется условие $d \gg d_n$. При относительно малых раскрытиях щели, когда d сопоставимо с d_n , освещенность ее изображения убывает в случае уменьшения щели быстрее, чем это следует из выражения (3.3), вследствие влияния дифракции (на щели). Качественно это явление можно объяснить следующим образом. Если наблюдать дифракционную картину от источника в плоскости объектива монохроматора через широко открытую выходную щель, то можно отчетливо видеть изображение источника, окруженное симметрично расположенными максимумами второго и более высоких порядков. При постепенном закрытии входной щели эти максимумы смещаются за оправу, благодаря чему поток света уменьшается и соответственно падает освещенность изображения щели.

Уменьшение освещенности становится заметным иногда при раскрытии входной щели, почти на порядок превышающем значение d_n . Так, в работе [65] автор наблюдал уменьшение освещенности изображения на приборе ИСП-51 с приставкой ФЭП-1, начиная с ширины щели ≈ 50 мкм, в то время как значение d_n для этого прибора составляет ≈ 5 мкм.

Таким образом, при открытии щели 2—3 d_n и более ширина ее изображения, как это следует из формулы (3.2), если заменить в определении D_i бесконечно малые величины конечными, определится соотношением:

$$d' = FD_{\phi} \Delta \lambda \quad (3.4)$$

Величина спектрального интервала $\Delta \lambda$ называется иначе спектральной шириной щели и обозначается через $d_{\text{сп}}$. Эта величина, очевидно, и определяет фактически разрешаемый монохроматором интервал, соответствующий данной ширине щели. При сравнении выражений (3.3) и (3.4) мы убеждаемся в том, что для повышения разрешения монохроматора нужно ограничить поток, и наоборот, увеличение потока приводит к неизбежному увеличению разрешаемого интервала $\Delta \lambda$. Поэтому в реальных ситуациях приходится подбирать оптимальный вариант. Учитывая, однако, что теперь созданы фотоэлектрические регистрирующие системы, способные измерять интенсивность даже слабых световых потоков с весьма малой погрешностью, в первую очередь следует обеспечить надежное выделение аналитической линии. При отсутствии же мешающих линий возможно беспрепятственно за счет расширения щелей прибора увеличить поток до значений, заведомо обеспечивающих оптимальные условия работы измерительного устройства.

Сравнение соотношений (3.3) и (3.4) дает возможность обосновать также требования к выбору параметров монохроматора с инженерной точки зрения. Очевидно, что геометрические размеры монохроматора определяются в основном значением фокусных расстояний объективов. При конструировании малогабаритного прибора с относительно высокой разрешающей силой выгодно поэтому увеличивать линейную дисперсию не за счет увеличения фокусного расстояния, а за счет повышения угловой дисперсии, что стало возможным благодаря созданию технологий изготовления относительно дешевых отражательных решеток с числом штрихов более 2500 штр/мм.

Короткофокусные приборы, как это видно из соотношения (3.3), позволяют при тех же размерах

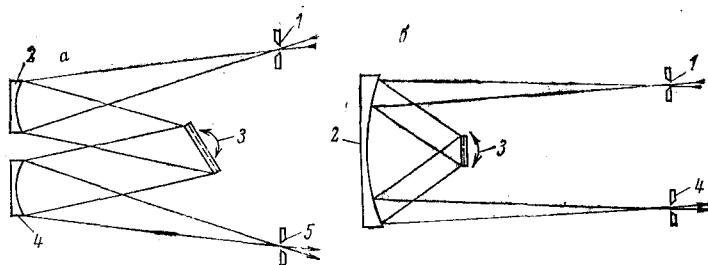


Рис. 3.8. Оптические схемы монохроматоров Черни — Турнера (а) и Эберта (б).

а: 1—входная щель, 2—зеркальный объектив коллиматора, 3—отражательная решетка, 4—зеркальный выходной объектив, 5—выходная щель; б: 1,2,3—то же, 4—выходная щель.

решетки получить значительный выигрыш в светосиле за счет увеличения отношения S/F^2 .

Заметим попутно, что в настоящее время вопрос о преимуществе призмных приборов перед дифракционными по светосиле сохранил только исторический интерес. В современных дифракционных приборах применяют исключительно отражательные решетки с профилированными штрихами, конструкция которых позволяет сосредоточить почти всю световую энергию в спектре одного порядка. Решетку устанавливают таким образом, чтобы угол наблюдения дифракции был близок к углу зеркального отражения от грани штриха или совпадал с ним (установка под «углом блеска»). В этом случае физическая светосила дифракционного монохроматора при том же относительном отверстии оказывается больше, чем у призмного.

В современных монохроматорах широко используют схемы Черни — Турнера и Эберта (рис. 3.8). Эти схемы выгодно отличаются относительно малыми габаритами благодаря удачному расположению диспергирующего элемента и зеркальных объективов. Монохроматоры Черни — Турнера используются в большинстве выпускаемых в последнее время спектрофотометров многих приборостроительных фирм. Приведем для примера технические характеристики монохроматора, устанавливаемого в универсальных спектрофотомет-

рах фирмы Perkin — Elmer, начиная с 1970 г. (модели 403, 503, 603 и др.):

Фокусное расстояние, мм	400
Рабочая область спектра, нм	180—900
Обратная дисперсия, нм/мм	
УФ-область	0,65
видимая область	1,3
Разрешаемый интервал, нм, УФ-область	0,03
Дифракционные решетки, размеры, мм	64×64
Число штрихов, штр/мм	
УФ-область	2880
видимая область	1440

Как следует из приведенных данных, теоретическая разрешающая сила прибора превышает значение 180 000, что соответствует минимальному разрешаемому интервалу $\approx 0,002$ нм. При этом, однако, ширина щели должна быть не более 3 мкм. Поскольку для практических целей не требуется использовать максимально достижимое разрешение, на приборе установлена минимальная входная щель постоянной ширины 30 мкм; при этом освещенность щели уже достигает максимальной величины.

Геометрическая светосила прибора характеризуется относительным отверстием $1/6$. При столь высокой разрешающей силе и большой светосиле прибор имеет весьма малые габариты: $0,5 \times \times 0,25 \times 0,1$ м.

В более дешевых спектрофотометрах, возможности которых несколько ограничены, с успехом используют решетки с несколько меньшей дисперсией и разрешающей силой (1200—1400 штр/мм).

Интересно для сравнения привести характеристики спектрографа ДФС-8, до последнего времени довольно широко применяемого в аналитической спектроскопии. На этом приборе установлена отражательная решетка 600 штр/мм. При значении обратной дисперсии 0,6 нм/мм и фокусном расстоянии 2650 мм длина прибора составляет примерно 3 м, а вес — несколько сотен килограммов. Очевидно, что для достижения примерно той же линейной дисперсии с решеткой 2880 штр/мм фокусное расстояние, а следовательно, и длину прибора можно было бы уменьшить почти в пять раз. Это сравнение наглядно демонстрирует преимущества современных приборов с высококачественными дифракционными решетками.

Осветительная система атомно-абсорбционного спектрофотометра должна обеспечивать оптимальные условия освещения щели монохроматора светом от основного и вспомогательных источников света, и, в первую очередь, — полное использование светосилы прибора, т. е. заполнение светом коллиматора.

Рассмотрим вначале основные принципы устройства наиболее совершенной системы с промежуточным изображением источника в поглощающем слое, схема которой показана на рис. 3.9.

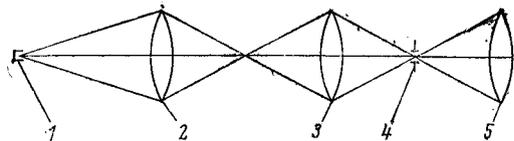


Рис. 3.9. Оптическая схема конденсорной системы с промежуточным изображением источника света.

На этом рисунке для простоты изображена двухлинзовая система. Однако принцип ее устройства по существу ничем не отличается от принципа устройства системы с зеркальными объективами, которая в упрощенном виде показана на общей схеме одной из моделей спектрофотометра (см. рис. 3.10). На схеме показан ход лучей от точечного источника, расположенного на оптической оси конденсорной системы. Первая линза (2) дает изображение источника 1 в центре пламени щелевой горелки (или трубки ЭТА). Вторая линза (3) проецирует изображение источника на входную щель монохроматора 4.

Имеются некоторые специфические трудности при конструировании конденсорных систем атомно-абсорбционных спектрофотометров. Сравнительно просто обеспечить максимальное использование светосилы монохроматора. Для этого достаточно, чтобы угловая апертура конденсорной системы ω_1 была бы не меньше угловой апертуры ω_2 коллиматорного объектива монохроматора 5. Так как источник света, например полость катода в ЛПК, имеет конечные размеры, при выполнении этого условия коллиматор заведомо будет полностью заполнен светом.

Освещенность щели даже при резком изображении источника благодаря специфическим свойствам разряда ЛПК, жестко стабилизированного в пространстве, будет равномерной и постоянной во времени. Однако следует учесть, что, как это было показано в разд. 2.5, ширина активного поглощающего слоя в пламени весьма невелика (всего 2—3 мм). Между тем, вследствие конечных размеров источника даже минимальное сечение светового потока в центре пламени, где расположено изображение источника, сравнимо с толщиной активного поглощающего слоя. В краевых же зонах пламени сечение потока от источника уве-

личивается, и поэтому поток частично проходит через участки поглощающего слоя, в которых атомное поглощение значительно меньше максимального. Из-за этого фиксируемый прибором сигнал соответствует некоторому среднему значению атомного поглощения (а не максимальному, достигаемому только в центральной зоне пламени), что уменьшает отношение сигнал/шум и снижает чувствительность.

Именно по этой причине, как нетрудно видеть при рассмотрении показанной на рис. 3.9 схемы, увеличение длины щели горелки не дает ожидаемого на первый взгляд пропорционального возрастания сигнала атомного поглощения. Так, при замене горелки с длиной щели 5 см горелкой, у которой щель имеет длину 10 см, сигнал, как известно, увеличивается не в два раза, а всего примерно в 1,5, а иногда и менее. Очевидно, что максимального значения отношения сигнал/шум достигается только в том случае, если сечение светового потока от источника будет несколько меньше толщины активного поглощающего слоя. Выполнить это условие несложно, уменьшая до необходимого значения апертуру конденсорной системы ω_1 , например, диафрагмируя один из объективов. Получаемое в этом случае увеличение сигнала атомного поглощения, как было показано в работе [47] (см. также разд. 2.5), довольно значительно, но одновременно неизбежна потеря светосилы системы. Поэтому рекомендовать такого рода решения при конструировании приборов, предназначенных не для научных исследований, а для массового промышленного производства, по всей вероятности, преждевременно.

Как правило, в современных спектрофотометрах оптические детали монохроматора и конденсорной (осветительной) системы монтируются на одном плато и, по существу, составляют единую оптическую систему. Рассмотрим в качестве иллюстрации оптическое устройство двух моделей спектрофотометров, как примера возможных рациональных решений этой задачи.

Одна из рассматриваемых схем, представленная на рис. 3.10, используется фирмой Perkin—Elmer с небольшими вариациями во многих моделях спектрофотометров, начиная с 1969 г. и до настоящего

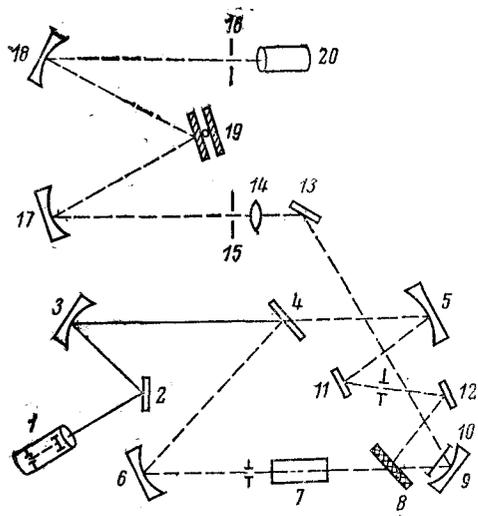


Рис. 3.10. Оптическая схема спектрофотометров фирмы Perkin — Elmer (модели 303—603).

времени. Луч света от лампы 1 с помощью плоского зеркала 2 и зеркального объектива 3 направляется на вращающееся секторное зеркало (модулятор) 4, которое попеременно пропускает световой поток на зеркальный объектив 5 или же направляет его на зеркальный объектив 6, фокусирующий изображение источника в центре пламени горелки 7. Далее свет через светоделитель 8 и светофильтр 10 направляется на объектив 9. На этот же объектив с помощью плоских зеркал 11 и 12 попадает и луч сравнения. Зеркальный объектив 9 направляет оба пучка параллельно на плоское зеркало 13 и затем через антививьетирующую линзу 14 на входную щель монохроматора 15. Монохроматор построен по схеме Черни — Турнера. Входная (15) и выходная (16) щели прибора установлены соответственно в фокусах зеркальных объективов 17 и 18. Диспергирующим элементом служит сменная дифракционная решетка 19. За выходной щелью установлен ФЭУ (20). Технические характеристики этого монохроматора были приведены выше.

Монохроматор снабжен набором щелей постоянной спектральной ширины, начиная от самой узкой

(30 мкм), при использовании которой разрешаемый интервал составляет 0,02 нм в УФ-области спектра и 0,04 нм — в видимой, и вплоть до широких — соответственно 7 и 14 нм. Вывод линии на щель обычно осуществляется вручную; однако прибор снабжен также механизмом для развертки спектра, часто необходимой при работе по методу пламенной эмиссионной спектроскопии.

Описанная модель монохроматора является одной из лучших, применяемых в атомно-абсорбционных спектрофотометрах. Она обеспечивает возможность проведения почти всех доступных методу ААА определений с максимально достижимой чувствительностью и точностью. Использование отражательной оптики дает много преимуществ, в частности, отсутствие хроматической аберрации, постоянство дисперсии в различных областях спектра, что значительно облегчает юстировку прибора, и т. п. Однако нельзя не указать на имеющиеся с нашей точки зрения известные недостатки схемы, относящиеся, в основном, к устройству осветительной системы прибора. По-видимому, стремление к максимальному уменьшению габаритов прибора при одновременном обеспечении идентичности условий освещения входной щели монохроматора привели к довольно значительному усложнению конденсорной системы. Так, на пути основного луча до щели помещено семь отражающих поверхностей, что снижает интенсивность излучения лампы. Довольно значительные потери света в некоторых случаях могут привести к снижению воспроизводимости определений.

В качестве примера более рационального устройства осветительной системы рассмотрим схему аналогичного двухлучевого прибора фирмы Instrumentation Laboratory, модели IL 251, представленную на рис. 3.11. Монохроматор этого спектрофотометра, построенный по схеме Эберта — Фасти, имеет несколько меньшую дисперсию (решетка 1200 штр/мм, фокусное расстояние 330 мм). Двухлинзовая осветительная система с промежуточным изображением источника построена по равноплечной схеме, обеспечивающей почти полную идентичность оптического пути для луча сравнения и основного луча.

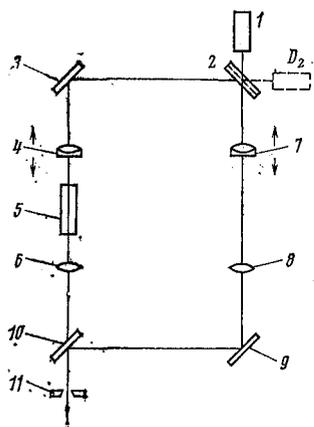


Рис. 3.11. Оптическая схема осветительной системы спектрофотометра IL 251 (фирма Instrumentation Laboratory).

Свет от лампы 1 сначала попадает на светоделительный элемент 2. Световой поток в основном канале с помощью плоского зеркала 3 направляется на линзу 4, которая дает промежуточное изображение источника в пламени горелки 5. Линза 6 фокусирует источник на входной щели монохроматора 11. Луч

сравнения, как это показано на рисунке, попадает на входную щель, пройдя идентичную систему, состоящую из линз 7 и 8 и плоского зеркала 9. Вращающееся секторное зеркало 10 выполняет роль модулятора, попеременно направляя свет из обоих каналов в монохроматор. При необходимости включают дейтериевую лампу D_2 . Физическая светосила этой осветительной системы несколько больше, чем у системы, употребляемой в приборах фирмы Perkin — Elmer, так как в ней значительно меньше потери на отражение. При смене ламп, однако, приходится дополнительно фокусировать систему, перемещая линзы 4 и 7, так как из-за хроматической aberrации смещается положение изображения источника и, следовательно, заполнение светом коллиматорного объектива монохроматора. Этот недостаток не очень существен, так как и в случае применения зеркальных систем приходится юстировать лампы при их смене вследствие нестандартности геометрического положения катода.

Спектрофотометры с монохроматорами большой разрешающей силы, подобные описанному выше прибору Черни — Турнера, позволяют решать практически все доступные методу ААА аналитические задачи. Они весьма удобны как для аналитической работы, так и для проведения научных исследований, однако дороги. Поэтому для массовых анализов предпочтительнее пользоваться несколько более простыми,

но зато и значительно более дешевыми приборами. Имеется ряд специально изготавливаемых для этой цели моделей спектрофотометров, возможности которых, в общем, лишь немногим меньше, чем приборов высшего класса.

Рассмотрим в качестве примера оптическую схему спектрофотометра такого типа, хорошо зарекомендовавшего себя при проведении массовых анализов в производственных лабораториях благодаря простоте обслуживания и безотказности в эксплуатации. Прибор выпускается фирмой Perkin — Elmer под маркой 373. Его оптическая схема представлена на рис. 3.12. Монохроматор построен по известной автоколлимационной схеме Литтрова и снабжен одной дифракционной решеткой (8) размером 64×64 мм, 1800 штр/мм. При фокусном расстоянии объектива 267 мм прибор имеет обратную линейную дисперсию 1,6 нм/мм; практически разрешаемый интервал — 0,2 нм.

Относительно просто устроена равноплечная осветительная система, схожая с системой прибора IL 251. Свет от источника 1 с помощью плоского зеркала $M1$ направляется на зеркальный объектив $M2$, который дает изображение источника в центре пламени. Предварительно поток делится светоделителем 3. Далее в основном канале свет от светоделителя 4 попадает на второй конденсорный зеркальный объектив $M5$,

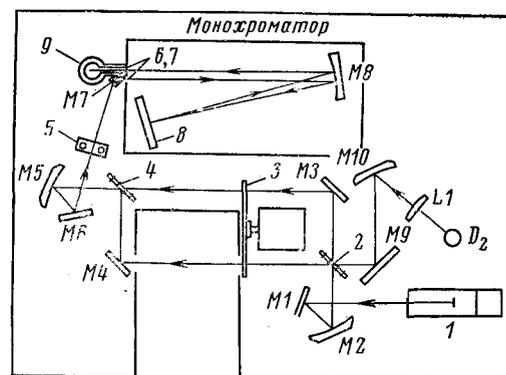


Рис. 3.12. Оптическая схема спектрофотометра модели 273 (фирма Perkin — Elmer).

который дает резкое изображение источника на входной щели монохроматора 5 с помощью плоских зеркал М6 и М7. Апертурная диафрагма 5 ограничивает сечение пучка. Из выходной щели монохроматора 7 свет попадает на ФЭУ (9).

Луч сравнения проходит через светоделитель 2 и далее, отражаясь от плоского зеркала М3, идет параллельно основному лучу, а затем через второй светоделитель 4 падает на объектив М5. Дальнейший путь обоих лучей идентичен. Модуляция обоих потоков осуществляется вращающимся сектором 3. Для вывода на оптическую ось прибора света дейтериевой лампы D₂ (корректор неселективного поглощения) служит система, состоящая из линзы L1, плоского зеркала М9 и зеркального объектива М10. Эта система дает изображение светящегося тела дейтериевой лампы также в центре пламени.

Оптические системы спектрофотометров в процессе эксплуатации обычно не нуждаются в специальном обслуживании и уходе. Возможная дефокусировка прибора вследствие случайных сотрясений или же ослабления крепления отдельных деталей может быть устранена только специалистом, имеющим навыки по юстировке оптических приборов. Нежелательно без особой необходимости снимать крышки, закрывающие оптические системы. Следует иметь в виду, что все отражательные элементы — зеркала, светоделители, решетки — покрыты снаружи ничем не защищенным мягким слоем алюминия, который при неосторожном обращении легко повредить. Ни в коем случае нельзя протирать тканью детали с алюминиевым покрытием (как это часто делают с линзами), так как это неизбежно выведет их из строя. В случае крайней необходимости их можно промывать дистиллированной водой или этиловым эфиром (но не спиртом!) с помощью очень мягкой кисти или ватных тампонов.

3.7. Усилительно-регистрирующие системы спектрофотометров

Эти системы выполняют следующие три основные функции: 1) превращение оптического сигнала в электрический; 2) усиление электрического сигнала до ве-

личины, которую способны воспринять стандартные измерительные приборы; 3) измерение и регистрацию выходного сигнала.

В связи с тем, что за последнее время в измерительных устройствах для преобразования первичных сигналов широко применяются микро-ЭВМ, стало возможным использовать их для других вспомогательных целей. Так, во многих последних моделях спектрофотометров ЭВМ следят за поддержанием режима горения и при необходимости приводят в действие устройства, предотвращающие возникновение аварийных ситуаций и т. п. Таким образом, довольно трудно строго формально разграничить различные системы прибора; однако в этом нет особой необходимости. Все же во избежание недоразумений в этом разделе мы рассмотрим только те функции ЭВМ, которые непосредственно относятся к работе системы регистрации.

Фотоприемниками в современных спектрофотометрах обычно служат фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Напомним вкратце устройство и принцип действия этого прибора, которые могут быть пояснены представленной на рис. 3.13 схемой. В стеклянном баллоне 1 помещен фотокатод 2, диафрагма 3, диноды 4—4 и анод 5, к которым с помощью делителя напряжения R₁—R₁₂ подводится напряжение порядка нескольких десятков вольт на каждый каскад. Светочувствительный слой фотокатода под действием света испускает электроны, ускоряемые полем и попадающие на первый динод. Диноды покрыты слоем, эмитирующим под действием электронной бомбардировки

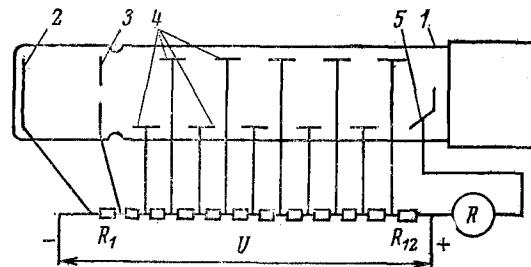


Рис. 3.13. Схема устройства фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

вторичные электроны (эффект вторичной электронной эмиссии). Так как число вторичных электронов превосходит число первичных электронов, поток электронов увеличивается от каскада к каскаду. Коэффициент усиления η ФЭУ зависит от числа каскадов и приложенного напряжения и в современных ФЭУ достигает значений $\approx 10^6$. Дальнейшее увеличение его невыгодно, так как при этом возрастает уровень шумов (отношение сигнал/шум). Ток между последним диодом и анодом подают на входное сопротивление усилителя $R_{вх}$ порядка десятков мегаом.

Спектральная чувствительность ФЭУ зависит от свойств фотослоя. В рабочей области спектра (200—700 нм) можно получить равномерную чувствительность с сурьмяно-цезиевыми катодами, содержащими добавки некоторых других щелочных элементов (мультищелочные катоды). В последнее время стали применять катоды, покрытые арсенидом галлия, у которых красная граница находится далее 800 нм. ФЭУ, таким образом, одновременно выполняет функции фотоприемника и усилителя. Весьма ценное свойство ФЭУ как усилителя — это малая чувствительность к электромагнитным помехам. Для обеспечения оптимального режима работы ФЭУ важно правильно выбрать напряжение питания и освещенность фотокатода. В оптимальном режиме ток выходного каскада должен находиться в пределах $1 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-8}$ А. Ток регулируется изменением напряжения питания с помощью аттенюатора и контролируется стрелочным гальванометром (см. рис. 3.13).

Поскольку η весьма чувствителен к изменению напряжения, для питания ФЭУ используют специальные маломощные выпрямители-стабилизаторы, поддерживающие напряжение в пределах примерно 0,1%.

