

Атомно-абсорбционная спектроскопия с пространственным разрешением

А.Х.Гильмутдинов, А.В.Волошин, К.Ю.Нагулин

Казанский государственный университет, Физический факультет
420008 Казань, ул. Кремлевская, 18, факс (843) 231–5220

Отражены основные этапы развития атомно-абсорбционной спектроскопии с пространственным разрешением. Обобщены результаты исследований динамики пространственных распределений атомов, молекул, конденсированных наночастиц, температурных полей в атомизаторах, а также интенсивности просвечивающего излучения. Рассмотрено влияние пространственных неоднородностей на формирование сигнала абсорбции. На конкретных примерах показаны достоинства метода атомно-абсорбционной спектроскопии с пространственным разрешением. Библиография — 82 ссылки.

Оглавление

I. Введение	339
II. Пространственное распределение интенсивности просвечивающего излучения	340
III. Динамика пространственных распределений температуры в атомизаторах	342
IV. Пространственная структура поглощающих слоев	343
V. Влияние пространственных неоднородностей поглощающего слоя на величину абсорбции	347
VI. Атомно-абсорбционный анализ с пространственным разрешением	349
VII. Заключение	352

I. Введение

Благодаря высокой чувствительности и селективности атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) нашла широкое применение в физике (для измерения сил осцилляторов, коэффициентов диффузии, температуры газов и др.), в астрофизике (в исследованиях химического состава звезд) и физической химии (для определения давления насыщенных паров, теплот испарения, констант скоростей реакций и т.д.). Однако наиболее широко ААС используется в аналитической химии, так как составляет основу атомно-абсорбционного анализа — метода количественного химического анализа по спектрам поглощения атомов. В настоящее время аналитическая ААС является одним из наиболее распространенных методов элементного анализа.¹ Изначально предложенная в пламенном варианте² ААС в дальнейшем развивалась в основном в варианте электротермической атомизации.³ При

использовании полужакрытых трубчатых графитовых атомизаторов пределы обнаружения метода удалось понизить в $\sim 10^3$ раз и появилась дополнительная возможность проводить микроанализ и прямой анализ твердых веществ и суспензий. К настоящему времени с чувствительностью на уровне ppb (и ниже) с помощью ААС определяют свыше 60 химических элементов практически во всех веществах и материалах.⁴

В основе ААС лежит взаимодействие просвечивающего излучения (как правило, на резонансной длине волны λ) с облаком свободных атомов определяемого элемента, создаваемым в атомизаторе. Чем больше поглощающих атомов в газовой фазе атомизатора, тем сильнее поглощение просвечивающего излучения. В этом взаимодействии можно выделить два аспекта. Во-первых, величина поглощения зависит от перекрывания спектрального профиля аналитической линии источника излучения $J(\lambda)$ с профилем линии поглощения атомов определяемого элемента $k(\lambda, T)$ (рис. 1, а). Механизм этого взаимодействия, которое может быть названо спектральным, детально изучен и описан.^{5, 6}

Количественной мерой поглощения является абсорбционность (A), определяемая как логарифм отношения светового потока (Φ_0), падающего на поглощающий слой, к потоку, прошедшему через атомизатор (Φ_1). Абсорбционность в ААС играет ту же роль, что интенсивность аналитической линии в атомно-эмиссионной спектроскопии. Если спектральная ширина линии просвечивающего излучения значительно меньше ширины линии поглощения, то для пространственно-однородного поглощающего слоя из закона Бугера — Ламберта — Бера следует прямая пропорциональная зависимость абсорбционности от числа поглощающих атомов (N)

А.Х.Гильмутдинов. Доктор физико-математических наук, профессор физического факультета КГУ. Телефон: (843) 231–5364, e-mail: Albert.Gilmutdinov@ksu.ru

А.В.Волошин. Кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры общей физики того же факультета. Телефон: (843) 231–5364, e-mail: Alexandr.Voloshin@ksu.ru

К.Ю.Нагулин. Кандидат физико-математических наук, доцент той же кафедры. Телефон: (843) 231–5364, e-mail: Konstantin.Nagulin@ksu.ru
Область научных интересов авторов: аналитическая спектроскопия, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, процессы атомизации, ионизации и возбуждения оптических спектров.

Дата поступления 3 октября 2005 г.

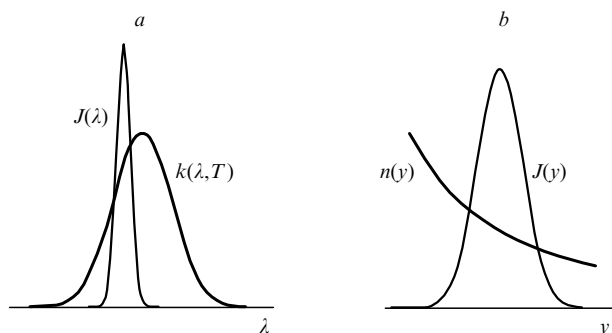


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая спектральное (а) и пространственное (б) взаимодействие просвечивающего излучения с поглощающим слоем.

T — температура в атомизаторе.

$$A = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_1} = C(\lambda, T) \cdot N, \quad (1)$$

где коэффициент $C(\lambda, T)$, зависящий от температуры в атомизаторе, отражает спектральные особенности аналитической линии. С учетом уширения и сдвига спектральных линий, а также сверхтонкой структуры спектрального перехода линейная зависимость (1) нарушается: каждый из этих факторов приводит к уменьшению наклона графика зависимости и его искривлению в области больших поглощений.⁴

Другой аспект взаимодействия обусловлен пространственной неоднородностью поглощающего слоя и интенсивности просвечивающего излучения: пучок просвечивающего излучения, имеющий некоторое распределение интенсивности $J(x, y, z)$, поглощается атомами и молекулами, неоднородно распределенными в объеме атомизатора, $n(x, y, z)$. Этот аспект может быть назван пространственным взаимодействием (рис. 1, б).

Очевидно, что величина атомной абсорбции должна зависеть не только от спектральных характеристик используемой аналитической линии, но и от особенностей пространственного распределения атомов определяемого элемента и зондирующего излучения. Кроме того, следует учесть, что поглощение просвечивающего излучения происходит в объеме атомизатора с пространственно неоднородными температурными полями. Однако несмотря на это, долгое время ААС развивалась с учетом только спектрального взаимодействия,[†] так как было принято неявное допущение о пространственной однородности поглощающего слоя в поперечном сечении атомизатора. В таком случае $n(y) = \text{const}$ (см. рис. 1, б) и величина детектируемой абсорбционности не будет зависеть от распределения интенсивности просвечивающего излучения. Данное предположение не казалось сомнительным, поскольку температуры атомизации составляют тысячи градусов, и естественно было считать, что в пределах просвечивающего пучка, имеющего высоту всего 2–5 мм, вследствие быстрой газофазной диффузии происходит «выравнивание» всех пространственных неоднородностей. Однако в более поздних исследованиях показано, что все ключевые параметры в ААС — температура зоны поглощения, распределения атомов, молекул и конденсированных частиц — характеризуются значительными неоднородностями. Поэтому возникла необходимость учета пространственного фактора.

В настоящей работе подведены краткие итоги и рассмотрено современное состояние исследований в области ААС с

пространственным разрешением, которая в равной мере учитывает не только спектральный, но и пространственный аспект взаимодействия резонансного излучения с поглощающими атомами. Вначале проанализированы пространственные распределения интенсивности просвечивающего излучения, поглощающих атомов, молекул и конденсированных частиц, а также температурных полей в объеме атомизатора. Затем проведен анализ влияния неоднородностей распределений этих параметров на величину атомной абсорбции и описан способ устранения этого влияния. В завершающей части обзора приведены конкретные примеры аналитического использования ААС с пространственным разрешением и сопоставлены ее возможности с возможностями традиционной ААС (без учета пространственных неоднородностей).

