

МЕТОДЫ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Г. Н. МАЗО

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

METHODS OF THE ATOMIC SPECTRAL ANALYSIS

G. N. MAZO

Methods of optical atomic spectral analysis are given. Origin and development of atomic emission, fluorescence and absorption spectrometry are reviewed briefly. Principal bases of these methods and their possible application are considered.

Статья посвящена методам атомного оптического спектрального анализа. Дан краткий исторический очерк возникновения и развития методов атомной эмиссионной, флуоресцентной и абсорбционной спектрометрии. Рассмотрены принципиальные основы этих методов и возможности их применения.

www.issep.rssi.ru

Подавляющее большинство методов определения малых содержаний элементов-примесей в разного рода объектах, будь то геохимические пробы или высокочистые вещества и материалы, объекты окружающей среды или биологические препараты, — это разнообразные инструментальные методы. Среди них наиболее распространенными, многоэлементными и весьма чувствительными являются различные оптические атомно-спектроскопические методы. Они достаточно экспрессны, разнообразны, широко используются для анализа как жидких, так и твердых и газообразных проб.

МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Под спектральным анализом понимают совокупность приемов, с помощью которых в результате измерения спектров исследуемого образца количественно определяют содержание в нем интересующих элементов. Обычно наблюдают спектральные линии, лежащие в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. При использовании других областей это всегда отмечают в названии соответствующего метода: рентгеноспектральный анализ, инфракрасная спектроскопия, γ -спектроскопия.

Известны три основных спектральных метода определения элементного состава вещества. Наиболее старый атомно-эмиссионный спектральный анализ был открыт Г. Кирхгофом и Р. Бунзеном в 1859 году; его обычно называют просто спектральным анализом. В 1955 году Дж.Н. Уолш предложил использовать для химического анализа не линии эмиссии, а линии поглощения атомов. Эта работа считается началом широко применяемого сейчас атомно-абсорбционного анализа. Спустя 10 лет Дж.Д. Вайнфорднер с соавторами описали аналитический метод, основанный на наблюдении спектров флуоресценции атомов определяемых элементов, — это метод атомно-флуоресцентного анализа.

При использовании методов атомной спектроскопии образец (чаще раствор), содержащий анализируемые вещества, то есть элементы, содержание которых надо определить, распыляется в виде струи мелких капелек (рис. 1). Небольшая часть этого потока переносится к ячейке атомизации, в качестве которой обычно

используются пламя, нагреваемая печь или плазма. В высокотемпературной среде ячейки атомизации растворитель аэрозоля испаряется практически мгновенно, оставляя сухие частицы анализируемого образца. Эти частицы быстро превращаются в газообразные молекулы, свободные нейтральные атомы или ионы. Относительное содержание каждого типа частиц сильно зависит от температуры и среды в ячейке атомизации.

В методах атомной абсорбции, атомной эмиссии и атомной флуоресценции ячейку атомизации и ее рабочие характеристики выбирают так, чтобы получить максимально возможную долю нейтральных атомов. Во всех трех методах энергия передается этим атомам, но механизм, по которому происходит возбуждение атомов, и способы измерения соответствующих сигналов различны.

СРАВНЕНИЕ СПЕКТРОВ

Атом – электронейтральная система, состоящая из ядра и некоторого числа электронов. Если атом поглощает энергию в ультрафиолетовой или видимой области, один или несколько электронов внешней валентной оболочки переходят в более высокоэнергетическое состояние, то есть возбуждаются. Это состояние неустойчиво, и, следовательно, такие электроны почти немедленно возвращаются в основное состояние либо путем излучения света с энергией, характеристичной для данного атома, либо путем передачи энергии в результате столкновений с молекулами, атомами или ионами, присутствующими в ячейке атомизации.

Механизмы возбуждения и возвращения в основное состояние в атомной абсорбции, атомной эмиссии и атомной флуоресценции схематически показаны на рис. 2. Для простоты показано только одно возбужден-

ное состояние. В атомной эмиссии, где часть нейтральных атомов определяемого элемента в газовой фазе возбуждается при столкновениях с молекулами, ионами, атомами или электронами в ячейке атомизации, измеряется энергия, испускаемая этими возбужденными атомами при их переходе в основное состояние путем излучения.

В атомной абсорбции, где нейтральные атомы определяемого элемента в газовой фазе в ячейке атомизации возбуждаются внешним источником света, измеряется доля излучения светового источника, поглощаемая атомами в процессе возбуждения.

В атомной флуоресценции, где нейтральные атомы анализируемого элемента в газовой фазе возбуждаются в ячейке атомизации внешним источником света, как и в атомной абсорбции, измеряется доля энергии, испускаемая возбужденными атомами, претерпевающими переход в основное состояние путем излучения, как в атомной эмиссии.