Дальнейшее усиление и преобразование сигнала, необходимое для обеспечения функционирования выходных приборов, производится усилительно-преобразовательными устройствами. До последнего времени для этой цели широко применяли аналоговые системы, которые с удовлетворительной точностью позволяли получить на выходе сигнал в единицах атомного поглощения A . В этом случае для проведения анализа, как правило, нельзя было избежать построения

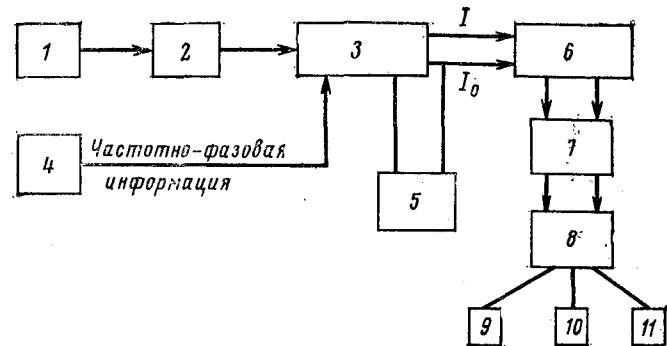


Рис. 3.14. Блок-схема усилительно-регистрающего устройства атомно-абсорбционного спектрофотометра.

градуировочного графика, так как при градуировке шкал выходных приборов непосредственно в единицах концентрации часто не удавалось достичь необходимой точности измерений.

В последних моделях спектрофотометров как иностранного, так и отечественного производства для получения необходимой информации стали широко применять системы регистрации с использованием микро-ЭВМ. Эти системы позволили решить проблему автоматической выдачи результатов анализа непосредственно в единицах концентрации на цифровом устройстве, а также при необходимости производить анализ по пиковым или же интегральным значениям импульсных сигналов в случае применения ЭТА и т. п.

Для современной вычислительной техники перечисленные выше задачи (при условии ввода в ЭВМ аналитического сигнала, пропорционального интенсивности излучения в основном канале и канале сравнения) не представляют никаких трудностей и могут быть решены с помощью простейших ЭВМ с несколькими стандартными, наперед заданными программами, выбираемыми по усмотрению экспериментатора.

Поскольку устройство ЭВМ и техника работы с ними представляют совершенно самостоятельную область знаний, мы здесь ограничимся лишь рассмотрением общих принципов устройства систем регистрации,

основанных на применении цифровых ЭВМ, которые могут быть пояснены блок-схемой, представленной на рис. 3.14. Электрические сигналы с нагрузочного сопротивления ФЭУ (1), представляющие собой последовательность П-образных импульсов, частота которых задается скоростью вращения сектора обтюра, подаются на предусилитель 2. Частота модуляции обычно выбирается близкой к 300 Гц (но не кратной частоте сети), что позволяет снизить роль собственных шумов пламени.

С выхода предусилителя сигналы поступают на демодулятор 3 (синхронный детектор). Сигналы синхронизации поступают на демодулятор с датчиков 4, установленных на обтюраторе. Демодулятор, таким образом, разделяет последовательность П-образных импульсов, поступающих на его вход, на две последовательности, как это показано на схеме. В одной из них амплитуда импульсов пропорциональна интенсивности света в основном канале (1), а в другом — интенсивности света в канале сравнения (I_0). Во втором канале на выходе демодулятора установлен стрелочный гальванометр 5, по показаниям которого регулируют напряжение на ФЭУ, как указывалось выше.

Для ввода информации в цифровые ЭВМ необходимо преобразовать напряжение сигнала в частоту таким образом, чтобы количество импульсов, подаваемое на вход этого устройства, было пропорционально его амплитуде. Эта операция выполняется после предварительного усиления сигнала усилителем 6 с помощью преобразователя 7. Трансформированная ЭВМ (8), согласно выбранной программе, информация поступает через промежуточные блоки на выходные приборы: цифровый печатник 9, цифровой вольтметр («дисплей») 10, потенциометр 11. Выбор программы работы измерительного устройства осуществляется набором на цифровом табло ЭВМ, а также с помощью органов управления, расположенных на передней панели спектрофотометра.

Рассмотрим в качестве примера несколько наиболее часто используемых вариантов выбора программы. При проведении массовых анализов с использованием пламени обычно пользуются цифровым печатником, а сигнал измеряют либо в единицах атомного поглоще-

ния, либо в единицах концентрации. В соответствии с выбором системы единиц устанавливают ручку управления. Если считают в единицах атомного поглощения, то нужно только набрать на табло ЭВМ время интегрирования сигнала. При введении в пламя анализируемого раствора на световом табло цифрового вольтметра ЭВМ появляется сигнал в единицах атомного поглощения, который при нажатии на соответствующую клавишу фиксируется на ленте цифрового печатника. При использовании в этом варианте потенциометра (вместо цифрового печатника) показания последнего будут пропорциональны атомному поглощению; коэффициент пропорциональности может быть различным.

Если считают в единицах концентрации, то после соответствующей установки ручки управления следует ввести в память ЭВМ данные об образцах сравнения. Для этого на табло набирают значение, соответствующее концентрации определяемого элемента в образце сравнения, а затем вводят образец в пламя. Нажатием нужной клавиши вводят информацию в память машины. Точно так же поступают и со вторым образцом сравнения. После проведения этих операций на световом табло прибора при введении в пламя очередного образца появятся цифры, соответствующие содержанию определяемого элемента, которые при желании могут быть зафиксированы цифровым печатником. Необходимо, однако, помнить, что этот прием допустим только для линейных участков градуировочных характеристик, так как показания прибора пропорциональны величине атомного поглощения A . Во многих современных спектрофотометрах, однако, предусмотрена возможность аппроксимации нелинейных участков характеристик линейными функциями. Для этого в память машины вводят сведения о содержании определяемого элемента в необходимом для достаточно точной аппроксимации числе образцов сравнения.

Приведенные примеры дают достаточно ясное представление о технических возможностях регистрирующих систем современных спектрофотометров; более подробные сведения по этому вопросу будут изложены в следующей главе.

Напомним, что практически все атомно-абсорбционные спектрофотометры могут также работать и в эмиссионном варианте, т. е. измерять интенсивность спектральных линий, излучаемых пламенем. В этом случае, естественно, ЛПК или другой источник света выключают. При работе в эмиссионном варианте используют специальный обтюратор, модулирующий излучаемый пламенем световой поток. При переходе к эмиссионным измерениям показания выходных приборов пропорциональны интенсивности излучения и выражены, таким образом, в произвольных единицах. Усилительно-регистрирующее устройство работает в этом случае как линейный усилитель. Такая возможность предусмотрена конструкцией схемы.

Устройство цифрового вольтметра, используемого в качестве одного из выходных приборов, не требует пояснений, поскольку этот прибор в настоящее время широко применяется в различного рода калькуляторах и других общепотребительных вычислительных устройствах и, по существу, относится к системе встроенной ЭВМ. Он функционирует при работе по любой программе измерений. Цифропечатающее устройство подключается к выходу ЭВМ через промежуточный блок и представляет собой стандартный исполнительный механизм. Цифропечатник обычно дублирует показания светового табло ЭВМ и, кроме того, фиксирует порядковый номер пробы. При желании возможно подключение цифропечатающих устройств типа телетайпов.

В некоторых случаях, в основном при работе с ЭТА, а также при проведении научных исследований, целесообразно регистрировать сигнал с помощью самопишущего потенциометра. Для подключения этого прибора имеется специальный выход, рассчитанный на максимальное напряжение 10 мВ. Сигнал на этом выходе при работе в абсорбции пропорционален атомному поглощению, а при эмиссионных измерениях — интенсивности линии. В комплект спектрофотометра обычно включают малоинерционные приборы с пробегом шкалы не более 0,1 с, широким диапазоном скоростей движения ленты и измеряемых напряжений.

Применение самописца особенно удобно при определении малых концентраций, изучении формы сигнала, а также при использовании приема расширения шкалы. Суть этого приема сводится к простому увеличению чувствительности потенциометра, допустим, с помощью перехода от шкалы на 10 мВ к шкале на 1 мВ и необходимому смещению точки начала отсчета, благодаря чему становится возможным в относительно большом масштабе записывать сигналы, соответствующие малым величинам атомного поглощения, и таким образом увеличивать реально достижимую чувствительность определений.

Очевидно, однако, что увеличение масштаба целесообразно лишь до тех пор, пока не станут заметными флуктуации отсчета (сигнала) при записи «нулевой линии» (т. е. сигнала, соответствующего значению $A = 0$). Дальнейшее увеличение масштаба только затруднит наблюдение, не принося никаких выгод.

3.8. Вспомогательное оборудование и нестандартные системы атомизации

Во многих спектрофотометрах используют различные вспомогательные устройства, позволяющие механизировать и автоматизировать некоторые выполняемые в процессе анализа операции, например ввод анализируемых растворов в пламя или ЭТА, зажигание и гашение пламени и т. п. Использование подобных устройств во многих случаях существенно облегчает обслуживание приборов и повышает производительность.

Довольно давно стали применять различные системы для автоматического ввода анализируемых растворов в пламя. Впервые такая система была разработана и применена автором [66] в автоматическом эмиссионном спектрофотометре для пламени. В настоящее время весьма близкие по конструкции и принципам действия системы автоматического ввода (САВ) придают в комплект некоторых приборов, например, спектрофотометра фирмы Perkin — Elmer модели 5000, ЭТА той же фирмы модели HGA-74 и более поздних моделей и многих других приборов (не обязательно атомно-абсорбционных), предназначенных для анализа растворов.

В большинстве таких систем применяют дисковые держатели, по окружности которых располагают гнезда для помещения стаканчиков с растворами. Диск держателя после установки в нем стаканчиков периодически поворачивается на заданный угол, соответствующий угловому расстоянию между осями отверстий гнезд и остается в неподвижном положении в течение времени, необходимого для записи сигнала. Отбор раствора производится

В этот момент с помощью специального механизма, который погружает в раствор конец гибкого всасывающего капилляра распылителя, а при работе с ЭТА вводит отобранную порцию раствора в графитовую печь. Необходимую при использовании САВ синхронизацию всех операций осуществляют с помощью автоматики, задающей режим работы. Применение САВ позволяет таким образом автоматически осуществлять запись результатов измерения сигнала (результатов анализа) для целой партии анализируемых проб, что существенно повышает производительность работы при проведении массовых анализов однотипных объектов.

К вспомогательному оборудованию можно причислить также ряд систем, обеспечивающих автоматическое управление некоторыми блоками спектрофотометра или выполняющими функции синхронизации работы отдельных устройств, а также и системы автоблокировки. Устройство и назначение систем автоматического управления (АСУ) в различных моделях приборов нестандартно. Здесь мы ограничимся кратким описанием действия некоторых наиболее распространенных АСУ, не входящих в систему регистрации.

Почти во всех спектрофотометрах, даже в относительно устаревших моделях, имеются АСУ для блоков газораспределения, которые после установки нужного режима, т. е. давления и расхода газов, производят автоматическое зажигание пламени и гашение его при условии выключения подачи газов в последовательности, обеспечивающей безопасность. Конечно, все эти операции при известном навыке можно выполнить вручную, но в некоторых случаях это не просто. Так, для зажигания пламени ацетилен-дinitроксид необходимо предварительно, после установки режима расхода и давления, сначала зажечь обогащенное ацетилено-воздушное пламя и только затем перейти от подачи воздуха к подаче дinitроксида. Ошибки в последовательности и ритме выполнения операций переключения потоков, как правило, приводят к проскоку пламени в конденсационную камеру и взрыву газовой смеси. АСУ позволяет выполнить все эти операции в нужной последовательности и совершенно безопасно. Рабочими органами в этой системе служат клапаны с электромагнитными исполнительными механизмами, а управление ими осуществляется АСУ. В последних моделях эти функции выполняет ЭВМ. Точно так же при выключении соответствующего тумблера АСУ в обратном порядке производит гашение пламени в (описанном случае) через переход от пламени дinitроксид — ацетилен к обогащенному ацетилено-воздушному).

К вспомогательному оборудованию относятся также компрессоры, баллоны со сжатыми газами, редукторы и прочая аппаратура, необходимые для питания горелок и распылителей. В большинстве случаев в этих системах используют стандартное общепотребительное оборудование, и поэтому подробное его описание не представляет интереса.

В некоторых случаях, в частности при определении ртути, мышьяка, селена, пределы обнаружения можно значительно снизить, предварительно восстанавливая эти элементы в специальных реакторах. Интересно отметить, что ртуть была одним из первых элементов, определяемых методом атомной абсорбции. При использовании для ее определения пламени трудно достичь доста-

точно низких для практических целей пределов обнаружения; лучшие результаты дает применение непламенной атомизации. Возможность применения этого приема основана на том, что металлическая ртуть уже при сравнительно низкой температуре легко испаряется и в газовой фазе находится в атомном состоянии, не образуя димеров, как, например, свинец или медь. Таким образом, для определения ртути достаточно восстановить до металла ртутьсодержащие соединения, а затем перевести металлическую ртуть в газовую фазу. Разработано несколько вариантов аппаратуры и методик, основанных на использовании этой идеи (см., например, [11, с. 290—292 и 319—320]). Многие фирменные спектрофотометры снабжены специальной аппаратурой, необходимой для работы по этому методу.

Здесь мы опишем в качестве примера одну из наиболее употребительных для определения ртути систем. Анализируемую пробу предварительно переводят в раствор, в котором ртуть содержится в виде сульфата. Раствор помещают в колбу-реактор, куда затем приливают раствор хлорида олова, восстанавливающего ртуть до металла. Затем с помощью циркуляционного насоса прокачивают находящуюся в системе газовую смесь, содержащую выделившиеся пары ртути, через кювету с кварцевыми окнами, устанавливаемую на оптической оси конденсорной системы спектрофотометра вместо пламени или ЭТА. Для очистки потока газов от частиц аэрозолей служит фильтр. Так как система коммуникаций реактора замкнута, то в ней спустя несколько десятков секунд после начала реакции устанавливается равновесная концентрация паров ртути; при этом атомное поглощение ее аналитической линии (253,7 нм) достигает максимума.

В описанных условиях даже при комнатной температуре содержащаяся в растворе ртуть переходит в газообразное состояние, благодаря чему достигаются довольно низкие пределы обнаружения (примерно 1 нг). Для получения градуировочной характеристики, как обычно, используют растворы с известным содержанием ртути.

Похожую по устройству аппаратуру применяют для работы по так называемому гидриднему методу. Идея этого метода известна сравнительно давно и основана на способности некоторых элементов (мышьяка, селена, сурьмы и некоторых других) образовывать при восстановлении атомным водородом легколетучие гидриды.

Аппаратура, выпускаемая фирмой Perkin — Elmer для работы по гидриднему методу, показана на рис. 3.15. Анализируемый раствор помещают в колбу-реактор 4. Открывая кран 11, сначала продувают системы аргоном, поступающим через шланг 8. Затем кран закрывают и через воронку 1 в колбу вводят таблетку борогидрида натрия с помощью крана 2. При этом в колбе начинается реакция, приводящая к образованию газообразного гидрида определяемого элемента. Образующиеся газы скапливаются в колбе и резиновом баллоне 7. По окончании реакции открывают кран 11 и продукты реакции током аргона выносятся через шланг 9 в пламя. После фиксации сигнала абсорбции на самописце колбу отделяют от верхней части установки, опуская подставку 5, удаляют раствор и промывают колбу. Установку крепят на штативе 6 захватом 10.

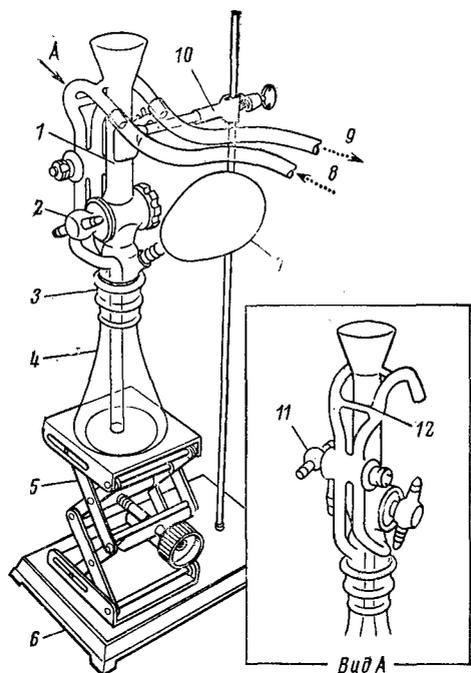


Рис. 3.15 Установка для работы по гидридному методу.

Гидридным методом определяют преимущественно мышьяк и селен. В этих случаях удается довольно значительно снизить пределы обнаружения; однако воспроизводимость определения гидридного метода несомненно хуже, чем при прямом введении анализируемых растворов в пламя.

Как уже было отмечено в разд. 2.2, при работе по гидридному методу рекомендуется применять диффузное водородно-аргоновое пламя, которое имеет относительно низкое неселективное поглощение в коротковолновой области спектра, где расположены аналитические линии мышьяка (193,7 нм) и селена (196,0 нм). Однако в последнее время была разработана комбинированная аппаратура, пригодная и для определения ртути, и для анализа по гидридному методу. В этих комбинированных системах используют нагреваемую кварцевую кювету. При определении ртути ее нагревают обычно не выше 250 °С, а при использовании гидридного метода — до температур ≈ 1000 °С, что достаточно для термической диссоциации гидридов. Преимущество этого способа при работе с гидридами состоит в том, что удается достигнуть существенно меньшего неселективного поглощения (по сравнению с пламенами) и тем самым снизить пределы обнаружения мышьяка, селена и других определяемых гидридным методом элементов.

В остальном принцип работы комбинированной установки не отличается от описанных выше, однако конструктивно она более совершенна; управление ею автоматизировано. Установка подобного типа выпускается фирмой Perkin—Elmer под маркой MHS-1.

3.9. Некоторые модели атомно-абсорбционных спектрофотометров

Здесь мы опишем в качестве примеров конструктивных решений несколько наиболее удачных, с нашей точки зрения, моделей спектрофотометров, как отечественных, так и зарубежных.

Один из наиболее совершенных спектрофотометров отечественного производства, к тому же хорошо зарекомендовавший себя в эксплуатации — прибор «Сатурн», разработанный и выпускаемый Северо-Донецким опытно-конструкторским бюро автоматики [68]. Поскольку в работе [68] приведено весьма подробное описание этого прибора, мы ограничимся рассмотрением особенностей его устройства и принципов конструкции, представление о которых дает приведенная на рис. 3.16 функциональная схема. Распылительная система прибора и горелка, помещаемые в отдельном блоке I, мало чем отличаются от описанных в разд. 3.4. Система рассчитана на питание горючими газами (ацетиленом или пропаном) и динитроксидом из баллонов, а воздухом — от компрессора 3. На схеме условно показаны горелка I, распылитель 2,

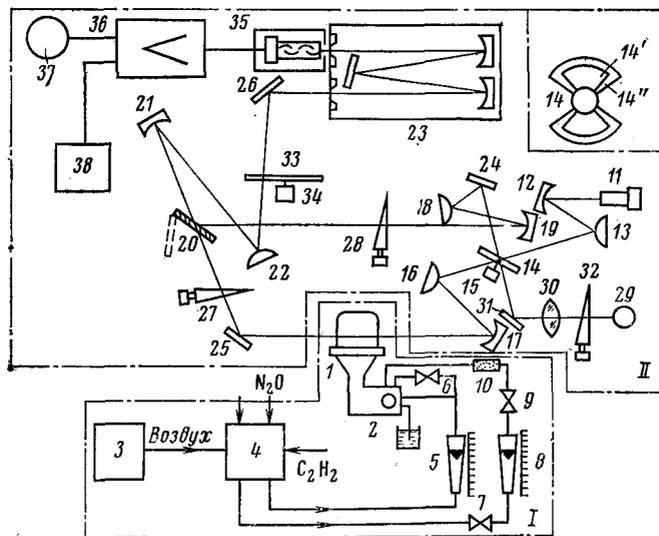


Рис. 3.16 Функциональная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра «Сатурн».

ротаметры 5 и 8, регулирующие клапаны 6 и 7 и стабилизатор давления газов 4. Для предотвращения аварийных ситуаций служат огнепреградитель 10 и пневмодумблер 9.

Оптическая и усилительно-регистрационная система прибора расположены в одном блоке 11 и близки по конструкции описанным в разд. 3.2, 3.6 и 3.7. Прибор может работать как по двух-, так и по однолучевой схемам и по схеме с компенсацией неселективного поглощения. Осветительная система устроена следующим образом: свет от ЛПК 11 с помощью двухзеркального объектива 12—13 направляется на зеркальный секторный модулятор 14 (изображен отдельно в правом верхнем углу), вращаемый двигателем 15. Основной луч, пройдя между лопастями модулятора, посредством двухзеркального объектива 16—17 фокусируется в центре пламени и далее плоским зеркалом 25 направляется на светоделитель 20. На этот же элемент с помощью идентичной системы, состоящей из плоского зеркала 24 и двухзеркального объектива 18—19, направляется и луч сравнения. Далее оба луча посредством двухзеркального объектива 21—22 и плоского зеркала 26 попадают на входную щель монохроматора 23. Кинетически связанные между собой жалюзные заслонки 27—28 служат для выравнивания интенсивности обоих лучей. При работе по однолучевой схеме светоделитель 20 выводится в положение, указанное пунктиром. В этом случае может быть использована система коррекции, для чего свет от дейтериевой лампы 29 с помощью линзы 30 и плоского зеркала 31 выводится на оптическую ось системы вместо луча сравнения. Жалюзная заслонка 32 в этом случае позволяет уравнивать интенсивность обоих лучей.

При работе в эмиссионном варианте модуляции светового потока производится обтюратором 33, вращаемым двигателем 34. Приемником излучения служит ФЭУ (35). Усилитель 36 выполняет те же функции, что и описанная в разд. 3.7 схема регистрации. Выходными приборами служат стрелочный гальванометр 37 и самопишущий потенциометр 38.

В спектрофотометре «Сатурн» используют монохроматор Черни—Турнера с решеткой 1200 штр/мм и фокусными расстояниями объективов 400 мм, снабженный набором щелей фиксированной ширины (от 0,05 до 2 мм). В комплект прибора включен ЭТА системы Б. В. Львова, принцип действия которого описан в работе [4]. Конструктивное оформление ЭТА подробно описано в цитированной работе [68]. Тбилиским СКБ АП разработаны однолучевые (С-302) и двухлучевые (С-112) спектрофотометры (их выпускает Киевский завод аналитических приборов). Мы опишем прибор С-112, схема которого дана на рис. 3.17. Более подробные сведения об этом приборе можно найти в работе [69]. В конструкции прибора использован блочный принцип. Монохроматор и осветительная система собраны в одном блоке. Отдельно выполнен газораспределительный блок и блок, в котором смонтировано усилительно-регистрающее устройство и встроены стрелочный выходной прибор. Кроме того, можно подключать к блоку регистрации цифровой миллиамперметр или потенциометр типа КСП-4, помещаемые отдельно. Отдельно расположены также блоки питания ЛПК и ФЭУ. Конструкция прибора позволяет работать как по методу атомно-абсорбционного анализа, так и пла-

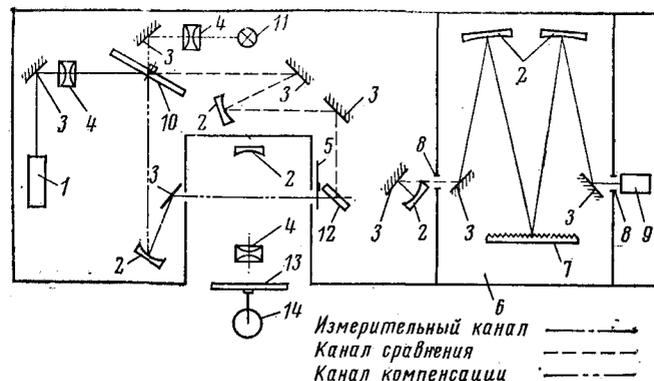


Рис. 3.17. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра С-112.