II. Пространственное распределение интенсивности просвечивающего излучения

1. Лампы с полым катодом

Наиболее распространенными источниками просвечивающего излучения в ААС являются лампы с полым катодом (ЛПК). Узкие (шириной порядка 1 пм) спектральные линии $J(\lambda)$ атомов определяемого элемента генерируются в плазме тлеющего разряда, локализованного в полном цилиндрическом катоде. Химический элемент, линейчатый спектр которого необходимо получить, входит в состав полого катода и попадает в плазму за счет распыления катода ионами газонаполнителя (как правило, неона или аргона) при давлении в несколько миллиметров ртутного столба. Результаты исследований физических процессов, протекающих в плазме тлеющего разряда, и спектральных характеристик генерируемого излучения обобщены в обзорах^{5–9}. Пространственные характеристики излучения ЛПК на резонансных и нерезонансных линиях различных элементов, а также атомные и ионные линии газонаполнителя детально исследованы в работах^{10–12}. Показано, что характер пространственного распределения спектральной яркости в ЛПК определяется в основном радиусом катода. Типичное распределение спектральной яркости излучения в поперечном сечении ЛПК иллюстрирует рис. 2, а. Излучение детектировали на резонансной длине волны свинца (283.3 нм). Распределение является куполообразным, имеет максимум интенсивности на оси катода и монотонно падает до нуля по его краям. Распределение такого вида характерно не только для линий металла, но и для линий газонаполнителя; они хорошо описываются параболической функцией. Это указывает на локализацию разряда в полости катода и на возбуждение атомов металла и газонаполнителя за счет прямого электронного удара. Распределение, представленное на рис. 2, а, характерно для большинства ЛПК. Однако в лампах, используемых для анализа труднолетучих элементов, применяют полые катоды большего радиуса. В таких ЛПК наряду с возбуждением/ионизацией электронным ударом могут протекать другие процессы. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что в пространственном распределении интенсивности излучения ионов бария имеется «провал» в приосевой области, обусловленный пеннинговской ионизацией.¹⁰

2. Безэлектродные спектральные лампы

При использовании ЛПК для большинства элементов, определяемых с помощью ААС, получают достаточно яркие и узкие спектральные линии. Однако для ряда летучих элементов, таких как As, Hg, Se, Cd, Pb и некоторых других,

[†] Такой вариант метода называют классической или традиционной ААС.

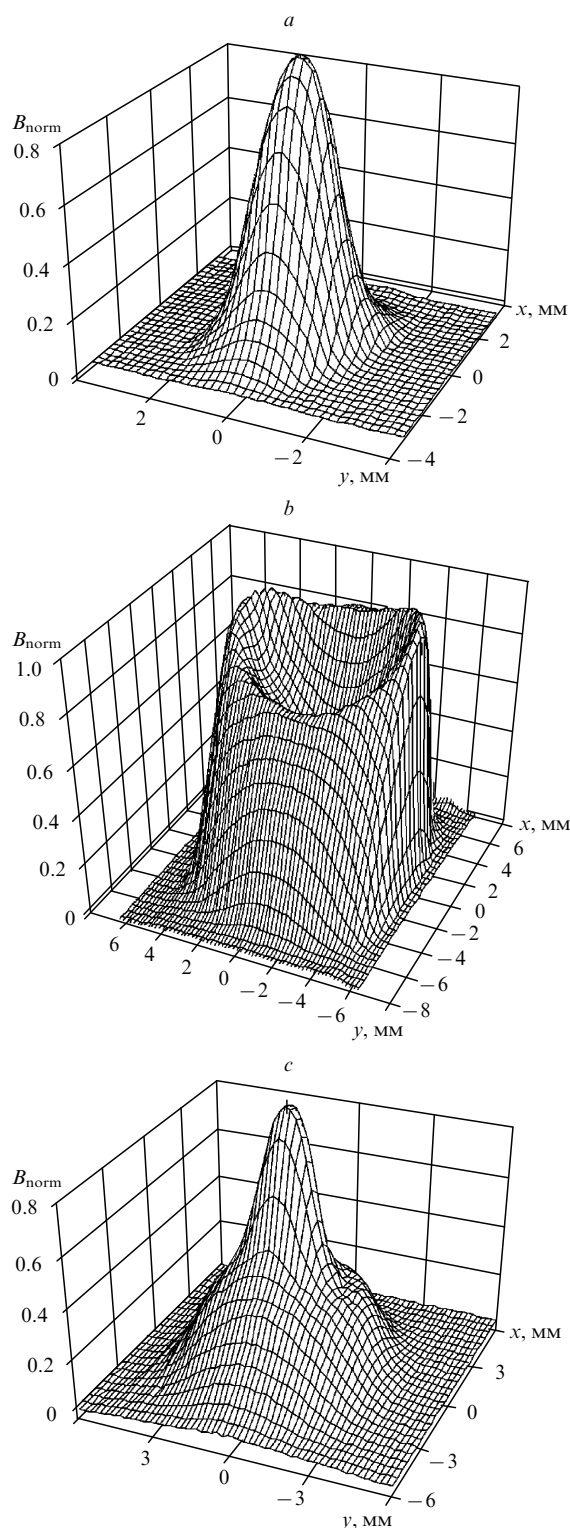


Рис. 2. Пространственные распределения нормированной спектральной яркости излучения лампы с полым катодом (а), безэлектродной спектральной лампы (b), а также дейтериевой лампы (с), измеренные на резонансной длине волны свинца 283.3 нм.

значительно лучшие метрологические характеристики получают, применяя безэлектродные спектральные лампы (БЭСЛ). Такие лампы служат гораздо дольше и дают более интенсивное (в 5–100 раз) излучение на резонансных длинах волн, чем соответствующие ЛПК. Для возбуждения линей-

чатого спектра в БЭСЛ используют индуктивно-связанную плазму, генерируемую в запаянной колбе на частоте десятки мегагерц (и выше). В качестве газа-наполнителя используют аргон или криптон при давлении ~ 1 мм. рт. столба. Атомы исследуемого вещества поступают в высокочастотную плазму за счет термического испарения из основания колбы по мере ее нагревания. Поэтому для выхода на стационарный режим излучения колбу необходимо предварительно прогреть в течение 30–40 мин.

Результаты исследований спектральных характеристик излучения БЭСЛ обобщены в обзоре¹³, а распределений интенсивностей электромагнитных полей — в работах^{14–16}. Как и в случае ЛПК, спектральные профили имеют ширину порядка 1 пм и обусловлены в основном сверхтонким расщеплением и доплеровским уширением. Пространственные распределения спектральной яркости излучения БЭСЛ для различных элементов с использованием разных газов-наполнителей рассмотрены в работах^{17,18}. Обнаружено, что возбужденные атомы и ионы аргона имеют колоколообразное распределение с максимумом интенсивности излучения, локализованным в приосевой области плазмы.¹⁷ Такое распределение обусловлено прямым (либо ступенчатым) возбуждением электронным ударом.

Ситуация значительно усложняется при введении атомов металла. В этом случае плазма в объеме БЭСЛ становится сильно структурированной: облако излучающих атомов металла и аргона пространственно разделяется. В качестве примера типичного распределения яркости излучения атомов металла в поперечном сечении БЭСЛ на рис. 2, b приведено распределение яркости излучения свинца на резонансной длине волны 283.3 нм.¹⁷ Видно, что распределение крайне неоднородно: в центре плазмы имеется выраженный минимум, а излучение локализовано в узкой области вдоль стенок лампы (оптический скин-эффект). Детальные исследования показали,¹⁷ что подобные аномальные распределения не могут быть объяснены ни электромагнитным скин-эффектом, ни самопоглощением излучения. Установлено,¹⁷ что в основе наблюдаемых распределений лежит эффект радиального катафорезиса, ведущий к сильно неоднородному распределению нейтральных атомов металла с максимумом возле стенок лампы. Совместно с колоколообразным распределением концентрации электронов это приводит к пространственному распределению возбужденных атомов типа распределения, представленного на рис. 2, b.

3. Источники сплошного спектра

Наряду с источниками линейчатого излучения в ААС широко используют источники сплошного спектра — дейтериевые, водородные, ксеноновые, вольфрамовые и галогеновые лампы. Как правило, ксеноновые дуговые лампы применяют в качестве источника просвечивающего излучения для детектирования селективного поглощения,¹⁹ а дейтериевые широко используют для коррекции неселективного поглощения.

В дейтериевых лампах излучение генерируется в несамостоятельном дуговом разряде низкого давления. Такой разряд обеспечивает сплошной спектр излучения высокой интенсивности в спектральном диапазоне 190–360 нм, где располагается большинство аналитических линий, используемых в ААС. Основной механизм возбуждения в этих источниках — электронный удар,²⁰ поэтому распределение яркости излучения, очевидно, должно определяться распределением концентрации электронов в положительном столбе дугового разряда. Исследования показали,²⁰ что плотность электронов максимальна на оси разряда и монотонно спадает при перемещении к его краям. Измерения распределения спектральной яркости в поперечном сечении дейтериевой лампы подтвердили высказанное предположение. Про-

пространственное распределение спектральной яркости излучения дейтериевой лампы представлено на рис. 2, *с*.¹² Распределение имеет куполообразную форму с максимумом на оси катодного отверстия и минимумом на его краях. В основании распределения имеется плато, обусловленное наличием круглого экрана возле катода дуги.