В атомной эмиссии ячейка атомизации служит для превращения различных составляющих образца в нейтральные атомы в газовой фазе и для перевода этих атомов в возбужденное состояние путем столкновений. В атомной абсорбции и атомной флуоресценции ячейка атомизации служит только для превращения различных компонентов образца в нейтральные атомы газовой фазы.

Каждому возбужденному состоянию атома соответствует своя индивидуальная энергия возбуждения, то есть энергия или соответственно длина волны фотона, которая производит возбуждение до этого энергетического уровня. Если существует несоответствие между величиной энергии, необходимой для возбуждения

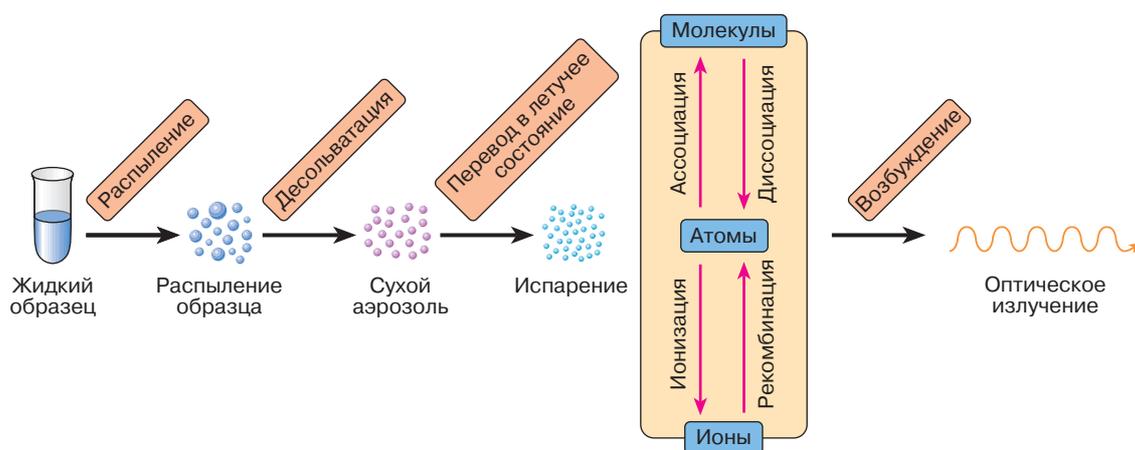


Рис. 1. Превращения жидкого образца при вводе пробы в методах атомной спектроскопии

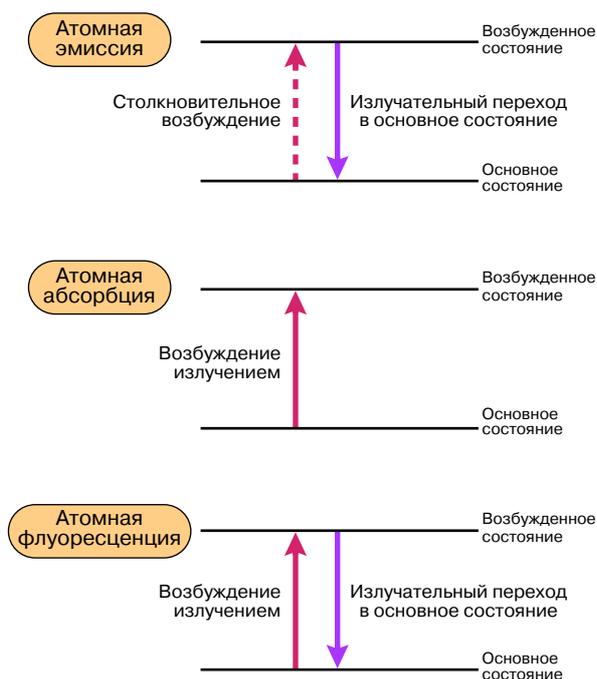


Рис. 2. Механизмы возбуждения атомов

данного атома, и энергией, используемой для возбуждения, не происходит возбуждения атома.

В атомной абсорбции и атомной флуоресценции используются источники возбуждения, испускающие энергию в точности или почти соответствующую значениям энергии, необходимой для возбуждения выбранных энергетических уровней каждого атома. Использование этих источников возбуждения сильно ограничивает количество энергетических уровней отдельного элемента, содержащегося в образце, которые можно возбуждать.

В атомной эмиссии, напротив, атомы в основном состоянии в ячейке атомизации подвергаются столкновениям, покрывающим широкий интервал энергий. В результате все энергетические уровни, связанные с основным состоянием, даже уровни, очень близкие к основному состоянию, для всех элементов, присутствующих в ячейке атомизации, возбуждаются одновременно, причем многие из них в масштабах, достаточных для испускания заметных сигналов. В атомной эмиссии возбуждение атомов образца почти не контролируется (лишь в общем виде путем выбора температуры в ячейке атомизации). Следовательно, спектр атомной эмиссии каждого элемента обычно состоит из большого числа линий и эмиссионный спектр каждого образца является суммой спектров всех элементов в образце.