менной эмиссионной спектроскопии. Возможно использовать и метод атомной флуоресценции.

Прибор рассчитан на использование пламен смесей ацетилена или пропана с воздухом, а также пламени динитроксид-ацетилен.

Осветительная система построена по стандартной принципиальной схеме. Свет от ЛПК (1) с помощью плоского зеркала 3 и конденсорной линзы 4 направляется на секторный зеркальный модулятор 10, разделяющий его на основной луч и луч сравнения. В основном (измерительном) канале плоское зеркало 3 горелки, а зеркальный объектив 2 направляет луч по продольной оси симметрии, фокусирует изображение источника в центре пламени (на рисунке не показано). Далее свет проходит через светоделитель 12 и посредством плоского зеркала 3 и зеркального объектива 2 направляется на входную щель монохроматора 8. В канале сравнения свет направляется на светоделитель 12 системой, состоящей из двух плоских зеркал 3 и зеркального объектива 2, как это показано на схеме. Далее оба луча идут по одному каналу.

В спектрофотометре использован монохроматор, построенный по схеме Эберта—Фасти (см. разд. 3.6). Монохроматор имеет решетку 1200 штр/мм; фокусное расстояние его объективов 300 мм. Щели монохроматора с плавной регулировкой до 0,4 мм. При ширине щелей 0,1 мм достигается разрешение не хуже 0,5 нм. ФЭУ (9) помещен за выходной щелью монохроматора 8.

В приборе используется общеупотребительная система коррекции неселективного поглощения, состоящая из дейтериевой лампы 11, конденсорной линзы 4 и плоского зеркала 3. Кроме того, для работы по методу атомной флуоресценции прибор снабжен специальным осветителем: источником первичного излучения 14, модулятором 13 и конденсорной линзой 4. Модулятор 5 используют при работе в эмиссионном варианте для модуляции излучения пламени (в этом случае модулятор 10 не работает). В комплект прибора входят также ЭТА типа печи Массмана и

атомизатор типа капсула — пламя, предложенный Б. В. Львовым [70]. Для нагрева атомизаторов в комплекте имеется блок, обеспечивающий автоматический четырехступенчатый режим нагрева с максимальной температурой нагрева до 2700 °С, подобный описанному в разд. 3.5.

В работе [71] описан разработанный в ВНИИ Цветметавтоматика прибор «Спектр-4», сконструированный на базе монохроматора МДР-3. В отличие от описанных выше приборов, «Спектр-4» помимо выхода на потенциометр КСП-4, имеет выход на цифropечатающее устройство. Схема регистрации прибора основана на использовании клавишной вычислительной машины 15ВСМ-5. Принцип работы схемы регистрации в основном не отличается от принципа действия аналогичных схем регистрации, в которых использованы ЭВМ (см. разд. 3.7).

Спектрофотометр состоит из трех отдельных блоков относительно больших габаритов, что делает прибор довольно громоздким. По своим аналитическим характеристикам он не уступает аналогичным (одноканальным) приборам лучших зарубежных фирм.

Атомно-абсорбционные спектрофотометры выпускаются также большинством зарубежных фирм, специализирующихся на изготовлении аналитического оборудования. Последнее время наметилась тенденция к довольно четкому разграничению ассортимента выпускаемых приборов. Широкое применение микрорадиоэлектроники, в частности микро-ЭВМ, как в измерительных схемах, так и в системах управления, позволило наладить производство относительно недорогих приборов, оснащенных полностью автоматизированным управлением и поэтому предельно простых и вместе с тем весьма надежных в эксплуатации. Типичным примером такого прибора может служить спектрофотометр модели 373 фирмы Perkin — Elmer, отдельные системы которого и его оптическая схема уже были описаны в разд. 3.6 и 3.7. Прибор имеет относительно небольшие габариты и вес, благодаря использованию микро-ЭВМ прост в обслуживании, и вместе с тем, обеспечивает не менее высокие метрологические показатели, чем более сложные и дорогие приборы прежних выпусков.

По тому же пути пошли многие другие известные приборостроительные фирмы, сосредоточившие основное внимание на выпуске приборов подобного типа, например Ray — Unicam (прибор QR2900), Beckman (прибор 1272M), Bard — Atomic (прибор А5100) и другие. Все перечисленные приборы — двухлучевые, снабженные микро-ЭВМ и по отдельным заказам — всеми современными дополнительными устройствами — ЭТА, САВ и т. п.

С другой стороны, промышленностью разработаны и выпускаются, хотя и в значительно меньших количествах, универсальные спектрофотометры, в которых использованы новейшие конструкторские разработки. Примером такого универсального автоматизированного прибора может служить выпускаемый фирмой Perkin — Elmer спектрофотометр модели 5000. Прибор может без вмешательства оператора провести последовательное определение 6 элементов в 50 растворах. При этом автоматика прибора обеспечивает необходимую для этого смену ламп, установку щелей, вывод аналитических линий, смену пламен и т. д. и т. п. Оператору необходимо только установить в диск САВ стаканчики с

пробами и образцами сравнения и ввести в память ЭВМ нужную программу, вставив соответствующую магнитную карточку. Все остальное, вплоть до выдачи на ленте цифropечатника готовых результатов, выполняется автоматически. Выполнение заданной программы измерений полностью контролируется микро-ЭВМ.

Прибор оснащен светосильным монохроматором с высокой разрешающей силой, в котором использована решетка 84×84 мм, 2880 штр/мм, обеспечивающая разрешение $\approx 0,03$ нм. Для коррекции неселективного поглощения в оптической системе прибора используют два источника света: дейтериевую лампу в ультрафиолете и вольфрам-галогенидную — в видимой области. При желании спектрофотометр может быть оснащен дополнительными устройствами — ЭТА модели HGA-500 с программным управлением, телетайпом и т. д.

Приборы подобного типа более универсальны и могут быть использованы как в лабораторной практике, так и для массовых анализов однотипных проб в условиях производства. При относительно малом объеме аналитической работы их применение, однако, вследствие относительно высокой стоимости, может оказаться нерентабельным.

4.1. Вводные замечания

В настоящее время принято рассматривать количественный анализ вещества как измерение. Согласно рекомендациям ИЮПАК [17], под количественным анализом вещества подразумевается «экспериментальное определение (измерение) концентрации (количества) химических элементов (соединений) или их форм в анализируемом веществе в виде границ доверительного интервала или числа с указанием стандартного отклонения». Тем самым (как это частично отражено в приведенной формулировке) узаконивается возможность применения к химическому анализу всего формального аппарата математической статистики точно так же, как и к любому другому измерению какой-либо физической величины (длины, массы, скорости и т. п.). Принятие этой точки зрения существенно облегчает истолкование результата анализа прежде всего потому, что вне зависимости от принципиальных основ того или иного метода анализа становится правомочной его формальная оценка с помощью общепринятых при любых измерениях метрологических критериев.

Естественно, что при решении вопроса о целесообразности применения какого-либо метода к решению поставленной аналитической задачи прежде всего приходится оценить, удовлетворяют (или не удовлетворяют) метрологические характеристики данного метода предъявляемым требованиям, которые вытекают обычно из соображений технологического характера, требований к чистоте химических реагентов и т. д. Очень часто, однако, существует несколько аналитических приемов, которые с этой точки зрения оказываются пригодными. Тогда обычно отдают предпочтение наименее трудоемкому, или, что практически одно и то же, наиболее производительному. Про-

изводительность, таким образом, является одной из важнейших характеристик аналитического метода в целом и каждой частной методики в отдельности. В частности, несомненно, что высокая производительность — одно из основных качеств, способствовавших успеху метода атомной абсорбции.

При оценке метрологических характеристик мы пользовались только стандартными приемами, достаточно полно освещенными в многочисленных руководствах (например [72, 73]), которые, по всей вероятности, хорошо известны читателю. Говоря о производительности, мы по возможности старались оценить трудоемкость всех операций, из которых состоит процесс анализа.

Следует заметить, что из всех методов спектрохимического анализа атомно-абсорбционный (как, впрочем, и эмиссионный при использовании пламени) наиболее близки по процессу анализа к методам «мокрой» химии. В большинстве этих методов можно схематично разбить процесс анализа на следующие этапы: 1) взятие навесок; 2) разложение проб и перевод их в раствор; 3) подготовка раствора к анализу (отделение мешающих элементов, перевод в мерные колбы, разбавление и доведение до метки и т. п.); 4) получение градуировочных характеристик измерительного прибора; 5) измерение аналитического сигнала; 6) расчет результатов анализа.

Процесс атомно-абсорбционного анализа также укладывается в эту формальную схему, однако особенность так называемой «конечной» операции неизбежно влияет на все подготовительные. Так, при использовании этого метода часто можно ограничиться разложением пробы и переводом ее в раствор, не прибегая к отделению каких-либо элементов. Однако (в основном при работе с ЭТА) все же нельзя заранее предвидеть, будет ли влияние состава пробы на результат анализа незначимым. Поэтому автор счел целесообразным рассмотреть причины появления систематических погрешностей на отдельных наиболее типичных для метода примерах.

Точно такой же подход был осуществлен и при изложении других вопросов, относящихся к методике, в том числе к метрологии. В частности, мы не

рассматривали вопросов, общих для всех аналитических методов (представительность навески, оценка погрешностей, связанных с подготовкой проб к анализу, и т. п.). По тем же причинам описание частных методик анализа приводилось лишь в качестве характерных примеров использования того или иного общего методического приема.

4.2. Метрологическая характеристика метода

Химический анализ есть измерение массы содержащихся в пробе одного или нескольких элементов или же (при определении концентрации) отношения массы одного из элементов к массе всей пробы. Можно также говорить об измерении количества атомов или молей, что в сущности одно и то же. Следует, однако, различать определение абсолютного содержания и определение концентрации, так как в последнем случае возникает вопрос об однородности анализируемых объектов и о представительности пробы. Эти вопросы не связаны со спецификой метода анализа и по существу составляют отдельную проблему в аналитической химии, и поэтому их обсуждение выходит за рамки настоящей книги.

Поскольку рассматриваемые ниже аналитические приемы предусматривают предварительное растворение проб, а раствор можно считать однородным, то термин «концентрация» в атомно-абсорбционном анализе соответствует среднему содержанию определяемого элемента в пробе. Для дальнейшего изложения важно учесть, что при проведении анализа с использованием пламени аналитический сигнал функционально связан именно с концентрацией элемента в растворе; количество нужного для анализа раствора определяется только временем, необходимым для получения отсчета прибора. Напротив, при работе с ЭТА величина отсчета в основном определяется абсолютным количеством введенного в реактор элемента и поэтому объем раствора необходимо строго дозировать.

Перейдем теперь к рассмотрению вопросов, непосредственно связанных с метрологией. Мы будем придерживаться терминологии, рекомендуемой в [17]. Будем считать, что при работе по методу ААА распределение погрешностей является нормальным (гауссовым) или что, во всяком случае, отклонения фактического распределения от нормального незначительны и при проведении практического анализа ими можно пренебречь, как это было подтверждено многочисленными исследованиями. Примем также, что в подавляющем большинстве случаев для оценки погрешности методики возможно получить представительные выборки результатов определений (это положение вполне оправдано практикой и позволяет существенно упростить изложение без ущерба для строгости).

Как известно, метрологическая характеристика того или иного аналитического метода имеет два основных аспекта. В первом случае речь идет о возможности обнаружения наименьшей кон-

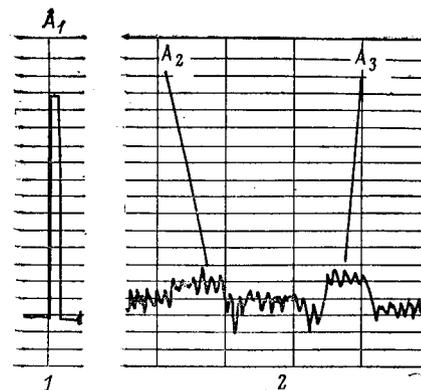


Рис. 4.1. Иллюстрация роли шума при записи аналитического сигнала на потенциометре.

центрации или же наименьшего абсолютного количества искомого элемента в пробе с заданной доверительной вероятностью. Во втором случае, характерном для определения относительно больших концентраций элемента, исследователя больше интересует качество анализа, т.е. его воспроизводимость и правильность (см. [17]). Нетрудно показать, как это и будет сделано ниже, что эти два аспекта тесно связаны между собой.

Аналитический сигнал, регистрируемый спектрофотометром, можно рассматривать как сумму полезного сигнала и помех («шума»). Погрешность измерений определяется в конечном итоге величиной отношения полезный сигнал/шум. В ААА полезный сигнал определяется величиной атомного поглощения, уровень же шумов зависит в основном от степени стабильности работы распылительной системы и стабильности свойств самого пламени. При работе с ЭТА непостоянство отсчета при отдельных измерениях связано с невоспроизводимостью процесса атомизации и ошибками пробоотбора. Если содержание элемента в пробе существенно выше предела обнаружения, то погрешность измерений при использовании современной аппаратуры обычно заметной роли не играет. Очевидно, что при уменьшении концентрации определяемого элемента величина поглощения уменьшается, в то время как уровень шумов в первом приближении остается постоянным; поэтому снижение концентрации элемента (или его абсолютного количества при работе с ЭТА) неизбежно влечет за собой также и уменьшение отношения сигнал/шум. Погрешность определения при этом возрастает. Качественно это явление чрезвычайно наглядно видно при регистрации сигнала на ленте потенциометра (рис. 4.1). Если при относительно большой величине поглощения амплитуда шумов намного меньше величины сигнала и сигнал (A_1) отчетливо виден (регистраграмма 1), то при полезном сигнале, по величине сравнимом с амплитудой

шумов, регистрация становится затруднительной (регистраграмма 2, A_2 , A_3).

Числовым критерием, позволяющим объективно судить о возможности обнаружения искомого элемента в пробе, служит понятие «предел обнаружения». Следует подчеркнуть некоторую условность, неизбежно связанную с его применением. Нетрудно видеть, что при анализе проб, в которых содержание искомого элемента близко к пределу обнаружения, возможны ошибки даже качественного характера, т. е., например, можно не обнаружить элемент в пробе, в которой он имеется, или же, наоборот, зафиксировать его в пробе, в которой его нет (см. рис. 4.1, A_2). Собственно говоря, речь идет лишь о вероятности ошибки того или иного рода. В аналитической химии традиционно принято считать пределом обнаружения такую концентрацию элемента, при которой его присутствие в пробе будет обнаружено с доверительной вероятностью 0,95. Это содержание (при условии нормального распределения погрешностей) численно равно удвоенной величине стандартного отклонения $2s_0$ (измеренному для концентрации, близкой к пределу обнаружения). Таким образом, в рассматриваемой ситуации в среднем лишь в 5 случаях из 100 произойдет ошибка качественного характера. Воспроизводимость определений при концентрациях, близких к пределу обнаружения, будет невелика. Так, например, относительное стандартное отклонение при содержании, равном $2s_0$, будет равно $s_r = s_0/2s_0 = 0,50$. Поэтому в случаях, когда требуется большая надежность, часто принимают за предел обнаружения содержание, численно равное $3s_0$, что соответствует доверительной вероятности 0,997 и величине s_r , равной 0,33.

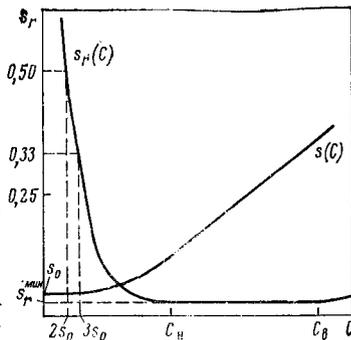
Очевидно, что при увеличении концентрации искомого элемента в пробе до значений, существенно превышающих предел обнаружения, вероятность ошибки его качественного открытия практически можно считать равной нулю, а сам факт открытия — достоверным. В этой ситуации речь может идти лишь о воспроизводимости определений.

Очевидно, что величина погрешности является одной из наиболее важных характеристик метода, позволяющих судить не только о воспроизводимости анализа, но и о значении предела обнаружения. Необходимо, однако, иметь в виду, что погрешность не имеет постоянного значения, а является функцией концентрации. Знание вида этой зависимости весьма существенно для характеристики метода в целом и отдельных частных методик анализа.

Для многих аналитических методов, и в том числе и для атомно-абсорбционного анализа, графики зависимости s и s_r от концентрации (так называемые скедастические кривые) имеют вид, показанный на рис. 4.2. Характерно, что относительное стандартное отклонение s_r в довольно большом диапазоне концентраций имеет почти постоянное значение, близкое к минимальному, которое для современных приборов высшего класса обычно не превышает 0,01—0,02. В этой области стандартное отклонение, как это следует из соотношения $s = Cs_r^{\text{мин}}$, пропорционально концентрации.

Рис. 4.2. Вид зависимости стандартного отклонения (s) и относительного стандартного отклонения (s_r) от концентрации определяемого элемента (скедастические кривые):

$2s_0$ и $3s_0$ — концентрации, соответствующие пределам обнаружения по 2 s -критерию и 3 s -критерию; C_H и C_B — границы диапазона рабочих (оптимальных) концентраций; $s_r^{\text{мин}}$ — минимальное значение s_r в этом диапазоне; s_0 — постоянное значение стандартного отклонения, типичное для малых содержаний (сравнимых с пределом обнаружения).



При уменьшении концентрации определяемого элемента в растворе s_r постепенно возрастает, причем в области, где значение концентрации сравнимо с пределом обнаружения, s_r быстро увеличивается примерно по гиперболическому закону. Такой вид зависимости $s_r(C)$, как уже отмечалось, весьма характерен для многих аналитических методов; в частности, автором в работе [74] было показано, что зависимость $s_r(C)$ может быть довольно точно аппроксимирована гиперболической функцией вида

$$s_r(C) = a/C + s_r^{\text{мин}} \quad (4.1)$$

где a — некоторая постоянная; $s_r^{\text{мин}}$ — значение s_r в диапазоне концентраций, где его можно считать приблизительно постоянным.

В более поздних работах была показана корректность применения соотношения (4.1) также и при работе по методу ААА.

Очевидно, что наиболее выгодно работать именно в диапазоне концентраций, в котором s_r постоянно и близко к минимальному ($s_r^{\text{мин}}$). Поэтому этот диапазон часто называют «диапазоном рабочих концентраций», а его границы указывают в проспектах приборов в разделе «общих рекомендаций».

В диапазоне относительно малых концентраций, где наблюдается быстрое возрастание s_r при уменьшении содержания определяемого элемента, стандартное отклонение s сохраняет постоянное значение s_0 . Поскольку s_r в этой области велико, можно, применяя соотношение (4.1), пренебречь величиной $s_r^{\text{мин}}$. Тогда получим: $s_r = s_0/C$. Таким образом, в соотношении (4.1) постоянная $a \approx s_0$. Именно это значение стандартного отклонения и следует использовать при оценке пределов обнаружения.

Мы видим, таким образом, что скедастические зависимости позволяют составить полное представление о метрологических характеристиках методики анализа. К сожалению, однако, их не всегда удается построить. Тем не менее, зная пределы обнаружения и границы диапазона рабочих концентраций из таблиц, можно с помощью соотношения (4.1) с достаточной для практических

целей точно рассчитать значения s_r и s для любой концентрации.

Для этой же цели можно также использовать обычно приводимое в справочных таблицах значение так называемой характеристической концентрации*, т.е. концентрацию элемента, соответствующую атомному поглощению 0,0044. [Эта величина соответствует поглощению, равному 1%, т.е. $(I_0 - I)/I_0 = 0,01$]. Параметры, по которым производится метрологическая оценка методик анализа, в подавляющем большинстве случаев определяют экспериментально.

Понятия, используемые при статистической обработке результатов эксперимента, а также приемы расчета, подробно изложены в цитированной литературе [72, 73]. В связи с некоторым изменением терминологии, предложенном в [17], целесообразно напомнить основные понятия статистики, применяемые в аналитической химии. Первичным следует считать понятие единичного определения, под которым, согласно [17], подразумевается однократное повторение всей последовательности операций, предусмотренных методикой анализа. Под анализом подразумевают среднее значение результатов нескольких (параллельных) единичных определений, проведенных в одинаковых условиях. Среднее значение концентрации определяют по известной формуле:

$$\bar{C} = \sum_1^n C_i/n \quad (4.2)$$

где C_i — результат единичного определения; n — число определений.

Для оценки одной из важнейших характеристик — воспроизводимости анализа — необходимо получить представительную выборочную совокупность результатов измерений ($n > 20$). Тогда стандартное отклонение можно оценить по величине дисперсии:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_1^n (\bar{C} - C_i)^2 \quad (4.3)$$

Напомним, что по определению относительное стандартное отклонение s_r равно:

$$s_r = s/\bar{C} \quad (4.4)$$

Для характеристики метода в целом, а также для изыскания путей оптимизации методик часто очень важно бывает оценить погрешности, вносимые отдельными операциями: взвешиванием, переводом пробы в раствор и т.д., кончая измерением аналитического сигнала, величина которых определяет значение s , согласно закону сложения дисперсий:

$$s_r^2 = s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_j^2 \quad (4.5)$$

* В других методах анализа эта характеристика не используется.

Как показывает эксперимент, погрешности взвешивания, измерения объема раствора и другие, связанные с подготовительными операциями, как правило, оказываются значительно меньше погрешности измерения аналитического сигнала s_A . Кроме того, специфика метода ААА характеризуется в первую очередь именно этой последней величиной. Поэтому остановимся прежде всего на рассмотрении факторов, определяющих значение стандартного отклонения при измерении величины аналитического сигнала $A = \log(I_0/I)$.

Обозначим через s_{r1} и s_{r0} величины относительных стандартных отклонений измерения интенсивностей I и I_0 соответственно и применим к соотношению (1.1) формулу вычисления погрешности сложной функции, как это подробно разобрано в [72, с. 61]. Тогда для определения s_{rA} получим:

$$s_{rA}^2 = \frac{1}{A^2} (s_{r1}^2 + s_{r0}^2) \quad (4.6)$$

Детальный анализ этой формулы показывает, что значение s_r минимально при $A \approx 0,4$ и возрастает как при $A \rightarrow \infty$, так и при $A \rightarrow 0$. В первом случае исследовать поведение s_r не имеет смысла, так как все равно работать в области относительно больших значений A нельзя вследствие нелинейности градуировочных характеристик (см. разд. 1.6). Причина же возрастания погрешности при $A \rightarrow 0$ довольно очевидна и отчасти та же, что и для измерений других аналогичных величин, например оптической плотности светофильтров или почернений фотоэмульсий. Действительно, так как $s_{r1}^2 + s_{r0}^2 \neq 0$, при $A \rightarrow 0$ $s_{rA} \rightarrow \infty$. Физический смысл полученного соотношения состоит в том, что при измерении малых оптических плотностей (малых величин атомного поглощения) резко возрастает роль флуктуаций интенсивности источника света (например, ЛПК).

Следует отметить, что приведенные выше соображения, хотя и довольно наглядно поясняют наблюдаемую картину, все же не совсем строги. Прежде всего следует учесть, что в современных приборах при попеременном освещении приемника излучения трудно говорить об отдельной оценке погрешностей измерения I_0 и I . Кроме того, к ошибке измерения при проведении ААА прибавляется погрешность, связанная с нестабильностью поглощающего слоя [почти всегда значительно большая, чем инструментальная погрешность, но не учитываемая соотношением (4.6)]. На практике поэтому удобнее не вычислять погрешности, а оценивать их экспериментально. Развитые выше соображения, однако, весьма полезны при обосновании методики подробного рода измерений.

Исследователя всегда интересует, какую максимальную воспроизводимую можно получить на конкретном приборе. Как следует из приведенного дисперсионного анализа (хотя и качественного), для этого прежде всего надо оценить инструментальную погрешность. Подобного рода оценки проводились неоднократно для различных типов приборов и поэтому хорошо известны.

Для оценки инструментальной погрешности используемого прибора удобно пользоваться светофильтром, оптическая плот-

ность которого равна 0,1—0,4, что примерно соответствует области, в которой проводят измерения. В качестве такого светофильтра в ближнем ультрафиолете может служить обычное стекло, например отмытая от эмульсии фотопластинка.