Анализ данных, представленных на рис. 2, показал, что пространственные распределения излучения, генерируемого источниками, используемыми в ААС, крайне неоднородны (а в случае БЭСЛ и немонотонны), и характер этих неоднородностей сильно зависит от типа источника.

4. Пространственная структура просвечивающего излучения в атомизаторе

С помощью специальной оптики излучение источника формируется в просвечивающий пучок, который направляется в атомизатор. Оптическая система любого атомно-абсорбционного спектрометра устроена таким образом, что изображение источника фокусируется в центре атомизатора, а затем с помощью другой оптики направляется на входную щель монохроматора. Далее часть зондирующего излучения, прошедшая через поглощающий слой атомов в атомизаторе и через узкую вертикальную щель монохроматора, регистрируется детектором на выходе спектрометра. Пространственная структура пучка просвечивающего излучения в объеме атомизатора исследована в работе²¹. Типичное распределение интенсивности излучения в просвечивающем пучке, со-

зданном ЛПК на свинец, представлено на рис. 3. Поскольку в центре атомизатора формируется изображение источника, то кривая 3 совпадает с центральным сечением распределения, приведенного на рис. 2, *а*. Из представленных результатов вытекает интересный факт: как видно из рис. 3, *а*, площади под распределениями различны. Интенсивность излучения в вертикальном сечении на входе в атомизатор значительно ниже интенсивности на выходе. Это объясняется изменением формы поперечного сечения пучка по мере его прохождения через атомизатор: на входе в атомизатор пучок вытянут в горизонтальном направлении, а на выходе он вытянут в вертикальном направлении.²¹ Радиальные распределения интенсивности излучения, подобные представленным на рис. 3, *а*, строили с шагом в 1 мм вдоль оси распространения пучка, что позволило количественно охарактеризовать его структуру внутри атомизатора. Пучок, построенный таким образом, представлен на рис. 3, *б*. Видно, что он сужается в центре атомизатора и вновь расширяется после его прохождения.

Просвечивающий пучок от безэлектродных спектральных ламп имеет принципиально другую пространственную структуру.²¹ Отметим, что он также характеризуется крайней неоднородностью распределения интенсивности излучения.

III. Динамика пространственных распределений температуры в атомизаторах

Подавляющее большинство объектов, анализируемых методами атомной абсорбции, находится в конденсированном состоянии. В то же время ААС позволяет детектировать только свободные атомы в газовой фазе. Следовательно, перед атомно-абсорбционным определением исследуемое вещество необходимо перевести в газовую фазу. Атомизация осуществляется в атомизаторах с использованием различных пламен, плазмы, лазерного излучения и электротермического испарения (графитовые атомизаторы). Основные параметры, определяющие кинетику испарения и атомизации, диффузию, коэффициенты поглощения, распределения атомов и молекул в объеме атомизатора, зависят от температуры.^{22–24} Поэтому знание динамики температурных полей — необходимое условие для интерпретации всех эффектов в ААС. В настоящее время серийно выпускают только пламенные и электротермические атомизаторы, причем последние характеризуются значительно более сложными распределениями температуры и температурных градиентов. Поэтому в дальнейшем рассмотрение будет сфокусировано на температурных полях в графитовых электротермических атомизаторах. Температурные поля в спектроскопических пламенах, используемых для атомизации, исследованы в работах^{25–28}.

Трубчатый графитовый атомизатор предназначен для перевода анализируемого вещества из конденсированного состояния в атомный пар путем его термического испарения при быстром ($> 2000 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$) нагреве до $\sim 2000\text{--}3000 \text{ K}$. Серийно производят два вида электротермических атомизаторов — с продольным и поперечным нагревом. В атомизаторах первого типа нагрев графитовой трубки осуществляется за счет пропускания электрического тока вдоль трубки (Heated Graphite Atomizer (HGA)), а во втором случае — поперек трубки (Transversely Heated Graphite Atomizer (THGA)).

Измерение температуры стенок трубчатого атомизатора проводят методами оптической пирометрии.^{29–31} Распределения температуры на поверхности атомизаторов типа HGA, нагреваемых с концов, сильно неоднородны как в продольном, так и в радиальном направлении. Динамику продольного распределения температуры графитовой трубки при ее нагреве до 2273 K характеризуют зависимости, представ-

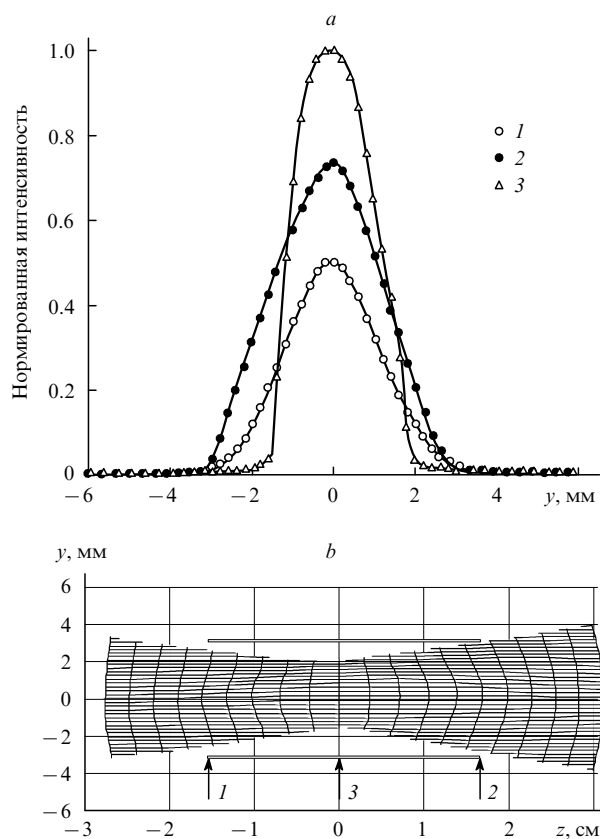


Рис. 3. Распределение интенсивности излучения в вертикальном сечении просвечивающего пучка перед (1), за (2) и в центре (3) атомизатора (*а*) и форма просвечивающего пучка внутри атомизатора (*б*).²¹

б: горизонтальные линии — края трубчатого атомизатора, стрелки указывают сечения пучка, в которых получены кривые 1–3 на рис. *а*.

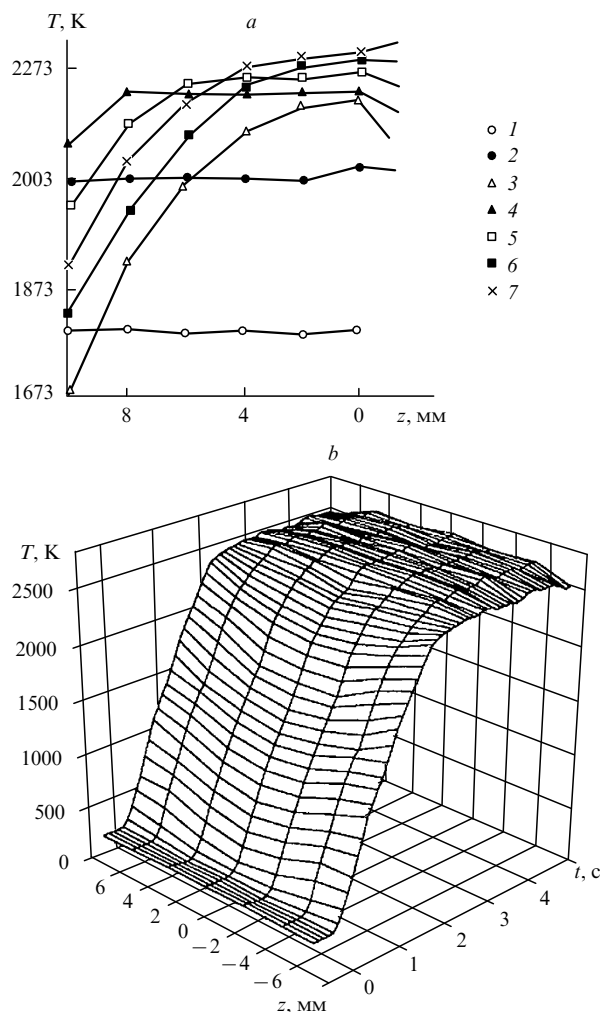


Рис. 4. Зависимости, характеризующие пространственно-временную динамику продольных распределений температуры в атомизаторах типов HGA (a) и THGA (b).
Время, с: 1 — 0.8, 2 — 1.0, 3 — 1.0, 4 — 1.2, 5 — 1.5, 6 — 3.0, 7 — 2.0.