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ МЕТОДОВ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Сравнительная оценка возможностей и характеристик различных оптических методов не может носить абсолютного характера в связи с большим разнообразием и спецификой задач анализа. Различными могут быть требования к концентрационному диапазону, точности и нижним границам количественных определений. В зависимости от массы анализируемой пробы существенно различны требования к характеристике пределов обнаружения, достигаемых применяемым методом анализа. Так, располагая большой массой пробы, можно решить задачу определения микропримесей с помощью методов анализа, характеризующихся низкими относительными пределами обнаружения. Если же в распоряжении аналитика имеется лишь малая масса пробы, метод анализа должен характеризоваться низкими абсолютными пределами обнаружения интересующих элементов-примесей. Не последнюю роль в оценке недостатков и достоинств различных методов играет экономичность этих методов: стоимость аппаратуры, расход энергии, трудовые затраты, продолжительность анализа.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ — практически самый распространенный экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения малых содержаний элементов. Важным достоинством метода по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа является возможность одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

Достоинствами метода атомно-флуоресцентного анализа являются сравнительно низкий уровень фона, высокая селективность измерений, малые спектральные помехи, что позволяет детектировать слабые аналитические сигналы и соответственно очень малые абсолютные количества элементов. К недостаткам метода атомно-абсорбционной и в определенной мере атомно-флуоресцентной спектрометрии следует отнести затруднительность одновременного определения нескольких элементов.

С точки зрения возможности определения ультрамалых абсолютных содержаний элементов-примесей ($\leq 10^{-11}$ – 10^{-12} г) из оптических атомно-спектральных методов заслуживают особого внимания новые атомно-флуоресцентные и атомно-ионизационные методы с возбуждением и ионизацией атомов с помощью перестраиваемых лазеров на красителях, а также некоторые современные варианты оптических атомно-эмиссионного

и атомно-абсорбционного методов анализа. В последнее время широкое распространение получил атомно-эмиссионный анализ с возбуждением спектров в высокостабильной индуктивно-связанной плазме (ИСП-АЭС). Современные анализаторы на основе этого метода обычно включают полихроматор с решеткой эшелле¹ и приемники с зарядовой связью. Такая оптическая схема позволяет одновременно регистрировать все спектральные линии в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Программное обеспечение современных ИСП-АЭС-анализаторов способно автоматически рассчитывать концентрацию определяемых элементов по интенсивности их спектральных линий с коррекцией фона и возможных спектральных наложений. Соответственно такие анализаторы отличаются высокой точностью и продуктивностью.

Для иллюстрации возможностей методов оптической спектроскопии можно привести такой пример. В последние 20 лет постоянно растет интерес к определению содержания тяжелых металлов в различных слоях льдов и снегов Гренландии и Антарктики. Анализ образцов льда и снега, поднятых с различных глубин залегания, дает ценнейшую информацию о климате планеты, распределении воздушных потоков в тропосфере, позволяет оценить рост антропогенного воздействия на биосферу в последние два-три столетия. Сложность аналитической задачи определяется весьма низким уровнем фонового содержания тяжелых металлов в образцах льдов и снегов, вследствие чего требуются как исключительная осторожность на всех этапах пробоотбора и транспортировки образцов с тем, чтобы свести к минимуму их загрязнения, так и высокая чувствитель-

¹ Отражательная дифракционная решетка, обеспечивающая концентрацию энергии дифрагированного излучения в определенных порядках спектра.

ность аналитического метода. Эту работу проводили совместно ученые Франции и России. Эксперименты выполнены на лазерном атомно-флуоресцентном спектрометре, созданном в Институте спектроскопии РАН. Относительный предел обнаружения разработанным методом, например, свинца составлял 0,18 пг/мл, что при использованном объеме пробы 20 мкл соответствует абсолютному пределу обнаружения $4 \cdot 10^{-15}$ г, или $1 \cdot 10^7$ атомов свинца в пробе [1].

Методы атомной спектроскопии постоянно совершенствуются, в первую очередь это относится к источникам возбуждения спектров. В статье изложены лишь основы методов. Более подробные сведения о теории и аппаратном оформлении методов атомной спектроскопии представлены в отечественных и зарубежных монографиях и научных статьях, в том числе в [2–4].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bolshov M.A., Bourtron C.F., Zybin A.V.* // Anal. Chem. 1989. Vol. 61, № 15. P. 1758–1763.
2. *Зайдель А.Н.* Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. 322 с.
3. *Данцер К., Тан Э., Мольх Д.* Аналитика. М.: Химия, 1981. 280 с.
4. *Беков Г.И., Бойцов А.А., Большов М.А. и др.* Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. СПб.: Химия, 1994. 336 с.

Рецензент статьи Н.Ф. Степанов

* * *

Галина Николаевна Мазо, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов – диагностика неорганических материалов, спектральные методы анализа. Соавтор более 80 научных работ и четырех учебных пособий для студентов.