При измерении оптической плотности светофильтра современные двухлучевые приборы дают погрешность порядка тысячных долей измеряемой величины, а однолучевые — сотых долей. Если при проверке прибора обнаруживается, что реально наблюдаемая погрешность существенно превышает указанные значения — значит, прибор неисправен или ЛПК нестабильна, и необходимо устранить причину возникших неполадок.

Помимо проверки качества работы аппаратуры, в практическом анализе приходится производить оценку метрологических параметров вновь разрабатываемых частных методик анализа, а также вести периодический контроль качества текущих лабораторных или производственных анализов. Целесообразно поэтому кратко рассмотреть основные, применяемые в этих случаях, приемы.

Приближенную оценку параметров, характеризующих методики определения различных элементов, можно сделать с помощью таблиц, обычно прилагаемых в справочных руководствах к атомно-абсорбционным спектрофотометрам. При пользовании такого рода таблицами, подобными табл. 4.1, следует иметь в виду, что приводимые в них данные получены по результатам экспериментов, выполненных в условиях, близких к идеальным. В частности, при оценке пределов обнаружения и границ рабочих диапазонов концентраций при составлении таблиц, как правило, используют растворы чистых солей определяемых элементов. Поэтому в случае анализа продуктов более сложного состава пределы обнаружения могут оказаться несколько выше указанных в таблице. Однако экспериментальный материал, используемый для составления таких таблиц, отвечает требованиям представительности, что подтверждается хорошим совпадением данных, помещаемых в таблицах, прилагаемым к приборам различных фирм, но близких по классу. Табл. 4.1 характеризует только вариант метода ААА с использованием пламени. В случае применения ЭТА подобная систематизация себя не оправдывает, так как данные по воспроизводимости и пределам обнаружения в значительно большей степени зависят от индивидуальных особенностей объектов анализа, конструкции ЭТА и т. п. Заметим только, что применение ЭТА позволяет снизить пределы обнаружения на один-два порядка, хотя и за счет некоторого ухудшения воспроизводимости: обычно не удается достичь воспроизводимости, при которой s , меньше 0,05—0,07.

При разработке методик и при проверке качества текущих анализов неизбежно возникает необходимость в проведении статистического контроля, т. е. в оценке правильности и воспроизводимости. Иногда для оценки воспроизводимости проводят многократный анализ одной или нескольких проб, а затем, используя соотношения (4.3) и (4.4), вычисляют s и s_r .

Гораздо проще, однако, для этих целей использовать результаты текущих определений, ибо при этом отпадает необходимость в проведении специальных опытов.

Таблица 4.1. Общая характеристика метода (аналитические линии, пределы обнаружения и характеристические концентрации)

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Предел обнаружения, мкг/мл	Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Предел обнаружения, мкг/мл
Алюминий *	309,27	0,9	0,03	Неодим *	463,42	13,0	2,0
Барий *	553,55	0,3	0,02	Никель	232,00	0,10	0,01
Бериллий	234,86	0,03	0,001	Ниобий *	334,37	20,0	1,0
Бор *	249,77	40,0	2,5	Олово	224,60	3,0	0,02
Ванадий	318,40	1,7	0,06	Осмий	290,90	1,0	0,5
Висмут	223,06	0,4	0,04	Палладий	244,79	0,2	0,02
Вольфрам *	400,88	20,0	3,0	Платина	265,95	2,5	0,1
Гадолиний *	407,87	16,0	4,0	Празео- дим *	495,14	22,0	10,0
Галлий	237,42	2,5	0,1	Рений *	346,05	12,0	1,0
Гафний *	286,64	15,0	8,0	Родий	343,49	0,5	0,03
Германий *	265,12	2,5	1,0	Ртуть **	253,65	10,0	0,5
Гольмий *	410,38	1,5	0,1	Рубидий	780,02	0,05	0,005
Диспрозий *	421,17	0,8	0,2	Рутений	349,89	0,5	0,3
Европий *	459,40	0,6	0,04	Самарий *	429,67	7,0	2,0
Железо	248,32	0,10	0,01	Свинец	283,31	0,5	0,02
Золото	242,80	0,20	0,02	Селен **	196,03	2,0	0,1
Индий	303,94	0,9	0,05	Серебро	328,07	0,06	0,02
Иридий	263,97	12,0	2,0	Скандий *	391,18	0,65	0,1
Иттербий	398,80	0,2	0,04	Стронций	460,73	0,15	0,01
Иттрий	410,24	2,0	0,3	Сурьма	217,59	0,5	0,1
Кадмий	228,80	0,25	0,001	Тантал *	271,47	16,0	2,0
Калий	766,49	0,05	0,005	Таллий	276,79	0,5	0,03
Кальций	422,67	0,07	0,001	Теллур	214,27	0,5	0,09
Кобальт	240,72	0,15	0,01	Тербий *	432,65	8,0	3,0
Кремний *	251,61	2,0	0,08	Титан *	365,35	2,0	0,09
Лантан *	550,13	30,0	2,0	Тулий *	371,79	0,7	0,2
Литий	670,78	0,04	0,0006	Уран *	358,49	50,0	30,0
Лютеций *	335,96	6,0	3,0	Фосфор *	213,62	250	100
Магний	285,21	0,007	0,0001	Хром	357,87	0,1	0,003
Марганец	279,48	0,05	0,002	Цезий	852,11	0,5	0,05
Медь	324,75	0,10	0,002	Цинк	213,86	0,015	0,002
Молибден *	313,26	0,5	0,03	Цирконий *	360,12	6,0	5,0
Мышьяк **	193,70	0,8	0,1	Эрбий *	400,80	0,9	0,1
Натрий	589,00	0,015	0,002				

* Рекомендуется использовать пламя ацетилен — динитроксид.

** Рекомендуется использовать диффузное пламя аргон — водород — воздух или ЭТА; В остальных случаях рекомендуется использовать пламя ацетилен — воздух.

Рассмотрим в качестве примера случай оценки s и s_r по результатам двух параллельных определений, наиболее часто встречающийся в практике аналитической работы*.

Допустим, что имеются результаты анализа n проб: $C_1, C'_1; C_2, C'_2; \dots; C_n, C'_n$. Значение s_d для разности $C_i - C'_i = d_i$ согласно формуле (4.5) дает: $s_d^2 = 2s_1^2$, где s_1 — стандартное отклонение единичного определения. Очевидно, что среднее значение разности $d_i = 0$ и поэтому, согласно (4.3), имеем: $s_1^2 = \sum_1^n d_i^2/n$; таким образом

$$s_1^2 = \frac{\sum_1^n d_i^2}{2n} \quad (4.7)$$

Следует иметь в виду, что для вычисления s_1 по формуле (4.7) рекомендуется группировать предварительно результаты анализов так, чтобы в группе разброс по концентрациям не превышал трехкратного. Тогда допустимо без опасения внести заметную погрешность в оценку s_{r1} для данной группы вычислять C по формуле (4.2), где под C подразумевают величину, вычисленную по формуле

$$\tilde{C} = \frac{\sum_1^n (C_i + C'_i)}{2n}$$

При необходимости усреднения оценки s_{r1} по всем группам в случае неодинакового числа определений в каждой группе необходимо для вычисления s_{r1} принимать во внимание статистический вес и производить вычисление по формуле

$$s_{r1}^2 = \frac{(m_1 - 1) s_1^2 + (m_2 - 1) s_2^2 + \dots + (m_l - 1) s_l^2}{n - l} \quad (4.8)$$

где s_1, s_2, \dots, s_l — значение s_r для данной группы, вычисленное по формуле (4.2); m_l — число определений в l -ой группе; l — число групп.

Вычисленное таким образом значение s_{r1} характеризует воспроизводимость единичного определения. Если результат анализа выдается по нескольким единичным определениям, то это необходимо учитывать при оценке воспроизводимости, так как погрешность усредненного определения будет меньше в соответствии с соотношением

$$s_{rm} = s_{r1}/\sqrt{m} \quad (4.9)$$

* Более общий случай оценки s и s_r по m результатам анализа n проб описан в работе [73].

Используя эту формулу, следует, однако, иметь в виду ограниченность ее применения. Точно так же, как и в любых других измерениях, простым увеличением числа отдельных отсчетов нельзя сделать погрешность меньшей, чем цена деления измерительного устройства. Другими словами, при относительно больших m формула (4.9) «не работает» — увеличение числа параллельных определений сверх 4—5 практически не дает повышения воспроизводимости и потому бесполезно.

Следует особо отметить, что при оценке воспроизводимости существенную роль играют условия проведения эксперимента. Как правило, при проведении анализов в одних и тех же условиях, т. е. на одном приборе, без изменения градуировки и за относительно малый интервал времени, получают значительно меньшие значения s и s_r , чем в тех случаях, когда анализ проводят в разных лабораториях и в разное время.

Часто в первом случае для характеристики качества анализа употребляют термин «сходимость», который можно рассматривать как частный случай воспроизводимости, когда ее оценка выполняется с указанными выше ограничениями.

При проведении массовых анализов, в частности в условиях производства, когда используют надежно отработанные и проверенные в течение длительного времени методики, для текущего контроля удобно пользоваться специальными таблицами, не прибегая к описанным выше приемам оценки погрешностей.

Такие таблицы («Нормы допустимых расхождений») довольно широко применяются в аналитической практике. При их составлении принимают, что значения s и s_r надежно определены на основе расчета по представительным выборкам, полученным в различных лабораториях в условиях, типичных для практической работы.

В таблицах подобного типа указывают значения максимального допустимых расхождений между результатами параллельных определений искомого элемента в одной и той же пробе. Очевидно, что при доверительной вероятности 0,95 величина расхождения не должна превышать, как это следует из соотношения

(4.5), значения $2\sqrt{2} s_1$, т. е. удвоенной погрешности разности определений. В противном случае анализ рекомендуется повторить. Если число анализов, для которых это условие систематически не выполняется, превышает 5% от общего их числа, есть основания предположить, что в системе контроля имеются неполадки (неисправность спектрофотометра, нарушение правильности операций выполнения подготовки проб и т. п.).

Заметим, что при составлении «Норм допустимых расхождений» всегда учитывается, выполнен ли анализ в одних условиях (в одной лаборатории и в одно время), или в разных лабораториях, т. е. проверяется ли сходимость или же воспроизводимость анализа. В соответствии с этим в таблицах приводят и значения допустимых расхождений.

До сих пор, говоря об оценке воспроизводимости анализа, мы предполагали, что применяется хорошо отработанная методика и значения s и s_r вычислены на основе расчета по представительным выборкам. Такая ситуация встречается наиболее часто, так как набор статистического материала при работе по методу

ААА производится довольно быстро. Очевидно, что в рассматриваемом случае при представлении результатов анализа достаточно указать число параллельных определений и значение s (или s_r). Если при этом не указывают значение доверительной вероятности, то следует считать ее равной традиционной величине 0,95.

Сравнительно редко возникают ситуации, когда по тем или иным причинам не удается получить представительной выборки (малое количество нестандартного материала пробы, сложность предварительной подготовки и т. п.). В этих случаях, как обычно, пользуются статистикой малых выборок и соответствующим образом представляют результаты. Более подробные рекомендации можно почерпнуть в цитированных выше специальных пособиях.

Помимо воспроизводимости, для характеристики аналитического метода (методики) чрезвычайно важно понятие правильности определения, которая, согласно [17], характеризуется величиной систематической погрешности. В свою очередь, систематическая погрешность определяется как статистически значимая разность между средним и действительным значениями содержания определяемого компонента. При оценке правильности возникают иногда значительные трудности, имеющие, с нашей точки зрения, принципиальный характер. Во всяком случае до сих пор нет единообразного способа оценки этой характеристики, так как рекомендуемые, например в [17], способы определения действительного содержания, необходимого для вычисления систематической погрешности, оказываются в ряде случаев практически неосуществимыми.

Для пояснения сказанного рассмотрим некоторые ситуации, наиболее типичные для практического атомно-абсорбционного анализа. Опыт показывает, что наиболее трудно оценить и устранить систематические погрешности, связанные с влиянием состава пробы на результат анализа; другие же погрешности, связанные с условиями проведения эксперимента и часто искажающие результаты различных измерений, в рассматриваемом случае обычно легко обнаруживаются и устраняются.

Практически за действительное значение принимают содержание определяемого компонента в стандартном образце по данным аттестата или расчетное содержание в синтетическом образце. Для ААА обычно используются синтетические растворы, в которых содержание определяемого элемента может быть оценено с погрешностью, заведомо намного меньшей погрешности анализа. С помощью подобных же растворов производится получение градуировочных характеристик.

Если состав растворов, получаемых при разложении анализируемых проб, незначительно отличается от синтетического образца сравнения, то и систематическая погрешность обычно также бывает небольшой. Критерием выполнения условия ее статистической незначимости может, очевидно, служить неравенство:

$$s_{\text{сист}} \ll s_r \quad (4.10)$$

При разработке методики необходимо по возможности оценить влияние различных компонентов анализируемых проб, переходящих при разложении в раствор. Однако при анализе непостоянных по составу продуктов, например различных металлов,

многокомпонентных сплавов и т. п., выполнить такого рода исследование не всегда возможно. В этих случаях для проверки правильности, т. е. проверки выполнения условия (4.10), приходится прибегать к использованию метода «введено — найдено», или метода добавок. Широко используют для этой цели сравнение результатов анализов, выполненных различными методами. Собственно говоря, тот же прием многократного анализа различными методами применяют и при установлении аттестованного значения содержания данного элемента в стандартных образцах.

Необходимо отметить, что при определении относительно больших содержаний методом ААА с использованием пламен, когда концентрация солей в растворе, непосредственно поступающем на анализ, относительно невелика, систематической погрешностью по большей части можно пренебречь (см. раздел 1.6). При работе с ЭТА влияние состава проб сказывается в несколько большей степени. Однако во всех случаях при разработке методики анализа оценке систематической погрешности приходится уделять серьезное внимание.

4.3. Основы техники и методики анализа с использованием пламен

В настоящем разделе мы остановимся на основных стандартных технических приемах, употребляемых при работе на современных атомно-абсорбционных спектрофотометрах, методике измерений и получения градуировочных характеристик.

4.3.1. Подготовка спектрофотометра к работе

Процедура подготовки прибора к работе несколько отличается для различных конструкций спектрофотометров. Эти особенности обычно указываются в инструкциях к приборам. Однако общий порядок проведения отдельных подготовительных операций примерно один и тот же.

Рекомендуется включить прибор примерно за 15—20 мин до начала работы, предварительно установив необходимую для определения данного элемента ЛПК или лампу СВЧ. Предварительный прогрев схем питания и источников света необходим для стабилизации режима. Во время прогрева целесообразно проверить работу горелки и распылителя и установить требуемые инструкцией давление и расходы газов, отладить работу распылителя и т. п. За это же время можно вывести на входную щель монохроматора

аналитическую линию определяемого элемента. К концу прогрева следует установить по контрольному гальванометру необходимую степень усиления усилительно-регистрирующего устройства.

Правильность проведения всех операций подготовки желательно проверить, распыляя в пламя контрольный раствор сравнения, для которого заранее известно атомное поглощение. Удобно для этой цели использовать растворы, для которых значение A составляет примерно 0,100—0,300. Отклонение от известного значения A не должно в этом случае превышать $\approx 0,010$. Большие отклонения свидетельствуют о неисправностях работы прибора, которые необходимо устранить. Одновременно можно проверить стабильность работы регистрирующей системы, для чего используют режим с минимальным усреднением отсчета. Убедившись в исправности прибора, устанавливают предусмотренный методикой режим регистрации и приступают к работе.

4.3.2. Техника измерений и выбор способа регистрации

Техника измерений тесно связана с используемым в применяемой методике способом регистрации. Современная аппаратура позволяет исследователю выбрать способ измерения аналитического сигнала, наиболее удобный для решения конкретной аналитической задачи. Обычно способ регистрации выбирается прежде всего в зависимости от величины аналитического сигнала и наличия (или отсутствия) заметного неселективного поглощения.

Если диапазон определяемых содержаний соответствует относительно большому сигналу (начиная примерно с 0,020—0,030 и более), а неселективное поглощение отсутствует, наиболее удобно пользоваться регистрацией сигнала на цифropечатающем устройстве, или в крайнем случае (при отсутствии этого устройства) считывать и записывать показания цифрового вольтметра.

В рассматриваемом случае показания прибора выражены непосредственно в единицах атомного поглощения $A = \log(I_0/I)$. Обычно фиксируют среднее

значение сигнала за 2—3 с. Описанный способ регистрации позволяет наиболее оперативно и быстро проводить измерения и поэтому весьма удобен для массовых анализов однотипных продуктов в условиях производства и других аналогичных ситуациях.

При определении относительно малых концентраций элементов, когда величина сигнала не превышает 0,010—0,020, а также при наличии неселективного поглощения более точные измерения можно производить, используя запись сигнала на потенциометре. Повышение точности достигается за счет усреднения сигнала: увеличения времени записи и постоянной времени прибора (демпфирование), а также и при помощи так называемого «расширения шкалы».

При записи на потенциометре аналитический сигнал пропорционален величине A . Масштаб может быть выбран произвольно по желанию оператора. Критерием выбора параметров служит прежде всего величина флуктуаций сигнала. Нет смысла увеличивать масштаб шкалы потенциометра, если в выбранном диапазоне амплитуда флуктуаций больше 1—2 мм, так как это будет только затруднять измерения, но не даст возможности надежно оценить меньшие сигналы.

В наиболее благоприятных случаях удается с помощью потенциометра измерять сигналы, для которых $A \approx 0,001$. При этом относительно большие сигналы уже не умещаются на ленте и начальную точку отсчета приходится смещать. В этом, собственно говоря, и заключается прием «расширения шкалы» (см. разд. 3.7).

Увеличение постоянной времени (демпфирование) позволяет несколько уменьшить амплитуду флуктуаций, однако при этом снижается скорость записи. Поэтому невыгодно увеличивать постоянную времени более чем в два-три раза. Скорость движения ленты потенциометра рекомендуется выбирать в соответствии с величиной постоянной времени таким образом, чтобы форма сигнала была близка к П-образной; это облегчает измерение величины пика. По большей части бывает удобно работать при скорости записи 10 или 20 мм/мин. Масштаб шкалы, как правило, устанавливают в пределах 1—10 мВ,

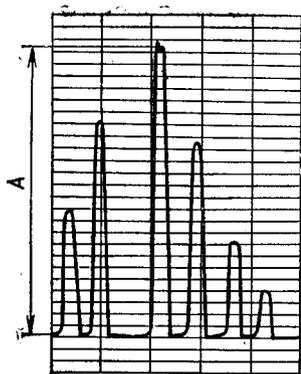


Рис. 4.3. Пример измерения величины аналитического сигнала при регистрации на потенциометре (масштаб условный).

Потенциометр следует также использовать при работе с объектами, для которых наблюдается заметное неселективное поглощение. В этом случае величина сигнала невелика, так как иначе, как правило, величиной неселективного поглощения можно пренебречь.

Пример регистрограммы, получаемой при записи сигнала на потенциометре, представлен на рис. 4.3. Амплитуду сигнала следует измерять линейкой с миллиметровыми делениями, предварительно усреднив флуктуации отсчетов прибора. Усреднение производят, проводя с помощью линейки отрезки прямых на уровне средней величины отсчета («на глаз»). Для относительно больших концентраций флуктуации незаметны, и тогда усреднения не требуется, как это показано на рисунке.

4.3.3. Получение градуировочных характеристик

Существует несколько способов получения градуировочных характеристик, в принципе мало отличающихся друг от друга, однако выполняемых различными техническими приемами. Очевидно, что получение градуировочной характеристики — это, в конечном итоге, установление взаимно-однозначного соответствия между концентрацией определяемого элемента в анализируемом растворе и ценой деления выходного прибора в данных условиях опыта. Эта операция возможна только при условии непрерывности аналитического процесса: всякий перерыв, связанный с гашением пламени, юстировкой лампы и т. п., неизбежно вызывает нарушение соответствия, и поэтому в подобных случаях операцию градуировки приходится производить вновь.

Простейший и наиболее употребительный способ получения градуировочной характеристики основан на использовании образцов (растворов) сравнения, т. е. растворов, в которых надежно установлено содержание определяемого элемента. При работе по методу ААА обычно оказывается возможным применять синтетические растворы. Необходимое условие правомочности этого приема — отсутствие значимой систематической погрешности анализа. Это устанавливается в процессе разработки методики.

Рассмотрим основные технические варианты градуировки прибора с помощью образцов сравнения при различных способах регистрации. До сих пор один из самых распространенных способов — это геометрическое построение градуировочного графика в координатах концентрации — отсчет прибора [атомное поглощение $A = \log(I_0/I)$]. Подобные графики, вообще говоря, нелинейны, как это указывалось в разд. 1.6. Отклонение от линейности наиболее заметно в области больших концентраций; в области же относительно малых концентраций градуировочные графики почти точно могут быть аппроксимированы линейной функцией.

Число образцов сравнения, необходимое для построения градуировочных графиков, выбирается с таким расчетом, чтобы точность построения не вносила заметной погрешности в расчеты. Обычно оказывается достаточным 4—5 растворов сравнения. Способ построения графиков не имеет принципиального значения: можно пользоваться лекальными кривыми или же строить график по отрезкам прямых линий.

В последних моделях приборов необходимость в построении градуировочных графиков отпадает, так как операция пересчета выполняется с помощью микро-ЭВМ, как это уже описывалось в разд. 3.5. Тогда результаты анализов фиксируются дисплеем и печатаются непосредственно в единицах концентрации. Однако и в этом случае рекомендуется предварительно (обычно при разработке методики) исследовать вид градуировочного графика, чтобы установить допустимые пределы линейной аппроксимации. Желательно также периодически проверять вид графика, так как вследствие старения ЛПК и других

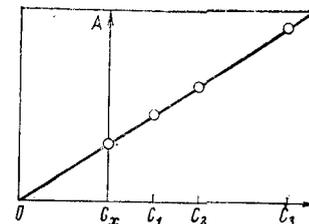
неконтролируемых причин часто наблюдается некоторое изменение его вида.

Описанный способ получения градуировочных характеристик прибора наиболее удобен, так как позволяет достичь максимальной производительности, однако возможность его применения требует проведения довольно длительных предварительных исследований, связанных в основном с оценкой систематической погрешности и разработкой приемов ее устранения.

На практике часто возникает необходимость в анализе небольших партий нетипичных проб, когда разработка частной методики, связанная со значительными затратами времени, представляется совершенно неоправданной. В подобного рода случаях в ААА удобно использовать широко известный «метод добавок». Идея его заключается в том, чтобы использовать в качестве растворов сравнения сами анализируемые пробы (растворы). Допустим, что в анализируемом растворе концентрация искомого элемента составляет величину C_x . При подготовке раствора к анализу отбирают несколько одинаковых порций, например четыре. К каждой порции добавляют такие же объемы раствора сравнения («добавки»), содержащие различные концентрации определяемого элемента. В первой добавке определяемый элемент отсутствует, во второй его концентрация равна C_1 , в третьей — C_2 , а в четвертой — C_3 . В результате проведенных операций получают, таким образом, четыре порции растворов, различающихся только содержанием определяемого элемента (соответственно $1/2 C_x$; $1/2(C_x + C_1)$; $1/2(C_x + C_2)$; $1/2(C_x + C_3)$).

Далее для этих трех растворов измеряют значения атомного поглощения A : A_x , A_1 , A_2 и A_3 , которые служат ординатами градуировочного графика. Абсциссами соответствующих точек берут указанные выше значения концентраций, отбрасывая для упрощения коэффициент $1/2$. Точку, соответствующую неизвестной концентрации C_x , выбирают на оси абсцисс произвольно. При этом положение начала координат на оси абсцисс остается неизвестным. Однако, считая, что зависимость $A(C)$ линейна, положение начала находят, экстраполируя построенный по четырем точкам

Рис. 4.4. Построение градуировочного графика при работе по методу добавок.



график, как это показано на рис. 4.4. Точка пересечения графика с осью абсцисс определит положение начала координат, а длина отрезка $0—C_x$ будет соответствовать концентрации определяемого элемента в анализируемом растворе.