ленные на рис. 4,а.³⁰ Видно, что в начальные моменты времени (до первой секунды) распределение температуры вдоль атомизатора является практически однородным, что связано с инерционностью процесса теплообмена. В последующем из-за теплоотвода к холодным контактам продольные перепады температуры прогрессивно нарастают и в установившемся режиме превышают 900 K.

Для исследования изменений температуры газовой фазы в объеме электротермического атомизатора применяют различные методы.^{31–33} Наиболее информативным оказался метод лазерного комбинационного антистоксовского рассеяния света (КАРС),^{32, 34} с помощью которого можно регистрировать температуру газа с высоким пространственно-временным разрешением. На температуру газовой фазы существенно влияют потоки защитного газа. В атомизаторах типа HGA перепад температуры газовой фазы в продольном направлении может достигать 1500 K, а в радиальном направлении (при использовании платформы) — 800 K.^{32, 35}

Распределения температуры в атомизаторах типа THGA также исследованы с помощью метода КАРС. Об изменении температуры газовой фазы вдоль оси такого атомизатора, можно судить по зависимостям, приведенным на рис. 4,б.³⁴ Видно, что атомизатор типа THGA (в отличие от атомизатора типа HGA) практически изотермичен по всей длине

трубки. Вследствие этого существенно сокращаются эффекты памяти при проведении измерений и значительно облегчается определение труднолетучих элементов. Однако полной изотермичности атомизаторов типа THGA достичь не удалось, поскольку в них проявляются значительные градиенты температуры в радиальном сечении, обусловленные конструктивными особенностями этих атомизаторов (см. ниже).

IV. Пространственная структура поглощающих слоев

1. Структура поглощающих слоев в атомизаторах с продольным нагревом

Динамика формирования и диссипации поглощающих слоев при испарении вещества в электротермических атомизаторах исследовалась в многочисленных работах, обобщенных в монографиях^{4, 31}. Однако лишь немногие методы обеспечивают не только временное, но и пространственное разрешение при измерениях. Для изучения пространственной структуры поглощающих слоев применяют методы шлирен-спектроскопии,³⁶ пространственного выделения,³⁷ а также различные варианты лазерной визуализации.^{38–43} С помощью этих методов проведены серии исследований атомизации различных элементов. Наиболее широкое распространение получил метод теневой спектральной визуализации (ТСВ), предложенный авторами работы⁴⁴. В соответствии с этим методом атомизатор просвечивают монохроматическим светом с длиной волны поглощения атомов или молекул исследуемого элемента. При просвечивании поглощающего слоя таким излучением на поверхности детектора формируется теневое изображение облака атомов (молекул или конденсированных наночастиц), поглощающих на данной длине волны, при этом оптическая плотность тени тем выше, чем больше концентрация поглощающих частиц. Достоинство метода ТСВ заключается в том, что он позволяет визуализировать с пространственно-временным разрешением структуру слоев различных атомов (молекул или частиц), поглощающих излучение в диапазоне 190–900 нм, в поперечном сечении атомизатора.

а. Пространственные распределения свободных атомов

Методом ТСВ исследована динамика формирования и диссипации поглощающих слоев атомов элементов, значительно отличающихся по своим физико-химическим свойствам в разных условиях эксперимента (атомизация со стенки и с платформы, режим «газ стоп» и продув инертным газом).^{44–62} Показано, что структура поглощающего слоя определяется физическими (испарение, диффузионный и конвективный массоперенос, конденсация, переиспарение) и химическими (хемосорбция, газофазные и гетерогенные реакции) процессами. Распределения атомов благородных металлов в поперечном сечении атомизатора оказались практически однородными при атомизации как с платформы, так и со стенки атомизатора.^{40–42, 44–46, 63–65} Типичная картина, дающая представление о динамике формирования и диссипации поглощающего слоя атомов серебра, представлена на рис. 5,а. Каждый кадр на рисунке представляет собой монохроматическое изображение внутренней полости атомизатора с платформой. Регистрацию проводили на резонансной длине волны серебра 328.1 нм. Атомы серебра, испаряющиеся с платформы, поглощают излучение и визуализируются в виде теневой картины. Практически однородное распределение атомов в поперечном сечении атомизатора свидетельствует о высокой эффективности диффузионного массопере-

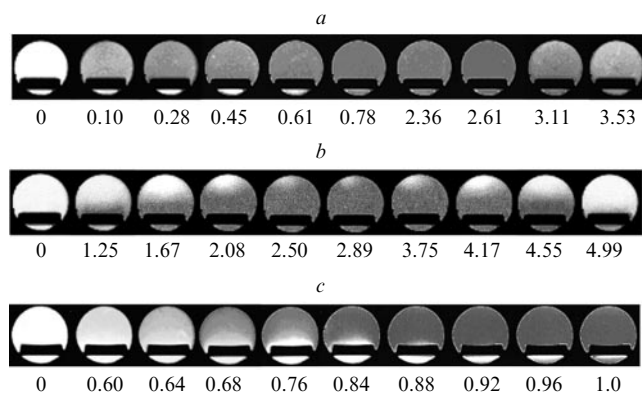


Рис. 5. Изображения внутренней полости атомизатора типа HGA с платформой, полученные методом ТСВ на резонансных длинах волн серебра (*a*, *b*) и галлия (*c*).^{44, 47}
a — 50 нг Ag, режим «газ стоп»; *b* — 50 нг Ag, внутренний продув со скоростью 300 мл·мин⁻¹; *c* — 50 нг Ga в режиме «газ стоп». Здесь и на других рисунках числа под кадрами — время в секундах, прошедшее от начала цикла атомизации.

носа (вследствие которого сглаживаются пространственные неоднородности распределения) и об отсутствии химических реакций с участием атомов серебра.

При использовании внутреннего продува атомизатора инертным газом радикально меняется распределение атомов. Поглощающий слой становится сильно неоднородным, с резким спадом концентрации атомов при переходе от дна атомизатора к его верхней части (рис. 5, *b*). Такое распределение связано с характером течения инертного газа: газ поступает с торцов атомизатора, а покидает его через небольшое дозировочное отверстие в центре, при этом происходит значительное ускорение течения газа.

Ряд аномальных эффектов обнаружен при атомизации элементов третьей группы Периодической системы (Al, In, Ga, Tl).^{47–51} Представление о динамике формирования поглощающего слоя атомов галлия дает рис. 5, *c*. Приведенные результаты свидетельствуют о явной аномалии: атомы поступают в газовую фазу не из платформы, куда дозировали пробу, а из верхней части атомизатора, т.е. атомизация является инверсной. Этот эффект объясняется начальным испарением вещества в виде молекул субоксидов галлия, не поглощающих на атомной длине волны, их восстановлением на стенке графитового атомизатора и последующим новым поступлением в газовую фазу уже в виде свободных атомов.^{44, 48}

Установлена анизотропия скорости распространения паров металла в продольном и поперечном сечениях атомизатора. Диффузия паров вдоль трубки атомизатора происходит в среде с резко убывающей температурой (см. рис. 4, *a*), и ее скорость ограничена скоростью распространения теплового фронта в этом направлении. Кроме того, на последних кадрах рис. 5, *c* виден резкий спад концентрации атомов возле платформы, обусловленный их конденсацией на значительно более холодной платформе. По мере нагрева платформы сконденсировавшиеся атомы вновь поступают в газовую фазу. Таким образом, динамика формирования и диссипации поглощающего слоя атомов галлия осложнена одновременным протеканием многих физико-химических процессов. Аналогичные закономерности динамики формирования поглощающих слоев установлены при исследовании атомизации Tl, In, Ge и Bi.