Возможность применения метода добавок, как это непосредственно следует из вышеизложенного, основано на выполнении гипотезы о линейной форме связи $A(C)$. Нарушение линейной зависимости, однако, обычно становится заметным при построении графика, и поэтому соответствующий контроль осуществляется, так сказать, автоматически. В сравнительно редких случаях линейность нарушается только на участке $C_x—0$, и тогда возможны довольно грубые ошибки. Подобная картина наблюдается при определении кальция в присутствии малых количеств алюминия — случай, хорошо известный в практике пламенной эмиссионной спектроскопии. В большинстве своем подобного рода ситуации можно предвидеть заранее и поэтому их легко избежать.

Следует напомнить, что при практическом применении метода добавок необходимо придерживаться некоторых предосторожностей. Целесообразно предварительно приблизительно оценить содержание определяемого элемента в пробе, например, с помощью простейших растворов сравнения на водной основе, и после этого выбирать добавки, в которых содержание определяемого элемента будет соизмеримо с его содержанием в анализируемом растворе. В противном случае точки, определяющие положение графика, могут быть расположены либо очень близко, либо, наоборот, очень далеко от начала координат, что неизбежно повлияет на точность построения графика. Можно рекомендовать использовать добавки со следующими примерными концентрациями: $\approx 1/2 C_x$; $\sim C_x$, $\approx 2C_x$.

Несмотря на перечисленные выше достоинства метода добавок, в основном сводящиеся к простоте устранения систематических погрешностей, его нельзя рекомендовать как универсальный, в особенности при проведении массовых анализов, так как производительность этого метода из-за необходимости проведения многочисленных предварительных подготовительных операций невелика. По той же причине метод добавок не позволяет, во всяком случае при однократном выполнении измерений, добиться хорошей воспроизводимости — обычно значение s_r получается примерно в два-три раза больше, чем при градуировке прибора по набору образцов сравнения. Тем не менее метод добавок может оказаться весьма ценным как в упомянутом случае анализа проб неизвестного состава, так и при необходимости проверки правильности вновь разработанных методик.

4.4. Влияние состава раствора на результаты анализа

Влияние состава анализируемых проб на результаты анализа, как известно, является одной из наиболее важных и вместе с тем наиболее сложных проблем аналитической спектроскопии вообще и атомно-абсорбционного анализа — в частности. Хотя в силу некоторых специфических особенностей этого метода, подробно рассмотренных в первой главе, довольно часто удается устранить влияние состава относительно простыми приемами, тем не менее для решения многих аналитических задач эта проблема остается первостепенной.

Строго говоря, на практике никогда не удастся добиться полной идентичности состава растворов сравнения и анализируемых растворов. Поэтому различия в их физико-химических свойствах всегда могут вызвать появление систематической погрешности; вопрос лишь в том, будет ли она статистически значима или же ею можно будет пренебречь.

В работах [36, 37] в общем виде сформулированы условия, выполнение которых необходимо и достаточно для реакции этого требования. Эти условия сводятся к следующему: 1) вещество пробы, находя-

щееся в каплях аэрозоля, должно полностью перейти в газообразное состояние; 2) молекулы всех соединений определяемого элемента должны полностью диссоциировать; 3) процесс ионизации атомов определяемого элемента необходимо «подавить». Как уже упоминалось, практически полностью осуществить все эти требования удалось лишь при использовании особой формы индукционного ВЧ-разряда (см. [22]). При использовании пламен и тем более ЭТА о полной реализации этих требований, как правило, не может быть и речи. В частности, в пламенах, вследствие относительно низкой температуры, во многих случаях испарение и диссоциация происходят не до конца. Поэтому введение в раствор веществ, которые при испарении каплей аэрозоля вступают в химические реакции с определяемым элементом или с находившимися в растворе его соединениями, может привести к изменению состава твердой фазы и, как следствие, к изменению характера процессов испарения и диссоциации. Так, введение в раствор солей алюминия приводит к образованию относительно термостойких соединений кальция и стронция и уменьшению концентрации свободных атомов этих элементов в объеме пламени, вследствие чего как поглощение, так и излучение линий атомов кальция и стронция уменьшается, и при том в относительно холодных пламенах довольно значительно.

Аналогичный эффект подавления аналитического сигнала наблюдается для этих и некоторых других элементов в присутствии солей фосфорной кислоты, как это подробно описано в монографиях [8, 32] и др. В пламени ацетилен—динитроксид подавление поглощения и излучения щелочноземельных элементов в присутствии солей алюминия не наблюдается.

Вводя в раствор некоторые реагенты, например хлорид лантана, при определении кальция в присутствии солей железа можно существенно повысить пределы обнаружения этого элемента, очевидно, благодаря образованию соединений, относительно легко испаряющихся или же диссоциирующих при более низкой температуре.

Любопытно отметить, что в различных условиях одни и те же реагенты могут вызвать совершенно

различные эффекты. Например, при определении молибдена в пламени ацетилен — динитроксид введение в раствор солей алюминия или солей фосфорной кислоты вызывает совершенно противоположный эффект — не подавление, а наоборот, увеличение поглощения аналитической линии молибдена и, кроме того, существенное уменьшение систематической погрешности, обусловленной изменением состава анализируемых растворов, как это было показано в работе [75]. Механизм этого эффекта не выяснен.

Явления такого рода наблюдаются весьма часто и поэтому предусмотреть заранее возможные последствия их проявления трудно. Они связаны с изменением концентрации свободных атомов в пламени и поэтому в одинаковой степени сказываются при проведении как атомно-абсорбционного, так и эмиссионного анализов.

Влияние состава может быть связано с изменением свойств раствора, например его вязкости при использовании органических растворителей (см. описание работы распылителя в разд. 3.4). Это вид влияний в конечном итоге также связан с изменением концентрации свободных атомов определяемого элемента в пламени.

В разд. 2.4 был подробно обсужден механизм влияний, связанных с изменением степени ионизации атомов. Этот вид влияний возникает при определении щелочных элементов в пламени ацетилен — воздух, а при использовании пламени ацетилен — динитроксид — также и при определении элементов и с более высокими потенциалами ионизации (кальций, стронций, хром, индий, таллий и др.). Как уже указывалось в разд. 2.4 и как это следует из соотношения (2.6), легко нейтрализовать вызывающие сдвиг равновесия изменения концентрации электронов, вводя во все анализируемые растворы, а также и растворы, служащие образцами сравнения, избыточные количества соли какого-либо легкоионизируемого элемента («буферирование»). Часто для этой цели пользуются хлоридом калия (применение хлорида натрия иногда приводит к неполадкам в работе прибора вследствие попадания в измерительный канал рассеянного света от яркого желтого дублета натрия).

Прием буферирования является редким примером универсального способа ликвидации влияния состава. При работе с пламенем ацетилен — динитроксид, как правило, в подавляющем большинстве методик рекомендуется использовать его, так сказать, в профилактических целях. К сожалению, в большинстве остальных случаев для оценки степени влияния состава приходится обычно проводить достаточно тщательные методические исследования.

Относительно благополучно обстоит дело при определении больших концентраций элементов. В этом случае для обеспечения работы в диапазоне рабочих концентраций необходимо значительно разбавление, и поэтому общая концентрация солей в растворе оказывается сравнительно небольшой. Соответственно снижается и систематическая погрешность, обусловленная влиянием состава.

При определении относительно малых концентраций, сравнимых с пределами обнаружения, влияние состава может привести к существенным искажениям результатов анализа и даже к заметному снижению предела обнаружения. В таких случаях иногда применяют комбинированные методики анализа, например предварительное отделение определяемого элемента с помощью экстракции с последующим определением его в экстракте, и т. п. Примеры подобного рода методических решений будут приведены ниже.

Влияние состава может быть вызвано также явлением неселективного поглощения (точно так же, как и появлением фона в эмиссионной спектроскопии). Часто, как это было показано в работе [76], появление фона вызывается тепловым свечением, а также излучением молекул. В силу закона Кирхгофа в областях спектра, где имеется свечение, наблюдается также и неселективное поглощение. Таким образом, о возможности появления неселективного поглощения можно судить по результатам работ, посвященных изучению спектров эмиссии пламен, например [25, 32] и др.

Помехи от неселективного поглощения представляют наибольшие трудности при определении относительно малых содержаний элементов, когда концентрация солей в растворе велика. Устранить влияние

неселективного поглощения, если его величина не превышает 0,3—0,4, можно с помощью корректора, как это было описано в разд. 3.1. Если же неселективное поглощение превышает это значение, применение корректора становится неэффективным. В подобных случаях опять-таки приходится прибегать к химическим приемам отделения мешающих элементов.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию влияния состава, эту проблему далеко не всегда удается решить стандартными приемами. Однако в методической литературе имеется обширный материал, посвященный описанию приемов решения частных аналитических задач. Общие рекомендации по проведению методических разработок даны в разд. 4.5 и 4.6.

4.5. Основные рекомендации для решения частных аналитических задач при работе с пламенами

Особенности процедуры анализа определяются свойствами объекта исследования, концентрацией определяемого элемента в растворе, полученного после соответствующей подготовки пробы, и индивидуальными характеристиками самого элемента. Не имея возможности даже кратко осветить весь крайне обширный материал по практическому применению ААА, мы остановимся лишь на рекомендациях, имеющих, с нашей точки зрения, наиболее общий характер, иллюстрируя их отдельными частными примерами.

Остановимся прежде всего на так называемых основных (общих) рекомендациях, содержащих сведения об используемых для анализа спектральных линиях, пределах обнаружения, рекомендуемых для приготовления растворов сравнения определяемых элементов и т. п. Часть этих сведений содержится в табл. 4.1.

В этом разделе рассматриваются традиционные случаи, когда получать градуировочные характеристики (строить графики) можно по водным растворам солей определяемых элементов, что часто позволяет достичь удовлетворительной правильности определе-

ний. Вместе с тем, знакомясь с приводимыми сведениями, читатель получает полное представление об аналитических линиях, используемых при определении данного элемента, максимально достижимых пределах обнаружения, рациональном выборе типа пламени и источника света, примерных границах рабочего диапазона концентраций и других параметрах, знание которых необходимо при использовании метода ААА. Особенности определения того или иного элемента обусловлены в значительной степени его химическими свойствами и строением спектра, поэтому целесообразно обсуждать эти рекомендации в соответствии с его положением в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

4.5.1. Элементы I группы

Щелочные металлы

Атомные спектры щелочных металлов сходны между собой; они состоят из тех же серий, что и спектр атома водорода, но имеют дублетную структуру. Резонансные дублеты щелочных металлов имеют верхние уровни с очень невысокой энергией возбуждения; они легко возбуждаются даже в относительно холодных пламенах и достигают большой яркости и, следовательно, согласно изложенной в разд. 1.5 теории, позволяют получить высокие значения коэффициента поглощения.

Соли щелочных металлов нестойки и практически почти полностью диссоциируют в пламени ацетилен — воздух и даже в более низкотемпературных пламенах. Поэтому щелочные металлы могут быть с относительно высокой чувствительностью определены методами как пламенной атомно-абсорбционной, так и эмиссионной спектроскопии.

Основные рекомендации по определению щелочных элементов методом ААА приведены в сводной таблице (см. разд. 4.5.7).

Специфика определения щелочных металлов спектроскопическими методами находится в тесной связи с характерными особенностями химических свойств

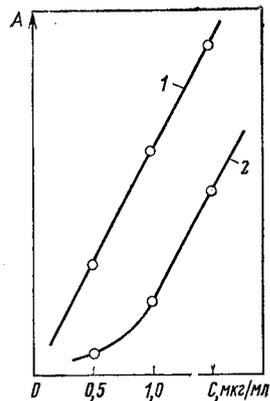
этих элементов и строения их атомов. Энергия верхних уровней резонансных дублетов, так же как и потенциал ионизации, уменьшается с увеличением атомного номера от лития и натрия к цезию. Поэтому натрий, а также литий целесообразнее определять в относительно более высокотемпературном пламени ацетилен — воздух, в особенности в эмиссионном варианте. Степень ионизации атомов натрия, а тем более лития при соответствующей температуре невелика, и поэтому ионизация мало сказывается на концентрации свободных атомов этих элементов. Между тем калий, а тем более рубидий и цезий в пламени ацетилен — воздух ионизованы в довольно значительной степени, что приводит к уменьшению концентрации свободных атомов и повышению пределов обнаружения. Поэтому при необходимости определения относительно низких концентраций этих элементов лучше использовать более холодные пламена, например пропан — воздух или водород — воздух. Часто для подавления ионизации при работе с пламенем ацетилен — воздух применяют описанный в разд. 2.4 и 4.4 прием буферирования, добавляя в раствор соли калия при определении цезия или рубидия и соли цезия — при определении калия. Однако следует иметь в виду, что соли цезия и рубидия неизбежно содержат некоторую примесь калия, а соли калия могут также содержать примесь цезия и рубидия; примесь же натрия имеется практически почти во всех реактивах без исключения. Поэтому использовать прием буферирования следует с большой осторожностью, во избежание внесения загрязнений в анализируемые растворы и появления связанных с этим погрешностей.

Явление ионизации при определении калия, цезия и рубидия в области относительно низких концентраций может привести к нарушению линейности градуировочных графиков, что также крайне нежелательно. Эта особенность связана с нелинейной формой зависимости константы ионизации от концентрации (см. разд. 2.4).

Пример подобного искаженного градуировочного графика для определения цезия, полученный в случае работы с пламенем ацетилен — воздух, представлен на рис. 4.5. Там же показан график, форма которого

Рис. 4.5. Искажение линейной формы градуировочного графика в области малых содержаний и устранение его приемом буферирования:

1 — градуировочный график для определения цезия, построенный по растворам сравнения с добавкой KCl; 2 — график, построенный по растворам без добавки (масштаб по оси ординат условный).



«исправлена» приемом буферирования (добавкой калия до концентрации 3 мг/мл).

Отметим, что определение щелочных металлов — довольно редкий пример случая, когда использовать эмиссионную пламенную спектроскопию оказывается более предпочтительным, чем атомно-абсорбционную. Это, в первую очередь, относится к определению лития, натрия и калия. Так как практически все современные спектрофотометры позволяют регистрировать интенсивность спектральных линий, излучаемых пламенами, то при условии использования одних и тех же горелок не представляет труда сравнить пределы обнаружения и воспроизводимость измерений, достигаемые в обоих методах. Однако следует учесть, что использование щелевых горелок для эмиссионных измерений невыгодно из-за большой толщины слоя, так как при этом уже для относительно малых концентраций сказывается реабсорбция (что нарушает линейность графиков), а также помехи от собственного излучения пламени (фона). Несмотря на это, пределы обнаружения и значения s , для обоих методов оказываются сопоставимыми.

При использовании прямоточных горелок и пламени водород — кислород, как это было ранее показано автором (см. [32]), эмиссионный метод позволяет достичь более низких пределов обнаружения. В этом случае часто предел обнаружения задается только чистотой реактивов (что типично для определения натрия и калия), а не лимитируется возможностями аппаратуры, и может быть снижен, если принять особые меры очистки реактивов, использовать защищенные пламена и т. п. Применяя прямоточные

горелки, в эмиссионном варианте удается получать линейные градуировочные графики для определения калия, цезия и рубидия в области низких концентраций без буферирования благодаря подавлению ионизации, как это описано в [32] (см. рис. 4.5). Можно, таким образом, рекомендовать метод ААА в первую очередь для определения цезия и рубидия, а также относительно больших концентраций лития, натрия и калия; для определения же малых концентраций последних трех элементов более эффективным представляется метод пламенной эмиссионной спектроскопии. Его можно также использовать для определения любых щелочных металлов при отсутствии соответствующих ЛПК.

В случае необходимости определения больших концентраций щелочных металлов часто бывает выгодным использовать линии вторых резонансных дублетов, указанных в сводной таблице (разд. 4.5.7). Градуировочные графики, построенные по этим линиям, сохраняют линейность в области высоких концентраций, в то время как при использовании наиболее чувствительных линий первых дублетов в этой области наблюдается характерный «загиб», как это было показано для эмиссии в работе [77].

Растворы сравнения, необходимые для определения щелочных металлов, готовят разбавлением до требуемой концентрации исходных растворов. Для приготовления последних можно рекомендовать единую схему. Берут следующие навески хлоридов: 1,907 г KCl; 2,542 г NaCl; 1,267 г CsCl; 1,415 г RbCl и растворяют каждую в 1,000 л дистиллированной воды; 5,324 г карбоната лития растворяют предварительно в минимальном количестве хлористоводородной кислоты (1:1), а затем доводят до объема 1,000 л дистиллированной водой. Таким образом получают исходные растворы с концентрацией 1000 мкг/мл по металлу.

Подгруппа меди

Все элементы подгруппы меди можно с успехом определять методом ААА, а также и методами пламенной эмиссионной спектроскопии, однако в послед-

нем случае не удается достичь низких пределов обнаружения. Поэтому эмиссионный вариант для определения элементов подгруппы меди практически не используется.

Основные рекомендации по определению элементов этой подгруппы методом ААА приведены в сводной таблице (см. разд. 4.5.7). Как видно из таблицы, наиболее низкие пределы обнаружения могут быть достигнуты при использовании для анализа ярких линий резонансных дублетов меди, серебра и золота, расположенных в ближней ультрафиолетовой области спектра. Другие линии последних двух элементов практически не используются; при определении относительно больших (более 200—300 мкг/мл) концентраций меди лучше работать по более слабым ее линиям, так как иначе приходится весьма значительно разбавлять анализируемые растворы, что увеличивает погрешность анализа.

Соединения меди, серебра и золота, образующиеся при высыхании капель аэрозоля, термически нестойки; они полностью разрушаются и диссоциируют в пламени ацетилен—воздух. С другой стороны, потенциалы ионизации этих элементов относительно высоки, и поэтому их атомы при температуре пламени ацетилен—воздух практически не ионизируются. Таким образом, применение метода ААА для определения меди, серебра и золота оказывается весьма эффективным.

На определение меди состав раствора почти не влияет, и поэтому для получения градуировочных характеристик в большинстве случаев оказывается возможным использовать водные растворы азотнокислой меди.

Для приготовления растворов сравнения удобно использовать исходный раствор, в котором концентрация меди составляет 1000 мкг/мл, а остальные растворы сравнения получать его разбавлением дистиллированной водой. Можно рекомендовать следующий простой способ приготовления исходного раствора: 1,000 г металлической меди в виде стружки растворяют в минимальном объеме азотной кислоты (1:1), переводят в мерную колбу емкостью 1000 мл и доводят до метки дистиллированной водой с добав-

лением небольшого количества азотной кислоты ($\approx 1\%$).

При определении серебра и золота часто возникают трудности, связанные с влиянием состава раствора. На практике наиболее часто возникают ситуации, когда приходится определять содержание серебра и золота, близкие к пределам обнаружения, на фоне относительно больших количеств солей других элементов. При этом увеличивается вероятность проявления влияния состава, и для проведения анализа оказывается необходимым отделить золото и серебро экстракцией или какими-либо другими приемами.

Следует иметь в виду, что при проведении подготовительных операций и приготовлении растворов сравнения (в особенности при их длительном хранении) возможны заметные потери этих элементов; при определении малых концентраций это приводит к большим ошибкам. Потери серебра происходят обычно из-за его выпадения в осадок в виде малорастворимого хлорида. Предотвратить их нелегко, так как большинство реактивов, а часто и дистиллированная вода, содержат примесь хлорид-иона.

Соединения золота непрочны: они легко восстанавливаются, и при этом золото выпадает из раствора, сорбируясь на стенках сосудов. Поэтому часто рекомендуемые способы приготовления растворов сравнения для определения серебра и золота на основе азотной кислоты вызывают опасения. Более рациональным представляется предложенный в работе [78] способ, предусматривающий использование растворов на основе хлористоводородной кислоты. При работе по этому способу растворы сравнения готовятся следующим образом.

Для приготовления исходного раствора 100 мг металлического серебра в виде стружки растворяют в 10—15 мл азотной кислоты (1:1) при нагревании, затем добавляют 80—100 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и 20 мл дистиллированной воды. Раствор переводят в мерную колбу объемом 500 мл и доводят до метки 2 н. хлористоводородной кислотой. Растворы сравнения готовят разбавлением исходного раствора до необходимой концентрации также 2 н. хлористоводородной кислотой. Ана-

логичным образом поступают с растворами, полученными после разложения анализируемых проб.

Рекомендуемый способ основан на образовании, при больших концентрациях хлорид-иона, комплексного соединения, которое устойчиво в растворе в течение длительного времени. Однако следует иметь в виду, что для работы с концентрированными растворами хлористоводородной кислоты необходимо пользоваться специальными коррозионностойкими распылителями.

Аналогично готовят растворы сравнения при определении золота, однако для его растворения пользуются царской водкой, а исходный раствор готовят на основе 6 н. хлористоводородной кислоты. Для разбавления исходного раствора, как и при определении серебра, применяют 2 н. хлористоводородную кислоту. В описанном случае золото, как это указано в [79, с. 248], существует в растворе в виде устойчивого комплексного соединения — золотохлористоводородной кислоты $\text{H}(\text{AuCl}_4)$.

4.5.2. Элементы II группы

Бериллий, магний и щелочноземельные металлы

Все элементы II группы имеют сходные гелиеподобные системы термов и поэтому сходные структуры спектров, которые состоят из двух систем линий — синглетов и триплетов. Однотипность структуры атомных спектров этих элементов объясняется тем, что на внешних электронных оболочках атомов находится по два электрона.

В системах синглетов имеются яркие резонансные линии, что позволяет при проведении атомно-абсорбционного анализа достичь низких пределов обнаружения. Линии кальция и стронция имеют верхние уровни с невысокими энергиями и поэтому хорошо возбуждаются в пламенах, благодаря чему для определения этих элементов можно с успехом применять методы эмиссионной пламенной спектроскопии. Эмиссионные методы можно, в принципе, использовать и для определения бария и магния, однако в этих

случаях атомно-абсорбционный вариант дает существенно лучшие результаты. Линии других элементов II группы в пламенах не возбуждаются.

Бериллий, магний и щелочноземельные металлы при попадании в зону высоких температур пламен образуют в соответствии с описанным в разд. 2.4 механизмом монооксиды, имеющие высокие температуры плавления и кипения. Даже температуры плавления монооксидов всех перечисленных элементов выше температуры пламени ацетилен — воздух. Поэтому можно с большой вероятностью предположить, что в пламенах не происходит полного испарения частиц аэрозолей, содержащих соединения щелочноземельных металлов, магния и бериллия. Тем не менее молекулы монооксидов этих элементов, судя по появлению интенсивных полос молекулярных спектров и по данным ААА, присутствуют в газовой фазе пламен. Очевидно, что переход в газовую фазу в рассматриваемом случае происходит благодаря сублимации непосредственно из твердой фазы.

Энергии диссоциации молекул монооксидов кальция, стронция, магния и бериллия не очень велики, и поэтому степень их диссоциации в пламени ацетилен — воздух значительна. Об этом свидетельствуют относительно низкие пределы обнаружения перечисленных элементов.

Для определения бария, по-видимому, из-за относительно высокой энергии диссоциации молекул его монооксида, лучше использовать пламя ацетилен — динитроксид. В этом пламени значительно ниже концентрация молекул монооксида кальция, полоса спектра которых перекрывает аналитическую линию бария и тем самым мешает его определению.

Основные рекомендации по определению бериллия, магния и щелочноземельных металлов приведены в сводной таблице (разд. 4.5.7). В ней отсутствуют только сведения, касающиеся последнего элемента этой подгруппы — радия, так как, судя по литературным данным, метод ААА для его определения не применялся.

Как уже говорилось в разд. 4.4, при определении щелочноземельных металлов, магния и бериллия состав раствора часто влияет на результаты анализа,

что связано с тенденцией перечисленных элементов к образованию прочных и часто малорастворимых соединений. По-видимому, термически стойкие соединения образуются на стадии испарения капель аэрозоля, так как в большинстве случаев «эффект состава» проявляется только при введении «мешающих» соединений в одном растворе с солями определяемых элементов. При раздельном введении (метод двух распылителей) подобного эффекта не возникает. Поэтому часто бывает выгодным для определения кальция, стронция и магния использовать пламя ацетилен — динитроксид, в котором разрушается большинство даже особо прочных соединений этих элементов (например, в этом случае соединения алюминия и фосфаты не влияют на определение щелочноземельных элементов). Если же опасности образования термостойких соединений не предвидится, то следует предпочесть пламя ацетилен — воздух.