Еще более сложную динамику наблюдали при изучении атомизации алюминия.^{48, 52–54} Аналитический сигнал, полученный при регистрации на обычном атомно-абсорбционном

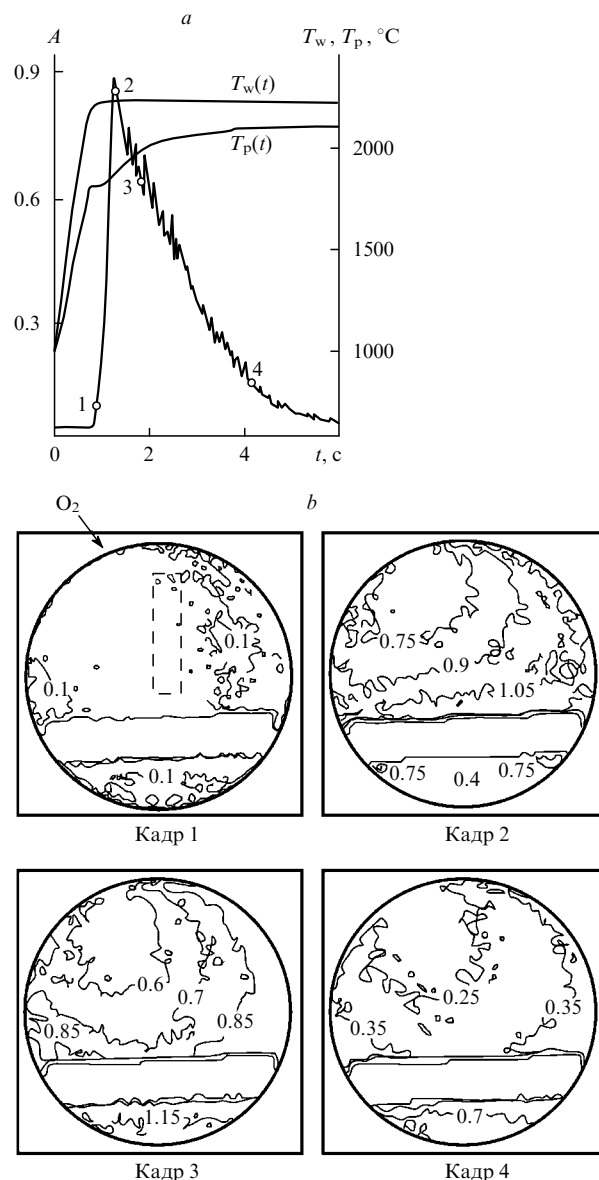


Рис. 6. Результаты детектирования процесса атомизации с платформы 15 нг алюминия методом атомной абсорбции (*a*) и методом цифровой ТСВ с пространственным разрешением (*b*).⁵³
a: точкам 1–4 на зависимости $A(t)$ соответствуют кадры 1–4 на рис. *b*; $T_w(t)$ и $T_p(t)$ — изменение температуры стенки и платформы атомизатора соответственно;
b: приведены изолинии абсорбционности, стрелка на кадре 1 показывает положение дозировочного отверстия.

спектрометре Perkin-Elmer Zeeman 5000 (рис. 6, *a*), имеет форму регулярного пика без аномалий. Однако при исследовании этого же процесса с помощью метода ТСВ обнаружен ряд эффектов, не отраженных на обычном абсорбционном сигнале. На изображениях, полученных методом цифровой ТСВ (рис. 6, *b*), видно, что распределение атомов в поперечном сечении атомизатора сильно неоднородное: максимум концентрации находится возле графитовых стенок, минимум — возле дозировочного отверстия. Это свидетельствует о диффузии кислорода в атомизатор через дозировочное отверстие и высокой скорости газозафазного окисления алюминия. В приосевой области атомизатора также много атомов алюминия, но они связаны в оксиды, не поглощающие на атомной длине волны. На кадре 1 (см. рис. 6, *b*) прямоуголь-

ником показана область, выделяемая входной щелью монохроматора. Излучение только из этой области попадает на детектор и регистрируется обычным атомно-абсорбционным спектрометром. На зависимости $A(t)$ (см. рис. 6,а) момент времени, соответствующий этому кадру, отмечен точкой 1. Значение абсорбционности, детектируемое спектрометром в этот момент, практически равно нулю, однако в объеме атомизатора значительное количество атомов алюминия, которые локализованы возле стенок (см. рис. 6,б, кадр 2) и находятся за пределами видимости обычного спектрометра.

Представленные результаты свидетельствуют также об эффекте перераспределения свободных атомов в объеме атомизатора: в начальные моменты атомизации концентрация атомов алюминия выше в области над платформой, а в конце — максимум концентрации смещается в область под платформой (см. рис. 6,б, кадры 3, 4). Это еще раз подтверждает существенную роль кислорода в распределении алюминия: очевидно, условия под платформой более восстановительные, чем в верхней части атомизатора. Кроме отмеченных аномалий пространственного распределения атомов, в процессе атомизации алюминия (а также иттербия и некоторых других элементов) наблюдается эффект взрывной атомизации.^{53, 54, 66, 67}

Результаты, полученные авторами работы⁵⁵ при исследовании атомизации бора, тоже свидетельствуют о сильном влиянии диффузии кислорода через дозирующее отверстие на распределение атомов этого элемента.

6. Пространственные распределения неселективно поглощающих частиц

В электротермической ААС молекулы играют важнейшую роль в процессах образования свободных атомов;^{68, 69} кроме того, они ответственны за неселективное поглощение.^{70, 71} При исследовании динамики формирования молекулярных слоев методом ТСВ также обнаружен ряд аномалий.^{46, 48–51, 54, 56, 57} Представление об эволюции структуры поглощающего слоя молекул галлия в трубчатом графитовом атомизаторе дает рис. 7,а. Изображения получены на длине волны 254 нм, где располагается один из максимумов молекулярного поглощения галлия.

Вопреки устоявшемуся мнению о локализации молекул на более холодных концах атомизатора, их действительное распределение оказывается прямо противоположным. В процессе испарения молекулы распределяются крайне неоднородно в объеме атомизатора: максимум концентрации находится возле платформы, а минимум — возле графитовых стенок; в области под платформой молекулы не наблюдаются, а в центральных частях атомизатора они видны. С учетом такого распределения был сделан вывод, что это

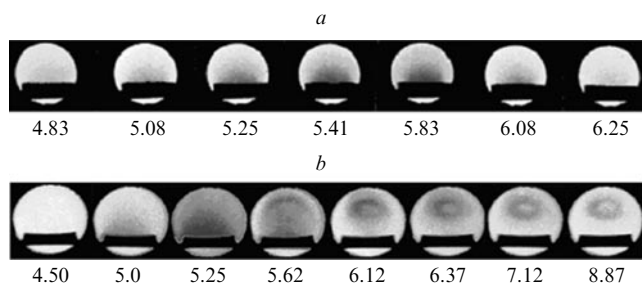
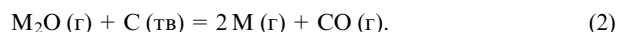


Рис. 7. Изображения внутренней полости трубчатого графитового атомизатора, полученные методом ТСВ на длине волны 254 нм при испарении 1 мкг солей галлия (а) и алюминия (б).⁴⁸

молекулы субоксида металла. При сравнении атомных (см. рис. 5,с) и молекулярных (см. рис. 7,а) распределений галлия можно отметить следующую закономерность: молекулы исчезают там, где появляются атомы. Такие же закономерности наблюдали и при исследовании структуры поглощающих молекулярных слоев индия и алюминия. На основании этого сделан вывод: восстановление газообразных оксидов металла на графитовой поверхности — гетерогенный процесс, который в общем виде можно описать уравнением



Это один из важнейших процессов в электротермической ААС.

При исследовании поглощающего слоя молекул алюминия обнаружена еще одна аномалия.^{48, 54, 56} Динамика формирования этого слоя имеет явно выраженный двухстадийный характер: после начального испарения молекул с платформы (особенности этого процесса практически совпадают с описанными выше особенностями испарения галлия) в объеме атомизатора формируется поглощающее облако сложной тороидальной структуры (рис. 7,б). Детальный анализ показал, что облако состоит из наночастиц оксида алюминия, сконденсировавшихся в газовой фазе. Появление подобных структур из наночастиц наблюдали при испарении микрограммовых количеств многих элементов. Таким образом, при экстремально высоких температурах в объеме электротермического атомизатора находятся не только атомы и молекулы, но и наночастицы, и все они характеризуются крайне неоднородным пространственным распределением.

2. Структура поглощающих слоев в атомизаторах с поперечным нагревом

В предыдущем разделе отмечено, что температурные поля в атомизаторах с поперечным нагревом радикально отличаются от полей в атомизаторах с продольным нагревом:⁵⁸ THGA практически изотермичен по длине, однако характеризуется значительными температурными неоднородностями в поперечном сечении.⁵⁹ Этим обусловлено формирование в THGA новых пространственных структур атомов, молекул и наночастиц.