Для приготовления растворов сравнения для определения бериллия и магния следует использовать металлическую свежеприготовленную стружку. Исходный раствор готовят, растворяя навеску стружки в минимальном объеме хлористоводородной кислоты (1:1) и далее разбавляя раствор до необходимой концентрации (обычно 1000 мкг/мл) однопроцентным раствором хлористоводородной кислоты.

Исходный раствор для определения кальция готовят из карбоната кальция (CaCO_3). Для получения раствора концентрацией 500 мкг/мл берут навеску 1,249 г CaCO_3 , приливают 50 мл дистиллированной воды и далее по каплям хлористоводородную кислоту до полного растворения навески. Раствор переводят в мерную колбу объемом 1000 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Для определения бария исходный раствор готовят, растворяя навеску 1,779 г хлорида бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 1,000 л дистиллированной воды. Концентрация — 1000 мкг/мл. Аналогичным образом готовят исходный раствор для определения стронция, растворяя навеску 2,415 г нитрата $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в 1,000 л однопроцентной азотной кислоты (концентрация — 1000 мкг/мл).

Подгруппа цинка

Спектры элементов подгруппы цинка имеют сходную структуру со спектрами щелочноземельных металлов, а также бериллия и магния; однако химические свойства элементов этих подгрупп существенно различаются. Для проведения ААА особенно важно, что цинк, кадмий и ртуть не образуют прочных соединений. Соединения цинка и кадмия полностью диссоциируют в пламени ацетилен — воздух и даже в более холодных пламенах. Соединения же ртути легко восстанавливаются до металла в растворе. Так как ртуть при этом переходит в газообразное состояние и атомизуется даже при комнатной температуре, для ее определения наиболее эффективен беспламенный метод.

Необходимая для работы по этому методу аппаратура и техника анализа описаны в разд. 3.8; методические указания будут приведены в разд. 4.6.

Таким образом, цинк, кадмий и ртуть можно отнести к числу элементов, при определении которых методом ААА удастся достичь низких пределов обнаружения. Влияние состава раствора на их определение, как правило, незначительно, и поэтому анализ можно проводить, используя в качестве образцов сравнения растворы чистых солей.

Все перечисленные элементы не имеют линий с низкими энергиями верхних уровней, и поэтому для их определения методы пламенной эмиссионной спектроскопии использовать нельзя.

Основные рекомендации по определению цинка и кадмия приведены в сводной таблице (разд. 4.5.7). Исходные расходы, служащие для приготовления растворов сравнения, необходимых при определении цинка и кадмия, готовят аналогично, растворяя навеску металла в виде стружки в минимальном объеме хлороводородной кислоты (1:1) и затем разбавляя однопроцентным раствором той же кислоты до концентрации 500 мкг/мл.

4.5.3. Элементы III группы

Подгруппа скандия и лантаноиды

К этой подгруппе принадлежат, кроме скандия, иттрия, лантана и актиния, еще два семейства эле-

ментов с достраивающимися внутренними оболочками — лантаноиды и актиноиды. Из последних методом атомно-абсорбционной спектроскопии можно определять только уран, однако предел обнаружения этого элемента составляет ≈ 30 мкг/мл. В таких случаях о практической пригодности этого метода говорить не приходится:

В принципе, как это видно из табл. 4.1, остальные элементы подгруппы скандия, кроме церия, можно определять методом ААА, однако для многих элементов этой подгруппы достичь приемлемых в практическом отношении пределов обнаружения не удастся, и поэтому рассматривать методические рекомендации по определению таких элементов нецелесообразно.

Трудности, возникающие при определении элементов подгруппы скандия, обусловлены высокой энергией диссоциации газообразных монооксидов, образующихся в пламенах в процессе испарения и разложения вводимых в виде аэрозолей соединений этих элементов.

Как известно, при введении в пламена солей скандия, иттрия, лантана и лантаноидов (кроме церия) в спектрах пламен возбуждаются яркие молекулярные полосы монооксидов (которые ранее в ряде случаев использовали для определения этих элементов методами эмиссионной пламенной спектроскопии), что подтверждает описанный выше ход процессов в пламенах. Энергии диссоциации большинства монооксидов этих элементов, как это указано, например, в [80, 81], достигают значений порядка 550—750 кДж/моль, и поэтому степень их диссоциации даже в пламени динитроксида — ацетилен невелика. По-видимому, именно это обстоятельство и служит основной причиной ограниченности возможностей применения метода ААА в рассматриваемом случае. Так как в основном приходится определять относительно низкие концентрации лантаноидов, то на рекомендациях по определению элементов, пределы обнаружения которых превышают 1,0 мкг/мл, мы останавливаться не будем. Рекомендации по определению остальных элементов подгруппы скандия представлены в сводной таблице (разд. 4.5.7).

Заметим, что европий (по линии 459,40 нм) и иттербий (по линии 398,80 нм) могут быть определены методом эмиссионной пламенной спектроскопии; для определения же других элементов подгруппы скандия, даже при использовании пламени ацетилен — динитрооксид, применение этого метода практически нецелесообразно. Наиболее же эффективны для определения всех элементов подгруппы скандия, кроме европия и иттербия, методы, основанные на использовании индукционного высокочастотного разряда, как это было показано в работе [22].

Приведем теперь рекомендации по приготовлению исходных растворов сравнения, необходимых для определения элементов, перечисленных в сводной таблице (разд. 4.5.7).

Исходный раствор для определения скандия готовят, растворяя 3,067 г Sc_2O_3 в минимальном объеме хлористоводородной кислоты (1 : 1). Полученный раствор разбавляют до объема 1000 л 1%-ным раствором той же кислоты (концентрация по металлу 2000 мкг/мл). Исходный раствор для определения иттрия готовят идентичным способом из навески 1,270 г Y_2O_3 (концентрация по металлу — 1000 мкг/мл).

Применяемый при определении иттрия способ приготовления исходного раствора можно рекомендовать и для других элементов, исходя, соответственно, из следующих навесок оксидов: 1,158 г Eu_2O_3 ; 1,148 г Dy_2O_3 ; 1,146 г Ho_2O_3 ; 1,143 г Er_2O_3 ; 1,142 г Tm_2O_3 ; 1,270 г Yb_2O_3 .

Бор, алюминий и подгруппа галлия

Предел обнаружения бора даже при использовании пламени ацетилен — динитрооксид составляет $\approx 2,5$ мкг/мл, и поэтому определение его методом ААА большого практического интереса не представляет. Трудность достижения низких пределов при определении бора, по-видимому, также связана с образованием в пламенах относительно легколетучего, но обладающего высокой энергией диссоциации монооксида. О присутствии относительно больших количеств монооксида бора даже в холодных пламенах свидетельствует появление в спектрах пламен ярких

зеленых молекулярных полос, имеющих максимумы при 518 и 546 нм, которые использовались для определения этого элемента методом эмиссионной пламенной спектроскопии (см., например, монографию автора [32, с. 186]). Между тем линии атома бора появляются только в пламени динитрооксид — ацетилен, что и подтверждает предложенную гипотезу.

Алюминий образует при испарении аэрозолей в пламенах довольно труднолетучие и относительно слабодиссоциирующие соединения, однако все же не столь термостойкие, как соединения бора и большинства лантаноидов. При использовании пламени ацетилен — динитрооксид можно достичь приемлемых для практики пределов обнаружения, и поэтому метод ААА находит применение для определения этого элемента.

Так как потенциал ионизации атомов алюминия невелик (5,98 В), то при его определении необходимо вводить буфер, например калий. Иногда пользуются соединениями лантана, которые одновременно играют роль «освобождающего» агента, т. е. ослабляют влияние состава раствора. Необходимо отметить, что при определении алюминия часто возникают трудности, связанные с разложением проб, так как многие его соединения весьма устойчивы и с трудом поддаются действию кислот. Часто для разложения проб приходится прибегать к предварительному сплавлению со щелочами или другим приемам. Впрочем, эта особенность типична не только для ААА, но проявляется и при использовании других методов определения алюминия.

В отличие от бора и алюминия, элементы подгруппы галлия не образуют стойких соединений, и поэтому для их определения применение метода ААА весьма благоприятно. Эти элементы можно также определять методом ЭПС, причем пределы обнаружения индия обоими методами сопоставимы. Для определения же галлия и таллия первый метод предпочтительнее. Влияние состава раствора при определении этих элементов, а также и индия незначительно, и поэтому по большей части можно для получения градуировочных характеристик использовать растворы чистых солей этих металлов.

Исходный раствор для определения галлия готовят, растворяя 1,000 г металлического галлия в минимальном объеме царской водки и затем разбавляя раствором до концентрации 1000 мкг/мл однопроцентной хлористоводородной кислотой. Аналогичным образом готовят исходный раствор для определения индия, однако в этом случае навеску металла растворяют в минимальном объеме хлористоводородной кислоты (1:1) с добавлением нескольких капель азотной при слабом нагревании.

Так как металлический таллий быстро окисляется на воздухе, для приготовления исходных растворов в этом случае удобнее применять азотнокислый таллий, растворяя 1,303 г $TlNO_3$ в 1,000 л дистиллированной воды (концентрация 1000 мкг/мл).

Основные данные по определению галлия, индия и таллия приведены в сводной таблице (разд. 4.5.7).

4.5.4. Элементы IV, V и VI групп

Далеко не все элементы, входящие в эти группы, могут быть определены методом ААА с приемлемыми для практических целей пределами обнаружения. К последним относятся: из IV группы — кремний, титан, олово и свинец; из V — ванадий, сурьма и висмут; из VI — хром, селен, теллур и молибден. Кроме того, можно определять мышьяк и селен гидридным методом (см. разд. 3.8). Предложены также косвенные методики определения серы, основанные на предварительном окислении содержащейся в анализируемых объектах серы до сульфата, последующем его осаждении барием и определении серы по разности после определения содержания бария в растворе методом ААА. Примеры таких методик даны в работах [82, 83], а также монографии В. Прайса [11, с. 297].

Углерод, азот и кислород методом ААА определять нельзя. При определении же германия, циркония, гафния, ниобия, тантала, вольфрама и, в особенности, фосфора в случае работы с пламенами не удается достичь достаточно низких для большинства практических задач пределов обнаружения.

Основные рекомендации по определению элементов IV—VI групп приведены в сводной таблице

(разд. 4.5.7). Следует отметить, что методические приемы, позволяющие добиться оптимальных результатов даже при определении элементов одной группы, в данном случае отличаются большим разнообразием, что обусловлено, в основном, особенностями химических свойств этих элементов.

Часто бывает необходимо определять кремний при анализе горных пород, руд, минералов, шлаков, стекол и других объектов, в состав которых входят прочные, весьма труднорастворимые соединения этого элемента — силикаты. Поэтому основная трудность при определении кремния методом ААА, как, впрочем, и другими методами аналитической химии, состоит в переводе кремния в растворимую форму. Для этого обычно сплавляют анализируемые пробы со специальными веществами (часто, например, рекомендуют сплавление с боратом лития) и только потом растворяют продукты в кислотах.

Так как потенциал ионизации кремния высок (8,15 В), при его определении в пламени ацетилен — динитроксид нет необходимости принимать меры для подавления ионизации. Для устранения взаимных влияний элементов, что часто наблюдается при определении кремния в силикатах, многие авторы рекомендуют вводить оксид лантана (III) ($\approx 1\%$).

Растворы сравнения для определения кремния готовят обычно на основе силиката натрия $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Для получения исходного раствора с концентрацией кремния 1000 мкг/мл необходимо растворить 5,60 г этой соли в 500 мл дистиллированной воды. Растворы силиката натрия следует хранить в полиэтиленовой посуде, так как стекло они разрушают. Растворы нестойки, и поэтому длительное их хранение не рекомендуется.

Титан, как и кремний, образует при испарении аэрозоля в пламени прочные кислородные соединения, и поэтому для его определения можно использовать только пламя динитроксид — ацетилен. Для подавления ионизации атомов титана необходимо введение депрессора (обычно хлорид калия).

Титан склонен к образованию комплексных соединений. При его определении необходимо учитывать влияние состава раствора, в особенности в области

малых содержаний. При анализе силикатов, содержащих соединения титана, например стекол, для устранения влияния состава рекомендуется вводить небольшие добавки фтористого аммония. Другие же соединения титана, не содержащие кремний, не столь прочны, как силикаты, и обычно их переводят в раствор разложением в кислотах. Следует, однако, иметь в виду склонность некоторых солей титана к гидролизу. Поэтому пользоваться для анализа слабокислыми растворами солей титана нежелательно.

Исходный раствор сравнения получают, растворяя навеску 1,000 г металлического титана в виде стружки в 100 мл хлористоводородной кислоты (1:1) при нагревании. Оставшийся раствор доводят до объема 1,000 л хлористоводородной кислотой той же концентрации. Рабочие растворы сравнения готовят из исходного (имеющего концентрацию 1,000 г/л), разбавляя его 10%-ной хлористоводородной кислотой.

Пределы обнаружения двух других элементов подгруппы титана — циркония и гафния — как уже отмечалось, настолько высоки, что их определение методом ААА практически нецелесообразно. То же можно сказать о германии. Однако два последних элемента подгруппы германия — олово и свинец — не образуют устойчивых соединений, и поэтому для определения этих элементов (в особенности свинца) очень часто пользуются методом ААА. Применение горячего пламени в этом случае не требуется, так как уже при температуре пламени ацетилен — воздух соединения свинца и олова практически полностью переходят в газообразное состояние и диссоциируют. Однако из-за некоторых специфических особенностей спектров олова и свинца (в частности, отсутствия особо ярких линий) и довольно сложной структуры аналитических линий (сверхтонкая структура, обусловленная сложным изотопным составом естественного свинца, и т. п.), достичь особо низких пределов обнаружения этих элементов не удается. Однако для решения многих аналитических задач пределы обнаружения вполне достаточны.

В частности, метод ААА широко используется в металлургии цветных металлов для определения свинца в рудах и продуктах их переработки, свинца и

олова — в сплавах и т. п. Его часто применяют также и для определения свинца в биологических объектах.

Влияние состава анализируемых растворов при определении свинца обычно невелико, и поэтому для его определения можно использовать растворы сравнения, приготовленные на основе чистых солей. Чаще проявляется влияние состава при определении олова. В некоторых работах для устранения помех рекомендуется применять пламя ацетилен — динитроксид. В этом случае для подавления ионизации необходимо вводить депрессор (хлорид калия).

Существенного снижения пределов обнаружения можно добиться, используя для определения олова пламя водород — воздух. В работе [12] было показано, что при ограничении апертуры конденсорной системы (см. разд. 2.5) предел обнаружения снижается почти на порядок. Причина этого точно не выяснена.

Исходные растворы для определения свинца и олова удобно готовить из навесок металлической стружки.

Для приготовления исходного раствора сравнения при определении свинца 1,000 г стружки металла растворяют в азотной кислоте (1:1) и доводят до объема 1,000 л дистиллированной водой. Аналогичным способом готовят исходный раствор сравнения для определения олова, однако в этом случае навеску стружки растворяют в 100 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и далее доводят до объема 1,000 л дистиллированной водой. Рабочие растворы готовят на основе 10%-ной хлористоводородной кислоты.

Все элементы подгруппы ванадия образуют в пламенах при испарении аэрозолей прочные кислородные соединения, причем энергия диссоциации газообразных монооксидов этих элементов увеличивается с возрастанием атомного номера, достигая для ниобия и тантала почти 800 кДж/моль, т. е. атомизация этих соединений осуществляется с трудом.

Соединения ванадия менее прочны; заметная их атомизация наблюдается уже в обогащенном пламени ацетилен — воздух, однако все же предпочтительнее использовать для определения ванадия пламя ацетилен — динитроксид. Относительно низкие пределы обнаружения ванадия дают возможность с успехом

применять метод ААА для определения этого элемента преимущественно в сталях и сплавах.

В присутствии титана, железа, алюминия и некоторых других элементов наблюдается небольшое увеличение поглощения ванадия. Для подавления этого эффекта некоторые авторы рекомендуют вводить в анализируемые пробы и растворы сравнения соли алюминия до концентрации 100—1000 мкг/мл (определение ванадия в присутствии алюминия обычно не производится). Потенциал ионизации ванадия $\approx 6,7$ В, поэтому введение депрессора при его определении необходимо. Исходный раствор сравнения для определения ванадия готовят, растворяя 1,000 г металлического ванадия в виде стружки в минимальном объеме азотной кислоты. Для получения раствора с концентрацией 1000 мкг/мл после растворения металла объем доводят до 1,000 л 10%-ной азотной кислоты.

Все элементы подгруппы мышьяка не образуют прочных соединений. По всей вероятности, все они полностью диссоциируют даже в относительно холодных пламенах. Тем не менее пределы обнаружения мышьяка и сурьмы оказываются относительно высокими. При «прямом» определении мышьяка это связано с высоким уровнем помех от неселективного поглощения пламен в коротковолновой области спектра вблизи аналитической линии мышьяка. Используя гидридный метод в сочетании с беспламенной атомизацией, что практически позволяет полностью устранить неселективное поглощение, оказывается возможным снизить пределы обнаружения мышьяка на два-три порядка.

Трудности достижения низких пределов обнаружения сурьмы обусловлены, по-видимому, отсутствием в ее спектре ярких линий. Использование для ее определения гидридного метода не дает ощутимого эффекта, но резко снижает производительность.

Пределы обнаружения висмута достаточно низки для решения многих практических задач, и потому метод ААА с успехом применяется для его определения. Исходный раствор сравнения для определения висмута готовят, растворяя 1,000 г металла в минимальном объеме азотной кислоты (1:1), затем дово-

дят объем раствора до 1,000 л 2%-ной азотной кислотой.

Все элементы подгруппы хрома образуют при испарении аэрозоля в пламени относительно термостойкие соединения, однако причины, затрудняющие их атомизацию, для всех трех элементов этой группы различны. Оксиды хрома испаряются при высоких температурах, но, перейдя в газовую фазу, относительно легко атомизуются. Наоборот, триоксиды молибдена и вольфрама, образующиеся при нагревании соединений этих элементов, имеют относительно низкие температуры кипения и легко переходят в газовую фазу. Однако в газовой фазе весьма вероятно образование прочных газообразных монооксидов вольфрама и молибдена с энергиями диссоциации, соответственно, 670 и 500 кДж/моль.

Для атомизации соединений хрома достаточно температуры пламени ацетилен — воздух, с помощью которого хром можно определять, достигая весьма низких пределов обнаружения. Этому способствует также наличие в спектре хрома нескольких ярких линий.

Молибден атомизуется только в обогащенном ацетилено-воздушном пламени, а еще лучше — в пламени динитроксид — ацетилен. В спектре молибдена также имеются яркие линии, по поглощению которых его можно определять с удовлетворительными для решения многих практических задач пределами обнаружения.

Соединения вольфрама диссоциируют даже в пламени ацетилен — динитроксид незначительно, а в его спектре нет ярких линий с относительно большими значениями коэффициента поглощения. Очевидно, сочетание этих неблагоприятных факторов препятствует возможности определения вольфрама методом ААА со сколько-нибудь приемлемыми пределами обнаружения.

При определении хрома следует иметь в виду, что на результат анализа влияет ионное состояние его в растворе, а также присутствие ряда элементов, в частности железа. Однако это влияние можно устранить, добавляя к растворам сравнения и анализируемым растворам хлористоводородную кислоту (до 5%),

как это было показано в работе [84]. При этом Cr(VI) восстанавливается до Cr(III). Для устранения влияния железа в растворы вводят хлорид аммония (2—3%). Влияние состава имеет место также и при определении молибдена.

В работе [75] было показано, что добавление к анализируемому раствору хлорида или нитрата алюминия (5000 мкг/мл) вызывает увеличение аналитического сигнала примерно вдвое; при этом влияние состава практически полностью подавляется, если дополнительно ввести хлористоводородную и ортофосфорную кислоты до концентрации 5%.

Исходный раствор сравнения для определения хрома (1000 мкг/мл по металлу) готовят, растворяя 3,735 г K_2CrO_4 или 3,762 г $K_2Cr_2O_7$ в 1,000 л 5%-ной хлористоводородной кислоты, которую используют также и для приготовления рабочих растворов сравнения.

Растворы сравнения для определения молибдена часто рекомендуют готовить из молибдата аммония. Однако в этом случае трудно обеспечить достаточную точность, так как молибдат аммония гигроскопичен. Лучше поэтому готовить исходный раствор сравнения из металлического молибдена, растворяя навеску металла 1,000 г в 10%-ном пероксиде водорода на холоду, избыток которого после растворения металла удаляют кипячением. При приготовлении рабочих растворов сравнения в них вводят те же реагенты и в тех же количествах, что и в анализируемые пробы, т. е. хлористоводородную и ортофосфорную кислоты и соли алюминия.

Элементы подгруппы селена, определяемые методом ААА (селен и теллур), образуют в пламенах легколетучие соединения с относительно небольшими энергиями диссоциации, которые полностью атомизуются. Как и мышьяк, они при воздействии атомного водорода образуют гидриды и могут быть определены гидридным методом с использованием непламенного атомизатора или же диффузного аргоно-водородно-воздушного пламени.

Применение этих приемов особенно эффективно для определения селена, аналитическая линия которого (как и линия мышьяка) расположена в коротко-

волновой области, где в пламени ацетилен—воздух велики помехи от неселективного поглощения. При определении теллура эти приемы малоэффективны, и при необходимости работы в области малых концентраций выгоднее использовать ЭТА.

В обычных ситуациях для определения теллура и селена с успехом применяют стандартные приемы ААА с использованием пламени ацетилен—воздух. Исходный раствор сравнения для определения селена готовят, растворяя навеску 1,000 г элементарного селена при нагревании на водяной бане в 100 мл концентрированной хлористоводородной кислоты, к которой добавляют 2—3 мл азотной кислоты. Полученный раствор доводят до 1,000 л дистиллированной водой. Рабочие растворы сравнения готовят, разбавляя исходный 10%-ной хлористоводородной кислотой.

Исходный раствор для определения теллура готовят, растворяя 1,000 г элементарного теллура в минимальном количестве концентрированной азотной кислоты при слабом нагревании. К полученному раствору приливают 50 мл дистиллированной воды и 10 мл концентрированной хлористоводородной кислоты, а затем кипятят до удаления оксидов азота. Раствор доводят до объема 1,000 л 5%-ной хлористоводородной кислотой, которую используют также для дальнейшего разбавления исходного раствора при приготовлении рабочих растворов сравнения.

4.5.5. Марганец и элементы семейства железа

Из элементов VII группы методом ААА практически определяют только марганец, так как достичь удовлетворительных пределов обнаружения для рения не удастся. Рекомендации по определению элементов семейства железа и марганца довольно близки, и поэтому целесообразно рассматривать их вместе. Близость химических свойств этих элементов обусловлена тем, что все они имеют достраивающуюся вторую электронную оболочку (от 13 электронов у марганца и до 16 — у никеля), а на внешней оболочке имеет по два электрона.

Образующиеся при испарении аэрозолей соединения этих элементов в ацетилено-воздушном пламени

переходят в газообразную фазу и атомизируются если и не полностью, то во всяком случае в довольно заметной степени. С другой стороны, в спектрах марганца, железа, кобальта и никеля имеется ряд интенсивных резонансных линий, благоприятных для наблюдения абсорбции. Поэтому все перечисленные элементы, а в особенности марганец, имеют относительно низкие пределы обнаружения, и применение ААА для их определения широко распространено.

Весьма часто эти элементы приходится определять совместно, так как они входят в состав сталей различных марок и других черных сплавов. В ряде работ отмечается, что при достаточно большом разбавлении их взаимным влиянием можно пренебречь, за исключением влияния железа, концентрацию которого в анализируемых растворах и растворах сравнения рекомендуется делать одинаковой.

Основные данные по определению марганца и элементов семейства железа приведены в сводной таблице (разд. 4.5.7).