а. Распределения атомов

Динамика формирования и диссипации поглощающего слоя атомов серебра в THGA⁵⁹ хорошо прослеживается при анализе результатов ТСВ, представленных на рис. 8,а. Видно, что атомы появляются непосредственно над дном атомизатора, куда дозировали пробу, и их пространственное распределение в начале атомизации является «нормальным»,

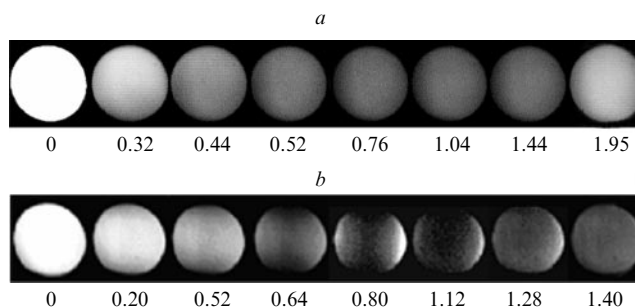


Рис. 8. Изображения внутренней полости THGA, полученные методом ТСВ при атомизации со стенки 25 нг Ag (а) и 200 нг In (б).⁵⁹

т.е. концентрация атомов монотонно уменьшается при переходе от основания вверх. Однако затем максимум оптической плотности постепенно смещается к боковым стенкам атомизатора. Такое перераспределение можно объяснить только адсорбцией (конденсацией) паров на более холодных участках и их последующим переиспарением при дальнейшем нагреве атомизатора. Авторами работы⁴⁷ предложен каскадный механизм переноса вещества по длине атомизатора типа HGA. Такой же механизм проявляется в атомизаторах типа THGA, но в радиальном сечении. Подобный процесс переноса в атомизаторе с поперечным нагревом наблюдали также авторы работ^{41,42}. Интересно, что концентрация паров несколько выше возле левой боковой поверхности. Это связано с тем, что в использовавшейся установке температура левой части трубки была несколько меньше, чем правой части, вследствие того, что охлаждающую жидкость подавали с левого контакта на правый.

Динамика формирования и диссипации поглощающего слоя индия отражена на рис. 8,*b*. Пробу дозировали со дна трубки.⁵⁹ Видно, что пространственное распределение атомов противоположно тому, что наблюдалось при атомизации серебра. Атомы индия появляются одновременно в верхней и нижней частях атомизатора (кадры, полученные через 0.20 и 0.52 с после начала атомизации), и в течение всего цикла наблюдается явный минимум оптической плотности на боковых поверхностях. Подобное распределение также характерно для атомов Ga, Tl и Bi. Известно, что при испарении водных образцов In, Tl, Bi и Ga в графитовых печах в паровую фазу в первую очередь переходят оксиды этих элементов, которые не поглощают излучение на резонансных длинах волн атомов.⁴⁸ Эффект, отраженный на рис. 8,*b*, свидетельствует о разложении молекул индия. Очевидно, что температура газовой фазы по направлению вдоль вертикального диаметра выше температуры разложения оксидов. Этим можно объяснить минимум содержания атомов около боковых стенок трубки, где температура атомизатора самая низкая.

При атомизации серебра в атомизаторе типа THGA с платформой наблюдаются относительно небольшие неоднородности поглощающего слоя (рис. 9,*a*); атомы появляются непосредственно над платформой, куда дозировали пробу, и постепенно заполняют весь объем атомизатора (кадры, полученные через 1.32 и 1.40 с после начала цикла атомизации). В этом случае, как и выше (см. рис. 8,*a*), наблюдается эффект перераспределения паров к левой стороне атомизатора (кадры, полученные через 2.32 и 2.84 с после начала цикла атомизации). При наличии платформы эффект менее выражен, так как атомы появляются в газовой фазе при более высокой температуре атомизатора. Подобные пространственные структуры поглощающих слоев установлены и при атомизации марганца и меди. На формирование наблюдае-

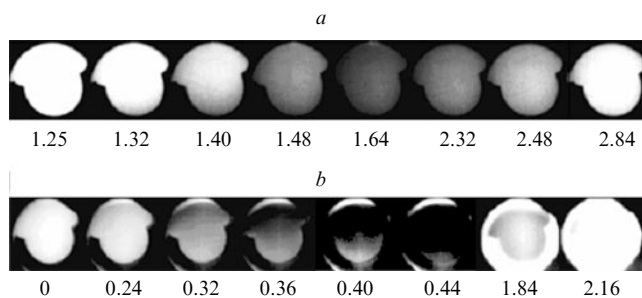


Рис. 9. Изображения внутренней полости THGA с платформой, полученные методом ТСВ при атомизации 5 нг Ag (*a*) и 675 нг Ga (*b*).⁵⁹

мых перераспределений атомов в поперечном сечении атомизатора также существенно влияют температурные градиенты в нем.

Эффект инверсной атомизации, первоначально обнаруженный в атомизаторах типа HGA,^{44,48} явно выражен в случае атомизации галлия в атомизаторах типа THGA с платформой. Динамика формирования и диссипации поглощающих слоев атомов галлия отражена на рис. 9,*b*.⁶⁰ Для более контрастной визуализации процесса использовали избыточное количество галлия. Как и ранее,⁴⁴ особенности распределения атомов объясняют тем, что галлий первоначально испаряется в виде субоксидов, которые не поглощают на атомной длине волны 417.2 нм, поэтому в представленных измерениях остаются невидимыми. В последующем молекулы субоксидов восстанавливаются на противоположной поверхности атомизатора (кадры, полученные через 0.24–0.40 с после начала цикла атомизации) по реакции (2).

Подобная динамика пространственных распределений атомов зарегистрирована также при атомизации In, Tl и Bi. Таким образом, эффект инверсной атомизации элементов третьей группы Периодической системы наблюдается и в атомизаторах типа THGA.

6. Молекулы и конденсированные частицы

Рассмотренные выше структуры поглощающих слоев получены на длинах волн, которые не накладываются на длины волн молекулярного поглощения. Результаты исследования методом ТСВ процесса испарения соли, содержащей 10 мкг индия, представлены на рис. 10,*a*. Теневые кадры зарегистрированы на длине волны 294.4 нм,⁶⁰ соответствующей максимуму поглощения субоксида индия.⁴⁸ Видно, что первоначально облако пара сформировалось в основании атомизатора непосредственно над образцом и имело «нормальную» пространственную структуру (плотность пара монотонно уменьшается при переходе от основания атомизатора к его верхней части, см. кадры, полученные через 0.46 и 0.50 с после начала цикла атомизации). Однако впоследствии облако преобразуется в диффузную горизонтальную полосу между боковыми сторонами атомизатора (кадры, полученные через 0.54–0.70 с после начала цикла атомизации). В конце процесса испарения полоса разрывается, и пар сосредотачивается возле боковых поверхностей трубки. Представленные распределения молекул индия отличаются от распределения атомов этого элемента (см. рис. 8,*b*): атомы были распределены вдоль вертикального диаметра атомизатора с большей плотностью на его концах. Наблюдаемые пространственные структуры поглощающих слоев обусловлены спецификой температурных градиентов в радиальном сечении атомизатора.^{59,60} Область более низких температур в объеме атомизатора типа THGA локализована вдоль его горизонтального

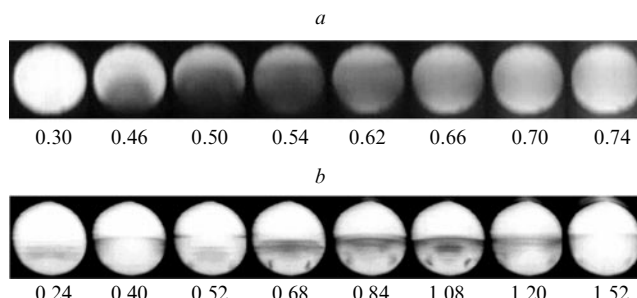


Рис. 10. Изображения внутренней полости THGA, полученные методом ТСВ при испарении со стенки соли, содержащей 10 мкг In (*a*) и 50 мкг CaCl_2 (*b*).^{60,61}

диаметра. Очевидно, что степень диссоциации молекул в этой области будет наименьшей. Область с более высокой температурой газовой фазы в объеме атомизатора расположена вдоль вертикального диаметра, вдали от охлаждаемых боковых контактов. Именно в этой области в основном находятся атомы индия.

При испарении избыточных количеств вещества в атомизаторе формируется облако конденсированных наночастиц. Их распределение в облаке крайне неоднородное и сложное. В качестве примера на рис. 10, *b* представлены результаты исследования методом TCB процесса испарения в атомизаторе типа THGA 50 мкг CaCl_2 . Визуализация осуществлена на длине волны 352 нм, не совпадающей с длинами волн ни молекулярной, ни атомных полос поглощения. Поэтому очевидно, что представленные структуры поглощающих слоев образованы частицами, сконденсировавшимися в газовой фазе. Дополнительные исследования показали,⁶⁰ что поглощающее облако состоит из наночастиц, размер которых меньше длины волны использовавшегося излучения. Интересно, что поглощающее облако имеет четко очерченную форму и расположено вдоль горизонтального диаметра атомизатора. Это согласуется с характером распределения температурных полей в объеме атомизатора. Очевидно, что пары должны конденсироваться в областях с наиболее низкой температурой. Однако на кадрах, полученных через 0.52–1.08 с после начала цикла атомизации, видна аномалия — появились две небольшие симметрично расположенные области поглощения в нижней части атомизатора. Данная аномалия воспроизводилась во всех экспериментах; к настоящему времени ее природа до конца не изучена. Такие области могут появиться из-за сложной газовой динамики в атомизаторе вследствие наложения процессов конвективного теплопереноса от концов трубки и расширения газа, вызванного его быстрым нагревом. Внутренние течения газа также осложняются быстрым испарением значительного количества вещества, что может вызвать существенное изменение распределения давления в объеме атомизатора. В таких условиях вероятно возникновение локальных вихревых потоков, которыми может быть захвачена (и удерживаться) часть пара. Следует заметить, что облако конденсированных частиц колеблется относительно горизонтального диаметра атомизатора (см. рис. 10, *b*), что проявляется в незначительном осциллировании сигналов абсорбции при плавном изменении импульса.⁶²

V. Влияние пространственных неоднородностей поглощающего слоя на величину абсорбции

Из материала, рассмотренного выше, следует, что распределения всех ключевых величин в ААС характеризуются про-

странственной неоднородностью. Естественно, возникает вопрос об их влиянии на величину атомной абсорбции.

Аналитическим сигналом в ААС является регистрируемая спектрофотометром абсорбционность A . В идеальном случае бесконечно узкой спектральной линии источника и в предположении пространственной однородности поглощающего слоя абсорбционность будет пропорциональна числу поглощающих атомов (см. уравнение (1)). Однако в реальных измерениях используют источники, дающие спектральные линии конечной ширины, а поглощающий слой является неоднородным. Это значительно усложняет базовую зависимость ААС, которая в общем случае имеет вид⁷²

$$A = \lg \left\{ \left[\int_0^H \int_{-b/2}^{b/2} \int_{-\lambda^*}^{\lambda^*} J(x, y, -L/2) \cdot J(\lambda) \cdot dx dy d\lambda \right] \cdot \left[\int_0^H \int_{-b/2}^{b/2} \int_{-\lambda^*}^{\lambda^*} J(x, y, -L/2) \cdot J(\lambda) \cdot \exp \left(- \int_{-L/2}^{L/2} K(x, y, z; \lambda) dz \right) \cdot dx dy d\lambda \right]^{-1} \right\}. \quad (3)$$

В этом выражении H, b — соответственно высота и ширина просвечивающего пучка, «вырезаемая» входной щелью монохроматора; $\{-\lambda^*, \lambda^*\}$ — спектральная область, выделяемая монохроматором (рис. 11); $J(x, y, -L/2)$ — распределение интенсивности просвечивающего пучка на входе в атомизатор; L — длина атомизатора; $J(\lambda)$ — функция, описывающая спектральный профиль падающего излучения; $K(x, y, z, \lambda)$ — коэффициент поглощения

$$K(x, y, z, \lambda) = C(\lambda, T) \cdot n(x, y, z),$$

где $C(\lambda, T)$ — коэффициент, зависящий от температуры и спектральных особенностей используемой аналитической линии (явное выражение для этого коэффициента приведено в работе²⁴); $n(x, y, z)$ — локальная концентрация поглощающих частиц.

Из соотношения (3) следует, что абсорбционность в классической ААС зависит от трех факторов: 1) спектральных характеристик аналитической линии (зависимость J, T и K от λ); 2) пространственных распределений поглощающих частиц и температуры в атомизаторе (зависимость K от x, y, z); 3) пространственного распределения интенсивности просвечивающего излучения. В предельном случае однородного распределения поглощающих частиц, температуры и интенсивности просвечивающего излучения, а также в предполо-

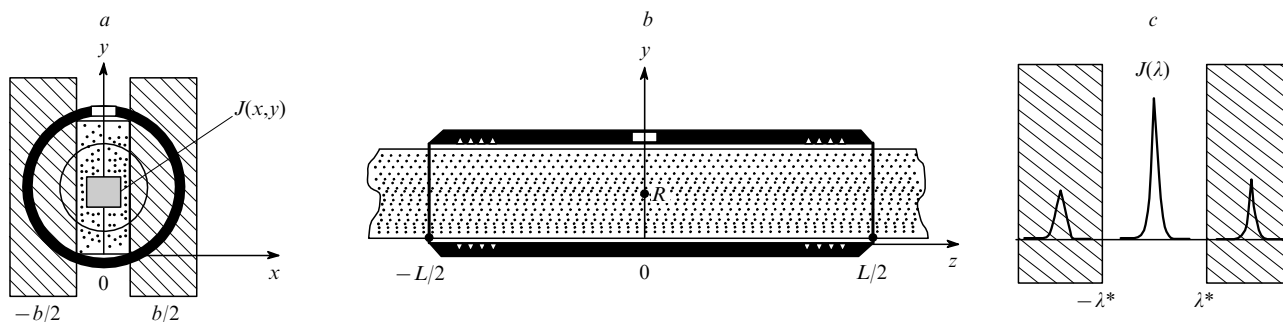


Рис. 11. Поперечное (*a*) и продольное (*b*) сечения трубчатого электротермического атомизатора и просвечивающего пучка, а также спектральная линия $J(\lambda)$, выделяемая в пределах полосы пропускания $\{-\lambda^*, \lambda^*\}$ монохроматора (*c*).²⁴

жении, что аналитическая линия является одиночной и бесконечно узкой, абсорбционность в каждый момент времени прямо пропорциональна числу поглощающих частиц в объеме атомизатора. При этом выражение (3) значительно упрощается и сводится к соотношению (1). Наиболее полный анализ влияния спектральных факторов на величину атомной абсорбции проведен в работе²⁴. В общем случае спектральные профили линий испускания $J(\lambda)$ и поглощения $K(\lambda)$ определяются доплеровским и ударным уширением, сдвигом линии поглощения и сверхтонкой структурой спектрального перехода. В качестве примера на рис. 12,а представлены контуры линий испускания и поглощения для резонансной линии свинца 283.3 нм, рассчитанные для типичных условий ААС с учетом всех указанных механизмов уширения.²⁴ Зависимость абсорбционности от числа поглощающих атомов, соответствующая этому спектральному переходу, приведена на рис. 12,б (кривая 1). При расчете этой зависимости пространственное распределение поглощающих атомов считалось однородным. Видно, что учет уширения спектральной линии ведет к искривлению и уменьшению наклона графика зависимости $A = f(N)$, которые особенно значительны для спектральных линий, состоящих из широко разнесенных сверхтонких компонент.

Кроме описанных выше спектральных факторов, на форму концентрационных кривых сильно влияют пространственные распределения градиентов температуры в атомизаторе и концентрации поглощающих атомов. Такое влияние проявляется в двух разных направлениях: продольные градиенты температуры и концентрации ведут к уменьшению наклона графика зависимости (3), а поперечные — к его дальнейшему искривлению (см. рис. 12,б, кривая 2).