Рекомендации по приготовлению исходных растворов сравнения для определения всех четырех элементов весьма близки. Во всех случаях рекомендуется готовить раствор с концентрацией 1000 мкг/мл, растворяя навеску 1,000 г металла в виде стружки в азотной или хлористоводородной кислотах. Навески марганца, никеля и кобальта растворяют в минимальных объемах азотной кислоты (1:1), а затем доводят до объема 1,000 л 1%-ной хлористоводородной кислотой. Навеску железа растворяют в 100 мл хлористоводородной кислоты (1:1); после растворения добавляют 10 мл азотной кислоты, нагревают для окисления железа до Fe(III) и доводят до объема 1,000 л дистиллированной водой.

4.5.6. Платиновые металлы

Кроме семейства железа, в VIII группе имеются еще два трехчленных семейства элементов, которые вследствие большого сходства свойств обычно объединяют под названием платиновых металлов.

Большинство встречающихся на практике аналитических задач связано с необходимостью определения

низких концентраций платиновых элементов. Между тем относительно низких пределов обнаружения (0,02—0,03 мкг/мл) в пламени можно достичь только для палладия и родия. Поэтому «прямые» методы определения платиновых металлов применяют сравнительно редко. Обычно приходится прибегать к предварительному концентрированию с помощью экстракции или других приемов с последующим их определением методами ААА. Часто используют для определения этих элементов ЭТА. Отметим, что причины, затрудняющие достижение низких пределов обнаружения платиновых металлов, не совсем ясны. Известно, что все элементы этого семейства не образуют стойких соединений; соединения этих элементов, казалось бы, должны полностью атомизоваться в пламенах. Возможно, однако, что при попадании частиц аэрозолей в пламена в процессе восстановления образуются макроскопические частицы платиновых металлов, имеющих весьма высокие температуры плавления и кипения. В пользу этой гипотезы свидетельствует то, что наблюдаемые пределы обнаружения платиновых металлов хорошо коррелируют с температурами кипения.

Относительно низкие пределы обнаружения палладия и родия, а также платины можно объяснить наличием в спектре этих элементов нескольких довольно ярких резонансных линий, тогда как в спектрах иридия и осмия нет линий, удобных для использования в атомно-абсорбционном анализе, что также затрудняет определение этих элементов со сколько-нибудь приемлемыми пределами обнаружения.

Основные данные по определению платиновых элементов представлены в сводной таблице (разд. 4.5.7).

Следует отметить, что приготовление растворов сравнения, необходимых для определения этих элементов, иногда встречает трудности. Только палладий и платина непосредственно растворяются в кислотах. Растворы сравнения для определения этих элементов готовят, растворяя навеску 0,100 г металла в минимальном объеме царской водки. Далее упаривают раствор до состояния влажных солей, прибавляют 5 мл концентрированной хлористоводородной кислоты

и 25 мл дистиллированной воды. Раствор переводят в мерную колбу и доводят до объема 100 мл водой. При переводе в раствор остальных платиновых металлов приходится прибегать к сплавлению с пероксидами натрия или бария, как это описано, например, в специальных руководствах [85].

Основные данные по определению элементов методом ААА сведены в таблицу (табл. 4.2). В таблице выделены длины волн основных аналитических линий, в графе «тип пламени» в скобках указан дополнительно рекомендуемый тип пламени; приведены также основные методические характеристики.

4.5.7. Примеры решения некоторых аналитических задач

В литературе, как уже отмечалось, имеется большое количество рекомендаций по решению различных частных методических задач. Однако следует учесть, что методический материал обычно быстро устаревает. С появлением новой аппаратуры открываются новые возможности более эффективного и простого решения, и поэтому часто приходится пересматривать прежние рекомендации. Таким образом, исследователь постоянно сталкивается с необходимостью поиска оптимального решения различных задач.

Методические разработки регулярно публикуются в периодической литературе: «Журнал аналитической химии», «Заводская лаборатория», «Analytical Chemistry» и др. Подробные обзоры регулярно помещаются в журнале «Atomic Absorption Newsletter», в номерах за январь — февраль и июль — август.

Во многих пособиях при рассмотрении методического материала используют классификацию, в которой за основу принимают область применения метода: биологию, медицину, металлургию и т. п. Между тем способ решения аналитической проблемы в гораздо большей степени зависит от свойств объекта анализа, чем от области, в которой результаты анализа будут использованы. Так, в металлургии и в медицине могут встретиться как задачи, решаемые стандартными приемами, так и задачи, требующие

Таблица 4.2. Основные методические характеристики атомно-абсорбционного анализа

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Тип пламени	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Диапазон оптимальных содержаний, мкг/мл	Пределы обнаружения	
					двухлучевой прибор	однолучевой прибор
ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ						
<i>Щелочные металлы</i>						
Литий	670,78	Ацетилен — — воздух	0,04	0,5—5,0	0,0006	0,005
	323,26		9,4			
Натрий	589,00	То же	0,015	0,3—3,0	0,002	0,002
	589,59					
Калий	330,23	»	2,8	2,0—20	0,005	0,05
	330,30					
Рубидий	769,90	Пропан — — воздух	0,12	1,0—10	0,005	0,05
	766,49		0,05			
Цезий	404,72	Водород — — воздух	25	4,0—40	0,005	0,1
	404,41					
Цезий	794,76	То же	0,4	2—20	0,005	0,1
	780,02		0,05			
Цезий	421,56	»	47	8—80	0,05	0,1
	420,18		24			
Цезий	852,11	»	0,5	8—80	0,05	0,1
	455,54		42			
<i>Подгруппа меди</i>						
Медь	327,40	Ацетилен — — воздух	0,20	2—20	0,002	0,01
	324,75		0,10			
Серебро	249,22	То же	7,2	2—20	0,002	0,01
	222,57		1,5			
Золото	216,51	»	0,6	2—20	0,02	0,05
	338,29		0,11			
Золото	328,07	»	0,06	2—20	0,02	0,05
	267,60		0,36			
Золото	242,80	»	0,20	2—20	0,02	0,05
	242,80		0,20			
ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ						
<i>Бериллий, магний и щелочноземельные металлы</i>						
Бериллий	234,86	Ацетилен — — воздух	0,03	0,5—5	0,001	0,01
Магний	285,21	То же	0,007	0,1—2	0,0001	0,001
	202,58		0,17			

Продолжение

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Тип пламени	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Диапазон оптимальных содержаний, мкг/мл	Пределы обнаружения	
					двухлучевой прибор	однолучевой прибор
Кальций	422,67	» (Ацетилен — — динитро- ксид)	0,07	1—10	0,001	0,01
Стронций	460,73	Ацетилен — — воздух (Ацетилен — — динитро- ксид)	0,15	2—20	0,01	0,03
Барий	553,55 350,11	Ацетилен — — динитро- ксид	0,3 5,0	5—100	0,02	0,08

Подгруппа цинка

Цинк	213,86	Ацетилен — — воздух	0,015	0,2—3	0,002	0,02
Кадмий	228,80	То же	0,25	0,5—5	0,001	0,01
Ртуть	253,65	Беспламенная атомизация	—			

ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ

Подгруппа скандия и лантаноиды

Скандий	402,37 402,04 391,18 390,75	Ацетилен — — динитро- ксид	0,9 1,2 0,65 0,65	10—100	0,1	0,5
Иттрий	414,29 412,83 410,24 407,74	Ацетилен — — динитро- ксид	2,8 2,4 2,0 2,2	50—200	0,3	0,7
Европий	459,40	То же	0,6	5—100	0,04	0,1
Диспрозий	421,17 419,49 418,68 404,60	»	0,8 0,9 1,0 1,3	10—200	0,2	0,7
Гольмий	416,30 410,38 405,39	»	2,6 1,5 2,0	20—200	0,1	0,5

Продолжение

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Тип пламени	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Диапазон оптимальных содержаний, мкг/мл	Пределы обнаружения	
					двухлучевой прибор	однолучевой прибор
Эрбий	415,11 400,80 389,27 386,28	Ацетилен — — динитро- ксид	2,4 0,9 4,5	10—200	0,1	0,5
Туллий	410,58 409,42 374,41 371,79	То же	1,0 1,3 1,2	20—200		
Иттербий	398,80 346,44 246,45	» (Ацетилен — — воздух)	0,7 0,2 0,7 0,9	20—200 1—20	0,2 0,04	0,6 0,1

Алюминий и элементы подгруппы галлия

Алюминий	396,15 309,27 309,28	Ацетилен — — динитро- ксид	1,6 1,0	10—150	0,03	0,2
Галлий	294,42 294,36 287,42	Ацетилен — — воздух				
Индий	451,13 410,48 325,61 303,94	То же	2,5 2,7 2,6 0,9	20—200	0,1	0,5
Таллий	377,57 276,79	»	0,9 1,4 0,5	10—50 5—100	0,05 0,03	0,3 0,2

ЭЛЕМЕНТЫ IV, V И VI ГРУПП

Кремний	251,61	Ацетилен — — динитро- ксид	2,0	20—200	0,08	0,3
Титан	365,35 364,27	То же	2,0 2,2	20—200	0,09	0,4
Олово	224,60	Водород — — воздух (Ацетилен — — воздух)	3,0	20—200	0,02	0,3
Свинец	283,31 216,99	Ацетилен — — воздух	0,5 0,2	4—40	0,02	0,07

Продолжение

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Тип пламени	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Диапазон оптимальных содержаний, мкг/мл	Пределы обнаружения	
					чувствительный прибор	однолучевой прибор
Ванадий	318,31	Ацетилен — — динитро- ксид	1,7	10—100	0,06	0,2
	318,40					
	318,54					
Сурьма	217,58	Ацетилен — — воздух	0,5	10—100	0,61	0,5
	231,15					
Висмут	222,82	То же	0,9	10—100	0,9	0,1
	223,06					
Хром	357,87	Ацетилен — — воздух	0,1	1—20	0,003	0,03
	359,35					
Молибден	313,26	Ацетилен — — динитро- ксид	0,5	10—100	0,03	0,12

ЭЛЕМЕНТЫ VII И VIII ГРУПП

<i>Марганец и элементы семейства железа</i>						
Марганец	279,48	Ацетилен — — воздух	0,05	1—10	0,002	0,01
	279,83					
	280,11					
Железо	248,32	То же	0,10	2—20	0,01	0,03
	248,82					
	252,74					
	302,06					
	302,11					
Кобальт	240,72	»	0,15	4—40	0,01	0,03
	241,16					
	242,49					
	243,58					
	252,14					
	252,14					
Никель	232,00	»	0,10	2—20	0,01	0,03
	341,48					
	352,45					

Платиновые металлы

Рутений	349,89	Ацетилен — — воздух	0,5	5—50	0,3	—
Родий	343,49	То же	0,5	4—40	0,03	0,3
Палладий	244,79	»	0,2	2—20	0,02	0,2
Платина	265,94	»	2,5	20—200	0,1	—

индивидуального подхода, использования специальных приемов подготовки проб, например концентрирования и т. д. Поэтому классификация, основанная на способах решения, нам представляется более логичной. Необходимо, однако, иметь в виду, что всякая классификация подобного рода всегда в той или иной степени имеет условный характер и не может по своей сути претендовать на большую строгость.

Основную информацию, необходимую для решения конкретной аналитической задачи, можно почерпнуть из материала предыдущего раздела, т. е. из данных об аналитических свойствах элементов. Однако многое зависит и от свойств самого объекта анализа. Здесь прежде всего следует оценить концентрацию элемента в растворе, который будет получен при разложении материала пробы.

Способ разложения проб и перевода в раствор, используемые в ААА, как правило, заимствуют из аналитической химии. Обычно прежде всего стараются применить простейший прием разложения (растворения) без отделения других, входящих в состав пробы, элементов.

Рассмотрим вначале простейший пример, когда при использовании такого приема концентрация определяемого элемента в растворе лежит в диапазоне оптимальных концентраций или же превышает его верхнюю границу. В этом случае вопросы о выборе аналитической линии, типа пламени, режима горения и т. п. решаются однозначно на основе общих рекомендаций.

Методические исследования сводятся по существу к оценке степени влияния состава пробы на результат анализа. Наиболее благоприятная ситуация создается, если при возможных вариациях состава возникающая систематическая погрешность $s_{\text{сист}}$ меньше значения s . Практически достаточно выполнения неравенства $s_{\text{сист}} < 1/3s$ (см. разд. 4.2). Тогда для получения градуировочной характеристики прибора можно использовать растворы сравнения, приготовление которых описано в стандартных рекомендациях (см. разд. 4.5.1—4.5.6). Часто тот же результат можно получить, применяя синтетические растворы

сравнения, содержащие добавки, уменьшающие значение $s_{\text{сист}}$ до допустимого.

В описываемой благоприятной ситуации аналитический процесс может быть сведен к стандартным операциям, которые в силу универсальности метода одинаковы для всех элементов. При этом создаются предпосылки для организации работы по схеме массового экспрессного анализа, часто необходимого на производстве для контроля технологии.

Приведем в качестве примера применения ААА для экспрессного контроля технологии производства в металлургии цветных металлов и технологических исследований описание методик определения меди и цинка в рудах цветных металлов и продуктах их переработки: концентратах, остаточных продуктах от флотации («хвостах») и др. [87, 88]. Исследования показали, что в рассматриваемых случаях систематической погрешностью можно пренебречь, и поэтому получать градуировочные характеристики следует по рекомендациям, изложенным в разд. 4.5.1—4.5.2, т. е. используя в качестве растворов сравнения слабощелочные или водные растворы хлорида цинка и нитрата меди.

Для достижения наибольшей производительности оптимальным оказался следующий порядок работы. Предварительно отбирали 25—30 навесок проб по 0,25 г и помещали в колбы емкостью 250 мл. Разложение проб проводили одновременно для всей партии по следующей схеме: навеску смачивали водой, добавляли 10 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и нагревали до кипения для удаления сероводорода. Далее приливали 10 мл концентрированной азотной кислоты, упаривали до влажных солей, приливали 40—50 мл воды, нагревали для растворения солей меди и цинка, переводили в мерную колбу 250 мл и доводили водой до метки.

В случае необходимости для доведения концентрации определяемых элементов в растворе до соответствия с диапазоном оптимальных содержаний (например, при анализе концентратов) отбирали аликвотную часть раствора и дополнительно разбавляли. Полученные растворы и растворы сравнения распыляли в пламя. Регистрацию результатов

измерений производили на цифropечатнике; для каждой пробы брали два отсчета, результат определяли по среднему.

Как показали результаты дисперсионного анализа, основная доля погрешности приходится на операциях фотометрирования, так что погрешностями, вносимыми остальными операциями (взятие навесок, растворение и разбавление растворов и т. д.), можно пренебречь. При таком поточном способе анализа на одно элементопределение в среднем затрачивается 10—12 мин.

Аналогичным способом в рудах других цветных металлов и продуктах их переработки определяли свинец, никель, кобальт, марганец и другие металлы, методики определения которых отличались от описанной выше лишь некоторыми деталями в приемах разложения проб [87—89].

Более чем десятилетний опыт практического применения ААА для цветной металлургии показал, что в описанной ситуации этот метод позволяет добиться большей производительности по сравнению с другими применяемыми для тех же целей методами аналитической химии, не уступая им по воспроизводимости определений (s_r лежит в пределах 0,01—0,03 в зависимости от качества используемого прибора, концентрации определяемого элемента и некоторых других причин).

Аналогичный поточный метод анализа может быть использован для определения некоторых элементов (например, кальция, магния, щелочных металлов) в жидкостях биологического происхождения в случаях, когда подготовку пробы можно свести к простейшим операциям (разбавление, добавление реактивов и т. п.). Примеры применения метода ААА в медицине и биологии приведены, например, в [11]. Можно было бы без труда привести также примеры применения аналогичной техники анализа в самых разнообразных отраслях науки и промышленности.

Часто, однако, использование ААА оказывается эффективным и в тех случаях, когда по каким-либо причинам прибегают к предварительной подготовке проб. Чаще всего это связано с необходимостью снижения пределов обнаружения. Приведем в качестве

примера методику определения золота в некоторых продуктах металлургического производства. Так как содержание золота в анализируемых материалах, как правило, невелико (от долей г/т до ≈ 100 г/т), то для определения его с удовлетворительной точностью приходится прибегать к предварительному концентрированию методом экстракции. Навеску пробы (2—5 г) помещают в тигли и обжигают в муфельной печи при температуре 600°C в течение 2 ч для удаления серы. Затем тигли вынимают из печи, охлаждают, перемешивают пробу с примерно двукратным количеством бифторида аммония, вновь помещают в печь и нагревают при температуре 400°C в течение 2 ч для разрушения силикатных соединений. Затем пробу переводят в колбу объемом 250 мл и разлагают в царской водке при нагревании. После разложения нагревают до удаления оксидов азота и приливают ≈ 50 мл 1 н. хлористоводородной кислоты. Далее экстрагируют золото метилизобутилкетон (МИБК), добавляя 10 мл этого реагента. Экстракт непосредственно распыляют в пламя ацетилен — воздух. Градуировочные графики строят, используя экстракты, полученные при экстрагировании золота из растворов сравнения в МИБК. Для регистрации результатов измерений используют потенциометр.

В рассмотренном примере производительность анализа не столь высока, как в предыдущих случаях. И все же, хотя для достижения требуемых пределов обнаружения требуются длительные и трудоемкие подготовительные операции, применение ААА вместо традиционного пробирного анализа дает целый ряд существенных преимуществ. Так, правильность определения золота в области относительно малых концентраций (≈ 1 г/т) методом ААА оказывается существенно выше, чем при использовании пробирного метода (s , примерно в четыре раза меньше). Значительно повышается производительность и, кроме того, отпадает необходимость в пробирной лаборатории.

Такого рода «комбинированные» методики анализа широко применяются в аналитической химии. Преимущество использования метода ААА перед многими другими аналитическими методами в подобных

ситуациях состоит в том, что в значительном большинстве случаев отпадает необходимость в проведении операций, связанных с отделением мешающих элементов, а также и в универсальности «конечной» процедуры анализа.

4.6. Особенности ААА с использованием ЭТА и нестандартных способов атомизации

При применении ЭТА, как уже говорилось, производительность работы не столь высока, как при проведении «поточного» анализа с использованием пламен. Поэтому применение ЭТА может быть полезным в тех случаях, когда требуется достичь низких пределов обнаружения, и в особенности, если при этом исследователь располагает ограниченным количеством материала. Типичным примером такого рода может служить определение платиновых металлов, которое мы рассмотрим ниже более подробно, а также золота и других элементов, содержание которых обычно бывает низким. Очень эффективным оказалось применение ЭТА для анализа природных вод, определения микропримесей в жидкостях биологического происхождения и других объектах подобного рода.

Методика анализа при работе с ЭТА имеет ряд специфических особенностей, обусловленных своеобразием процессов ввода пробы в газовую фазу и атомизации. Подготовка же проб к анализу в принципе не отличается от используемой при работе с пламенами, т. е. сводится к переводу пробы в раствор, а в случае необходимости — к дополнительному концентрированию определяемого элемента в растворе или отделению мешающих компонентов экстракцией или каким-либо другим приемом.

Для регистрации аналитического сигнала при работе с ЭТА вследствие импульсного характера поступления вещества пробы в поглощающий слой наиболее удобна запись на ленте потенциометра. Сигнал обычно имеет форму пика с резко выраженным максимумом, величина которого в данных условиях опыта однозначно связана с абсолютной величиной содержания определяемого элемента в пробе.

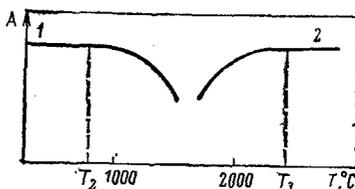
Точно так же, как и при работе с пламенами, в случае применения ЭТА градуировочные графики строат по растворам сравнения. Что касается возможного влияния состава анализируемых растворов на результат определения, то и здесь остается в силе все, что говорилось по этому поводу в разд. 4.4; в частности, прежде чем использовать рекомендуемые растворы сравнения, следует предварительно оценить степень влияния состава и при необходимости уменьшить систематическую погрешность до величины, определяемой условием (4.10).

Помимо этих общих требований необходимо также подобрать оптимальный режим нагрева ЭТА (см. разд. 2.7 и 3.5). Обычно используют трехстадийный режим. Первая стадия (высушивание) протекает при температуре T_1 , несколько превышающей 100°C . При подборе режима нагрева на второй и третьей стадиях можно воспользоваться информацией о механизме процесса атомизации, приведенной в разд. 2.7, табл. 2.4, а также данными о температурах кипения определяемых элементов. На второй стадии нагрева желательно отогнать как можно большее количество вещества пробы, но не потерять в процессе отгонки сам определяемый элемент. Тем самым достигается возможность избежать (или, во всяком случае, уменьшить) помех от неселективного поглощения, возникающих на третьей стадии при регистрации аналитического сигнала при одновременном поступлении в поглощающий слой паров определяемого элемента и других компонентов пробы.

Так, при определении элементов с относительно высокими температурами кипения, например платиновых металлов, можно заведомо устанавливать относительно высокую ($1200\text{--}1800^\circ\text{C}$) температуру на второй стадии и близкую к максимальной — на третьей.

Более точный подбор режима требует проведения методических исследований, которые обычно осуществляют по следующей стандартной схеме. Устанавливают температуру (минимальную) нагрева на третьей стадии, при которой начинает появляться отчетливый аналитический сигнал, и проводят серию опытов, в ходе которых эту температуру оставляют

Рис. 4.6. Зависимость аналитического сигнала от температуры ЭТА на второй и третьей стадиях нагрева.



постоянной, но постепенно повышают температуру нагрева на второй стадии. Начиная с некоторого значения T_2 , наблюдается уменьшение сигнала, как это показано на рис. 4.6 (график 1). Очевидно, что это значение T_2 является предельно допустимым, так как уменьшение сигнала свидетельствует о наличии потери определяемого элемента на второй стадии. Далее, оставляя постоянной (и немного меньше максимально допустимой) температуру T_2 , увеличивают температуру нагрева на третьей стадии (T_3). При этом обычно наблюдается постепенное возрастание амплитуды пика аналитического сигнала, так как процесс испарения и атомизации протекает более быстро (график 2). Устанавливают окончательно значение T_3 , не превышающее значения, соответствующего максимуму сигнала, так как излишнее повышение температуры приводит к сокращению срока службы сменных графитовых трубок ЭТА. По тем же соображениям стараются свести к минимальной длительности нагрева на третьей стадии, ограничиваясь временем, необходимым для записи пика (обычно 5—10 с). Длительность второй стадии подбирают таким образом, чтобы помехи от неселективного поглощения были минимальны (часто увеличением времени нагрева без повышения температуры удается достичь снижения уровня помех). В тех случаях, когда на третьей стадии сигнал монотонно увеличивается с возрастанием температуры, следует установить ее максимальное значение, допустимое инструкцией для данной модели ЭТА.

При разработке методики следует установить оптимальную величину объема вводимого в ЭТА раствора. Распространенные конструкции микропипеток позволяют дозировать объем от 10 до 200 мкл. Увеличение объема позволяет понизить предел обнаружения, однако при этом возрастает время, нужное

для испарения введенного в атомизатор раствора. Так, для испарения 100 мкл необходимо примерно 50 с. Поэтому без особой нужды не следует увеличивать объем вводимого в атомизатор раствора. Помимо микропипеток используют также автоматические устройства, описанные в разд. 3.8.

Так как ЭТА применяют в основном для определения относительно малых содержаний и малых количеств элементов, то влияние состава анализируемых проб на результаты анализа сказывается чаще, чем при работе с пламенами. Между тем опыт работы с ЭТА относительно невелик, и поэтому исследователь часто сталкивается с ситуациями, не изученными подробно.

Довольно типично при использовании ЭТА появление заметного неселективного поглощения, которое можно устранить с помощью корректора. Поэтому при разработке методик в первую очередь следует убедиться, насколько значимо проявление этого эффекта. Если влияние состава не связано с появлением неселективного поглощения, рекомендовать какой-либо универсальный прием его «подавления» (кроме метода добавок, применить который можно далеко не всегда) не представляется возможным.

Чаще всего приходится прибегать к методам концентрирования и отделения мешающих компонентов, т. е. применять комбинированные химико-спектральные методики анализа. Это приводит к дополнительным, иногда весьма значительным, затратам времени, однако дает возможность определять низкие содержания многих элементов с погрешностями, значительно меньшими, чем при использовании других аналитических приемов.

Приведем несколько характерных примеров успешного применения ЭТА для решения сложных аналитических задач. Ранее метод ААА довольно широко применялся для анализа биологических объектов, однако при этом часто сказывалось влияние состава. В работе [91] было исследовано влияние соединений различных элементов, переходящих в раствор при разложении объектов биологического происхождения, на определение малых количеств бериллия. При этом наблюдалось заметное влияние

этих элементов на результат анализа. Однако влияние состава удалось устранить, вводя в раствор хлорид лантана. Это позволило определять бериллий в концентрации до 0,05 нг/мл по единым растворам сравнения, что необходимо для диагностики отравления бериллием.

В цитированной работе использование ЭТА позволило существенно снизить пределы обнаружения бериллия по сравнению с пламенем и благодаря этому уменьшить погрешность анализа в указанном диапазоне концентраций (до $s_r \approx 0,05$). При этом была достигнута довольно высокая производительность благодаря относительно простой процедуре подготовки проб.

Примером удачного применения «комбинированной» методики может служить описанная в работе [92] методика определения платиновых металлов (Pt, Rh, Ir) в продуктах переработки медно-никелевых руд при весьма малых содержаниях (порядка 0,2—10 г/т) с высокой воспроизводимостью.

Как показали исследования, при анализе растворов, получаемых после разложения проб (методика разложения описана в цитированном руководстве [85]), наблюдается заметное влияние состава растворов на результаты определения и, кроме того, не удается достигнуть требуемых пределов обнаружения. Поэтому оказалось целесообразным проводить предварительное концентрирование определяемых элементов. Один из успешно используемых приемов основан на образовании платиновыми металлами соединений с 1,1-гексаметилен-3-фенилтиомочевинной (ГМФТМ) и экстракции их хлороформом из 6 М HCl. После отгонки хлороформа получали несколько миллилитров раствора, в который практически полностью переходили определяемые элементы. Мешающие же элементы этим приемом удавалось отделить. В полученных растворах платиновые металлы определяли с помощью ЭТА типа HGA-72.

Хотя описанная методика весьма трудоемка [анализ нескольких проб (5—6) отнимает 2—3 дня], в данном случае использование ААА дает возможность решить весьма сложную аналитическую задачу. Так, достигнутые характеристические концентрации равны,

соответственно (в мкг/мл): для Pd — 0,005; Pt — 0,02; Rh — 0,004; Ig — 0,05, а относительное стандартное отклонение в рабочем диапазоне содержаний (нижняя граница — от 10 нг для Ig до 1 нг — для Rh) равно 0,03—0,04. Достигнуть такой высокой воспроизводимости и правильности определений столь малых количеств платиновых металлов другими методами, судя по литературе, ранее не удавалось.

Перечень примеров удачного использования ЭТА для аналитических целей можно было бы продолжить, однако и приведенных вполне достаточно, чтобы оценить этот весьма эффективный вариант ААА.

Нестандартные методы ААА, к которым мы несколько условно относим приемы, лежащие в основе методов определения ртути и элементов, образующих гидриды, используются значительно реже, чем описанные выше. Для ртути, например, эти приемы основаны на ее способности легко переходить в газообразное состояние даже при комнатной температуре. Между тем при использовании пламени и ЭТА не удается получить сколько-нибудь приемлемых пределов обнаружения ртути.

В литературе, в частности в монографиях [10, 11], приводятся многочисленные варианты методик определения ртути, поэтому мы не будем останавливаться на этом подробно. Для ее определения применяют описанную в разд. 3.8 аппаратуру в сочетании с каким-либо спектрофотометром. В качестве аналитической используют не первую резонансную коротковолновую линию ртути, регистрация которой затруднительна, а линию 253,65 нм. Наиболее распространены методики, основанные на использовании восстановления ртути хлоридом олова из растворов, в которых предварительно ртуть переводят в сульфатную форму. Величина сигнала при работе в замкнутых системах для беспламенного определения ртути (см. разд. 3.8) зависит в основном от абсолютного содержания металла в пробе (так как практически вся ртуть восстанавливается, а объем системы постоянен). Содержание ртути в газовой фазе несколько увеличивается при уменьшении количества раствора в реакторе вследствие смещения равновесия между жидкой и газовой фазами; однако этот фактор

играет второстепенную роль. Поэтому в рассматриваемом случае удобнее характеризовать предел обнаружения абсолютным содержанием ртути в анализируемой пробе.

Современные системы позволяют достичь весьма низких пределов обнаружения, до десятых долей нанogramма. Для определения мышьяка, селена, теллура, висмута и сурьмы, образующих летучие гидриды при восстановлении их атомным водородом, в ряде работ, например [92, 93], с успехом использовали метод беспламенной атомизации. Идея метода далеко не нова. В частности, реакцию образования гидрида мышьяка при выделении атомного водорода, который получали действуя на цинк хлористоводородной кислотой, использовали для качественного обнаружения малых количеств мышьяка еще в прошлом веке (метод Марша). Металлический мышьяк осаждали в виде пленки при пропускании гидрида через нагретую стеклянную трубку (реакция зеркала).

В современном атомно-абсорбционном варианте также используют реакцию образования гидридов, причем в первых работах — при введении цинка, а затем для этой цели стали применять более активный реагент — борогидрид натрия. В ходе реакции образующиеся гидриды поступают в газовую фазу, отделяясь от остальных компонентов пробы, что и позволяет снизить пределы обнаружения.

Так как аналитические линии мышьяка (193,70 нм) и селена (196,03 нм) лежат в коротковолновой области спектра, для определения этих элементов можно использовать диффузное пламя аргон—водород—воздух, в котором меньше помехи от неселективного поглощения. Однако гораздо эффективнее применять атомизатор в виде нагреваемой кварцевой трубки (температура нагрева $\approx 1000^\circ\text{C}$), как это выполнено в приборе MHS (см. разд. 3.8). Использование гидридного метода позволяет достичь весьма низких пределов обнаружения — до 0,2 мкг/л для обоих элементов. Однако состав пробы оказывает влияние на результаты анализа, и это обстоятельство следует учитывать при разработке частных методик определения этих элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При написании основного текста книги была использована литература, вышедшая за время от начала зарождения основ метода атомно-абсорбционного анализа, т. е. конца 60-х годов, вплоть до 1979 г. В заключении автор попытался хотя бы частично отразить последние достижения метода и охарактеризовать основные тенденции его развития.

Можно надеяться, что помещенный в книге материал дает достаточно полное представление о возможностях методов атомно-абсорбционной спектроскопии, круге применения и месте среди других методов аналитической химии.

Знакомясь с материалами, опубликованными за последние полтора — два года, можно с удовлетворением отметить, что прогноз многих специалистов, и в том числе автора этих строк, в отношении дальнейших благоприятных перспектив развития метода атомно-абсорбционного анализа и расширения круга его применения практически полностью оправдался. Вместе с тем нельзя не отметить, что жизнь, как обычно, внесла некоторые коррективы в ранее высказанные предположения. В первую очередь следует упомянуть о ряде изменений в самой тенденции развития метода. Исключительно быстрое его распространение, привлечение к соответствующим направлениям исследований большого числа высококвалифицированных специалистов, создание высококачественных приборов — все это, вместе взятое, позволило разработать практически законченную, во всяком случае в основных чертах, теорию метода. Подчеркнем, однако, что речь идет лишь о создании фундаментальных теоретических основ. Многие вопросы, например те, которые связаны

с изучением процессов в поглощающих средах и с получением этих сред, разрешены далеко не полностью, и это дает широкое поле деятельности для исследователей.

Однако основные закономерности, составляющие научную базу метода атомно-абсорбционного анализа, при дальнейшем развитии исследований вряд ли будут нуждаться в пересмотре. Это относится, например, к материалу, изложенному в первой главе книги. Все же в последнее время большое внимание уделялось направлениям, непосредственно связанным с практическими задачами. Активно развивались работы по созданию новых моделей аппаратуры. Используя по большей части принципиально известные, хорошо зарекомендовавшие себя модели аппаратуры, приборостроительные фирмы начали налаживать выпуск простых в обслуживании и надежных в работе приборов, более удобных для нужд контроля производства и проведения массовых анализов (медицине, биологии, геофизике и т. д.). Темпы модернизации были порой столь высоки, что за прошедший короткий срок некоторые описанные во второй главе приборы были сняты с производства и заменены новыми моделями. Вот пример: спектрофотометр марки 373 фирмы Perkin — Elmer снят с производства и заменен новой моделью (2380). В ней использована усовершенствованная модель микро-ЭВМ, благодаря чему упрощено управление блоком питания и получения градуировочных характеристик (по трем образцам сравнения вместо двух); улучшена конструкция распылительной системы. Конструктивные изменения, однако, не затронули принципиальную схему прибора. Полностью сохранена его оптическая часть. Поэтому приведенное на стр. 135, 136 описание принципиального устройства прибора полностью сохраняет силу и для модели 2380 (место 373).

Приведенный пример весьма характерен. Однако выпущены также модели, в которых использованы принципиально новые решения. Так, практика показала, что использование эффекта Зеемана для компенсации неселективного поглощения выгоднее, чем применение известного способа с дейтериевой лампой (см. стр. 105). Японская фирма Hitachi (и некоторые

другие) незамедлительно начала массовый выпуск приборов, в которых применяется этот прием.

Имеется довольно много разработок, цель которых — усовершенствование различных вспомогательных устройств, облегчающих проведение анализа: механизмов для автоматического введения растворов, систем управления и т. п.

Не уменьшается и количество методических исследований. Вместе с тем наблюдается определенная тенденция к стабилизации характера аналитических задач, решаемых приемами абсорбционной спектроскопии с использованием как пламен, так и электротермических атомизаторов. В известной мере это связано с появлением (и с накоплением) опыта использования эмиссионных методов спектрального анализа, основанных на применении индукционного высокочастотного разряда (ICP-плазмы), который во многом, как уже отмечалось, сходен с атомно-абсорбционным.

Высказывались мнения, что метод анализа с использованием индукционных разрядов может вытеснить или существенно ограничить круг применения атомно-абсорбционного анализа. Это мнение основывалось на том, что использование индукционного разряда позволяет с низкими пределами обнаружения определять элементы, образующие термостойкие оксиды (лантаноиды, ниобий, тантал, рений, цирконий, церий и др.), для определения которых метод ААА малоприменим или неприменим вовсе. Автор, однако, считает (и это подтверждается опытом последних лет), что такой поворот событий крайне маловероятен: хотя спектральный анализ, основанный на применении индукционного разряда, более универсален, чем атомно-абсорбционный, и позволяет определять большее количество элементов, все же использование его далеко не всегда целесообразно. Во-первых, для этого метода требуется сложное и, следовательно, более дорогое оборудование, а во-вторых, по воспроизводимости определения он все же несколько уступает атомно-абсорбционному методу. Поэтому оба эти направления не исключают, а органично дополняют друг друга. Так, атомно-абсорбционный анализ выгоднее применять во всех случаях, когда пределы обнаружения (при достаточно высокой воспроизводимости) оказы-

ваются удовлетворительными для решения данной аналитической задачи. Если же приходится определять элементы, образующие термостойкие оксиды, следует прибегать к использованию индукционного разряда. Это обстоятельство уже учитывается некоторыми приборостроительными фирмами. Так, например, в последнее время фирма Perkin—Elmer по желанию заказчиков снабжает атомно-абсорбционный спектрофотометр модели 5000 плазмотроном для возбуждения индукционного разряда и другим необходимым оборудованием.

Идея органичного объединения обоих методов нашла свое отражение в изменении тематики и даже названия журнала Atomic Absorption Newsletter, который теперь называется Analytical Spectroscopy и в котором печатают материалы, посвященные обоим методам.

Подытоживая сказанное, можно прийти к заключению, что сейчас метод атомно-абсорбционного анализа уже занял определенное место среди других методов аналитической химии. Сейчас уже можно говорить об этом методе как об одном из наиболее распространенных классических аналитических методов. Нет сомнения, что метод атомно-абсорбционного анализа будет прочно удерживать «завоеванные позиции» еще довольно долго. Несомненно область его применения будет продолжать расширяться, но уже не столь бурными темпами, как в 60-х — начале 70-х годов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Walsh A. — Spectrochim. Acta, 1955, v. 7, p. 108.
2. Russel B. J., Shelton J. P., Walsh A. — Spectrochim. Acta, 1957, v. 8, p. 317.
3. Alkemade C. T. I., Milatz J. M. W. — J. Opt. Soc. Am., 1955, v. 45, p. 583.
4. Львов Б. В. — Инж.-физич. ж., 1961, т. 2, № 2, с. 44.
5. Иванов Н. П., Козырева Н. А., Гусинский М. Н. Методы анализа химических реактивов и препаратов. Труды ИРЕА. Вып. 27. 1965.
6. Брицке М. Э. — Зав. лаб., 1971, т. 37, № 12, с. 1440.
7. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., Наука, 1966.
8. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., Химия, 1967.
9. Брицке М. Э., Савельева А. Н. Атомно-абсорбционный анализ в металлургии цветных и редких металлов. М., Цветметинформация, 1970.
10. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. — Пер. с англ./Под ред. Б. В. Львова, М., Химия, 1971.
11. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. — Пер. с англ./Под ред. Б. В. Львова, М., Мир, 1976.
12. Пеннер С. С. Количественная и молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. — Пер. с англ./Под ред. Н. Н. Соболева, М., Издательство, 1963.
13. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. М. — Л., Физматгиз, 1963.
14. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. — Пер. с англ. М., Издательство, 1948.
15. Мандельштам С. Л. Введение в спектральный анализ. М. — Л., Гостехиздат, 1946.
16. Абсорбционная спектроскопия. — Пер. с англ./Под ред. Э. В. Шпольского, М., Издательство, 1953.
17. Рекомендации ИЮПАК — ЖАХ, 1975, т. 30, вып. 10, с. 2058.
18. Бачурина Л. Г., Девяткин Н. И., Перминова В. М., Цемко Н. И. — Ж. прикл. спектроск., 1971, т. 15, вып. 3, с. 401.
19. Бачурина Л. Г., Девяткин Н. И., Савостин В. М. и др. — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 2, с. 225.
20. Diskinson G. W., Fassel V. A. — Anal. Chem., 1969, v. 41, № 11, p. 1021.
21. Barnett W. B., Fassel V. A., Kniseley R. N. — Spectrochim. Acta, 1970, v. 25B, № 2, p. 139.
22. Брицке М. Э., Сукач Ю. С., Филимонов Л. Н. — Ж. прикл. спектроск., 1976, т. 25, вып. 1, с. 5.
23. Мандельштам С. Л., Семенов Н. Н., Туровцева Э. М. — ЖАХ, 1956, т. 11, вып. 9, с. 21.
24. Mavrodineanu R. — Spectrochim. Acta, 1961, v. 17, № 9—10, p. 1016.
25. Гейдон А. Г., Вольфгард Х. Г. Пламя, его структура, излучение и температура. М., Металлургиздат, 1959.
26. Kirkbright G. F., Peters M. K., Sargent M., West T. S. — Talanta, 1968, v. 15, № 7, p. 663.
27. Львов Б. В., Кацков Д. А., Кругликова Л. П. — Ж. прикл. спектроск., 1971, т. 14, вып. 5, с. 784.
28. Львов Б. В., Кругликова Л. П., Ползик Л. К., Кацков Д. А. — ЖАХ, 1975, т. 30, вып. 5, с. 846.
29. Львов Б. В., Кругликова Л. П., Ползик Л. К., Кацков Д. А. — ЖАХ, 1975, т. 30, вып. 6, с. 1045.
30. Foster W. H., Hume D. N. — Anal. Chem., 1959, v. 31, № 12, p. 2028.
31. Брицке М. Э., Сукач Ю. С., Савельева А. Н. — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 8, с. 954.
32. Брицке М. Э. Анализ металлургических продуктов методом эмиссионной фотометрии пламени. М., Металлургия, 1969, 224 с.
33. Нукияма С., Танагава И. — В кн.: Основы горения углеводородных топлив. — Пер. с англ. Издательство, М., 1960, с. 28.
34. Фалькова О. Б., Фишкова Н. Л. — Ж. прикл. спектроск., 1974, т. 21, № 1, с. 9.
35. Лернер Л. А., Русанов А. А., Недлер В. В. — ЖАХ, 1971, т. 26, вып. 9, с. 1697.
36. Филимонов Л. Н., Лаврова Е. А. — В кн.: Научные труды Гиредмета. Т. 22. М., Металлургия, 1968, с. 252.
37. Филимонов Л. Н., Лаврова Е. А. — В кн.: Научные труды Гинцветмета. Вып. 34. М., Металлургия, 1971, с. 95.
38. Padly P. J., Sugden T. M. — Proc. Royal. Soc., 1958, v. 248, № 1252, p. 248—259.
39. Willis J. B. — Spectrochim. Acta, 1970, v. 25B, № 9, p. 487—495.
40. Львов Б. В., Кругликова Л. П., Ползик Л. К., Кацков Д. А. — ЖАХ, 1975, т. 30, вып. 4, с. 645.
41. Львов Б. В., Кругликова Л. П., Ползик Л. К., Кацков Д. А. — ЖАХ, 1975, т. 30, вып. 4, с. 652.
42. Huldt L., Lagerqvist A. — Arciv Fysic, 1950, v. 2, p. 333.
43. Vockasten K. J. — Optical Soc. Am., 1961, v. 51, № 9, p. 943—946.
44. Ларькина Л. Т. — В кн.: Применение плазматрона в спектроскопии. Фрунзе, Изд-во Илим, 1970, с. 17.
45. Брицке М. Э., Сукач Ю. С., Савельева А. Н. — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 4, с. 423.
46. Брицке М. Э., Сукач Ю. С., Савельева А. Н. — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 8, с. 954.
47. Брицке М. Э., Седых Э. М., Сукач Ю. С. — Зав. лаб., 1978, т. 44, № 2, с. 954.
48. Fuva K., Thiers R. E., Vallee B. L., Baker M. R. — Anal. Chem., 1959, v. 31, № 12, p. 2036.
49. King A. S. — J. Astrophys., 1905, v. 24, p. 236.
50. King R. B., King A. S. — J. Astrophys., 1935, v. 82, p. 377.
51. Massmann H. — Z. Anal. Chem., 1967, v. 225, p. 203.
52. Massmann H. — Spectrochim. Acta, 1968, v. 23B, p. 665.
53. Fuller C. W. Electrothermal Atomisation for Atomic Absorption Spectrometry. London, 1977.
54. Slavin S., Lawrence D. M. — Atomic Absorption Newsletter, 1978, v. 17, № 1, p. 7.
55. Slavin S., Lawrence D. N. — Ibid., № 4, p. 73.

56. *Русанов А. К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., Недра, 1971, 360 с.
57. *Sturgeon R. E., Chakrabarti C. L., Langford C. H.* — *Anal. Chem.*, 1976, v. 48, № 12, p. 1792.
58. *Fuller C. W.* — *Analyst*, 1974, v. 99, p. 739.
59. *Browner R. F., Winfordner J. D.* — *Anal. Chem.*, 1972, v. 44, p. 247.
60. *Honig R. E.* — *J. Chem. Phys.*, 1953, v. 21, p. 573.
61. *Gaydon A. G.* Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules. London, Chapman and Hall, 1968.
62. *Куликов И. С.* Термическая диссоциация соединений. М., Металлургия, 1969.
63. *Айдаров Т. К.* — *Ж. прикл. спектроск.*, 1977, т. 26, вып. 5, с. 779.
64. *Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И.* Техника и практика спектроскопии. М., Наука, 1973.
65. *Брицке М. Э., Савельева А. Н.* — *Зав. лаб.*, 1966, т. 32, № 5, с. 550.
66. *Брицке М. Э.* Бюлл. изобр., 1962, № 1, с. 52.
67. *Fernandes F. G.* — *Atomic Absorption Newsletter*, 1973, v. 12, № 4, p. 93.
68. *Базиланский Л. Л., Василенко Н. С., Дума Ю. Н. и др.* — Приборы и системы управления, 1977, № 8, с. 34.
69. *Карабегов М. А., Брагин Г. Я.* — Там же, с. 32.
70. *Львов Б. В., Ползик Л. К.* — *ЖАХ*, 1978, т. 33, вып. 8, с. 1461.
71. *Баранов С. В., Верховский Б. И., Гельбштейн Б. В. и др.* — *Ж. прикл. спектроск.*, 1978, т. 33, вып. 6, с. 1237.
72. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии. — Пер. с нем./ Под ред В. В. Налимова. М., Мир, 1969.
73. *Налимов В. В.* Применение математической статистики для анализа вещества. М., Физматгиз, 1960.
74. *Брицке М. Э.* — *Зав. лаб.*, 1964, т. 30, № 12, с. 1454.
75. *Переверзева Е. Ф.* — *ЖАХ*, 1979, т. 33, вып. 8, с. 1576.
76. *Савельева А. Н.* — Канд. дис., М., МГУ, 1974.
77. *Брицке М. Э., Савельева А. Н.* — *Зав. лаб.*, 1966, т. 32, № 12, с. 1480.
78. *Брицке М. Э., Иоффе В. П., Савельева А. Н. и др.* — *Зав. лаб.*, 1972, т. 37, № 12, с. 1458.
79. *Некрасов Б. В.* Курс общей химии. Т. 2. М., Химия, 1973.
80. *Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., Химия, 1968.
81. *Гурвич С. М.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Наука, 1974.
82. *Гольштейн М. М., Юделевич И. Г.* — *ЖАХ*, 1976, т. 31, вып. 4, с. 801.
83. *Dunk R., Mostin R., Hoare H.* — *Atomic Absorption Newsletter*, 1969, v. 8, № 4, p. 71.
84. *Брицке М. Э., Савельева А. Н.* — *ЖАХ*, 1976, т. 31, вып. 10, с. 2042.
85. *Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А. и др.* — Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М., Наука, 1965.
86. *Брицке М. Э., Савельева А. Н., Слабоденюк И. В.* — В кн.: Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М., Химия, 1968, с. 135.
87. *Брицке М. Э., Слабоденюк И. В.* — В кн.: Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М., Металлургия, 1974, с. 122.
88. *Брицке М. Э., Савельева А. Н.* — Там же, 1977, с. 95.
89. *Брицке М. Э., Слабоденюк И. В.* — Там же, с. 97.
90. *Агапова Т. Е., Полякова В. В., Седых Э. М.* — *ЖАХ*, 1978, т. 33, вып. 7, с. 1285—1289.
91. *Hurlbut J. A.* — *Atomic Absorption Newsletter*, 1978, v. 17, № 6, p. 121—124.
92. *Савельева А. Н., Хайрулина Н. П.* — *ЖАХ*, 1978, т. 33, вып. 7, с. 1380—1385.
93. *Rubesa I., Halinkova V.* — *Atomic Absorption Newsletter*, 1979, v. 18, № 1, p. 5.
94. *Jackwerth E., Willmer P., Höhn K., Berndt H.* — *Ibid.*, № 3, p. 66.

**МАКСИМИЛИАН
ЭРГАРДОВИЧ
БРИЦКЕ**

**АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ
СПЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Редактор *Г. Н. Гостеева*
Художник *М. В. Носов*
Художественный редактор *Н. В. Носов*
Технические редакторы *Г. И. Косачева, В. В. Лебедева*
Корректоры *Васина Т. С., Смирнова Т. В.*

ИБ № 980

Сдано в набор 03.02.81. Подп. в печ. 28.10.81. Т-27662.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Гарн.
литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 11,76. Усл. кр-
отт. 11,97. Уч.-изд. л. 12,02. Тираж 6000 экз. Заказ № 1014.
Цена 1 р. 50 к. Изд. № 1793.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076,
Москва, Стромынка, 13.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие
ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского
объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколо-
вой Союзполиграфпрома при Государственном комитете
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной
торговли.
198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.