Аналогичным образом были исследованы спектральные переходы для ряда других элементов. Показано,²⁴ что

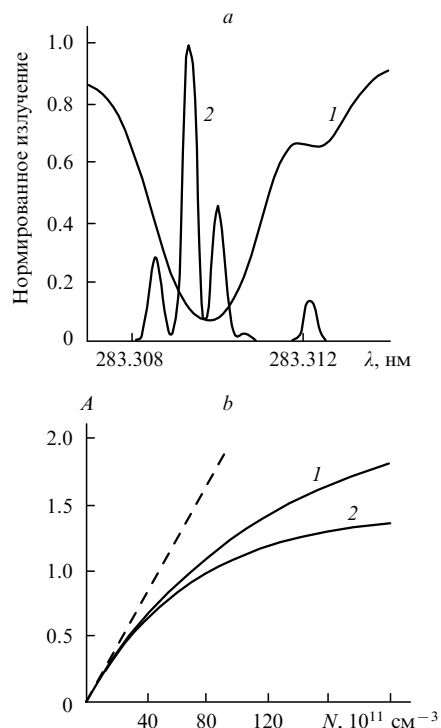


Рис. 12. Спектральные профили поглощения (1) и испускания (2) для резонансной линии Pb 283.3 нм (а) и зависимость абсорбционности от числа поглощающих атомов для этой линии, учитывающая все спектральные особенности линии (1) и неоднородность поглощающего слоя (2) (б).²⁴

неоднородность поглощающего слоя в поперечном сечении — одна из главных причин искривления градуировочных зависимостей в ААС.

Таким образом, абсорбционность в традиционной ААС зависит не только от числа поглощающих атомов, но и от их распределения в объеме атомизатора, а также от пространственной структуры зондирующего излучения, и определяется уравнением⁷²

$$A = A_i(N) - \Delta A(N', J'),$$

в котором первое слагаемое может быть названо «истинной» абсорбционностью (зависит только от числа поглощающих атомов N); второе слагаемое зависит от градиентов пространственного распределения атомов (N') и интенсивности просвечивающего излучения (J') и по сути представляет собой фотометрическую ошибку детектирования атомной абсорбции, обусловленную неоднородностью поглощающего слоя.

Причина возникновения ошибки при традиционной регистрации атомной абсорбции заключается в следующем. Световой поток Φ_0 , падающий на атомизатор, можно представить состоящим из n пучков с интенсивностью J_{i0} каждый. Тогда

$$\Phi_0 \sim \sum_{i=1}^n J_{i0}.$$

Аналогично световой поток Φ_t , прошедший через поглощающий слой, можно представить в виде

$$\Phi_t \sim \sum_{i=1}^n J_i,$$

где J_i — локальная интенсивность зондирующего излучения, прошедшего через соответствующий участок атомизатора.

Таким образом, абсорбционность, измеряемая традиционными пространственно интегрирующими системами детектирования (Spatially Integrated Detection (SID)), определяется следующим выражением:

$$A_{SID} = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_t} = \lg \frac{\sum J_{i0}}{\sum J_i}. \quad (4)$$

Выше показано, что абсорбционность зависит от всех видов неоднородностей и не пропорциональна числу поглощающих атомов N . Вместе с тем число этих атомов можно представить суммой

$$N = \sum_{i=1}^n N_i \Delta S_i,$$

где N_i (в см^{-2}) плотность атомов в i -ом пучке, ΔS_i — площадь поперечного сечения i -го пучка. Если элементарные пучки имеют одинаковые сечения, то

$$\Delta S_i = \frac{S}{n},$$

где S — площадь сечения всего пучка. Очевидно, с уменьшением поперечных размеров пучка локальная абсорбционность A_i будет пропорциональна N_i

$$A_i = \lg \frac{J_{i0}}{J_i} \sim N_i.$$

Таким образом, если определить абсорбционность как

$$A = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \lg \frac{J_{i0}}{J_i},$$

то эта величина будет пропорциональна числу поглощающих атомов независимо от их пространственного распределения и распределения интенсивности просвечивающего излучения. Следовательно, для корректного фотометрического измерения абсорбционности пространственно неоднородных слоев необходимо детектирование с пространственным разрешением (Spatially Resolved Detection (SRD)). Аналитический сигнал A_{SRD} , определенный суммой

$$A_{SRD} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \lg \frac{J_{i0}}{J_i}, \quad (5)$$

будет «истинной» абсорбционностью, которая не зависит от пространственных неоднородностей, т.е.

$$A_{SRD} = A_t(N).$$

VI. Атомно-абсорбционный анализ с пространственным разрешением

Идея пространственно-разрешенной регистрации, сформулированная выше, практически реализована авторами работ^{73,74}. Ниже описана оригинальная экспериментальная установка для регистрации поглощения излучения с пространственно-временным разрешением. Новая система регистрации включает линейный позиционно-чувствительный фотоприемник (фотодиодная линейка или прибор с зарядовой связью), расположенный вертикально вдоль выходной щели монохроматора в плоскости, оптически сопряженной с центром атомизатора. В отличие от классической схемы ААС, здесь в каждый момент времени измеряется не пространственно-интегрированный световой поток, прошедший через поглощающий слой, а распределение интенсивности просвечивающего излучения вдоль вертикального диаметра атомизатора.

Рассмотрим пример подобного детектирования для случая атомизации с платформы 0.1 нг кадмия. Пространственное распределение интенсивности излучения БЭСЛ на кадмий, прошедшего через атомизатор при разных условиях, представлено на рис. 13. Распределение спектральной яркости на резонансной длине волны 228.8 нм качественно такое же, как на рис. 2,б: максимум сосредоточен на периферии источника. Поскольку диаметр БЭСЛ примерно в два раза больше внутреннего диаметра атомизатора (6 мм), в систему направляется излучение только от половины распре-

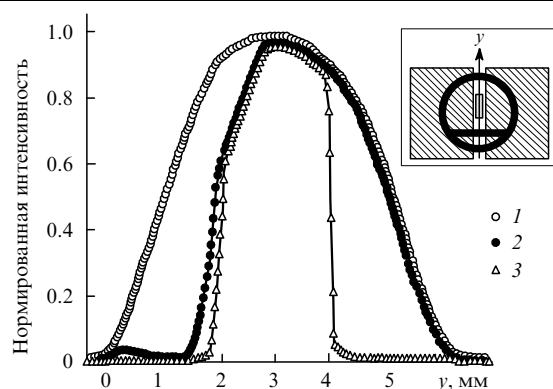


Рис. 13. Распределение интенсивности излучения БЭСЛ на кадмий, прошедшего через атомизатор без платформы (1), с платформой (2), и через низкую щель монохроматора (3).⁷⁹

На вставке — поперечное сечение трубчатого атомизатора с платформой и области внутри атомизатора, выделяемые высокой и низкой щелями.

деления, приведенного на рис. 2,б. При этом трубка атомизатора в значительной степени экранирует падающее излучение. Кривая 1 на рис. 13 отражает распределение интенсивности излучения, прошедшего через цилиндрическую трубку атомизатора, вдоль выходной щели спектрометра.

При использовании платформы нижняя часть данного распределения существенно трансформируется (кривая 2): в области расположения платформы ($y = 1$ мм) интенсивность равна нулю и имеется небольшой пик излучения, прошедшего под платформой ($y = 0.5$ мм). В традиционной электротермической ААС для экранирования собственного излучения атомизатора на монохроматоре спектрометра используют низкую щель (высотой 2 мм), с помощью которой выделяют малую часть пространства над платформой вдоль вертикального диаметра атомизатора. На вставке к рис. 13 эта область заштрихована. Пространственный профиль излучения БЭСЛ, прошедшего через эту низкую щель, показан кривой 3. В традиционной ААС измеряется не распределение интенсивности, а весь световой поток, прошедший через низкую щель, т.е. площадь под кривой 3. В ААС с пространственным разрешением в каждый момент времени измеряется профиль $J(y)$ излучения, прошедшего через все сечение трубки (кривая 2). В этом заключается основное различие упомянутых методов. Информативность ААС с пространственным разрешением значительно выше информативности традиционной ААС.

Эволюция распределений интенсивности просвечивающего излучения $J(y,t)$ при атомизации с платформы 0.1 нг кадмия отражена на рис. 14. «Провал» интенсивности, начинающийся с момента времени 0.25 с, обусловлен поглощением резонансного излучения на длине волны 228.8 нм атомами кадмия, испаряющимися с платформы. После окончания цикла атомизации (время $t > 1.5$ с) пространственный профиль падающего излучения полностью восстанавливается.

Зная изменения во времени локальных значений интенсивности, нетрудно получить пространственно-разрешенные величины абсорбционности $A_t(t)$, соответствующие поглощениям в разных областях атомизатора вдоль его вертикального диаметра. Таким образом, вместо одного интегрированного по поперечному сечению атомизатора импульса атомной абсорбции, который дает традиционная ААС (рис. 15,а), при пространственно-разрешенном детектировании получают семейство импульсов, зарегистрированных в разных зонах поглощающего слоя (рис. 15,б). Очевидно, столь высокое пространственное разрешение избыточно,

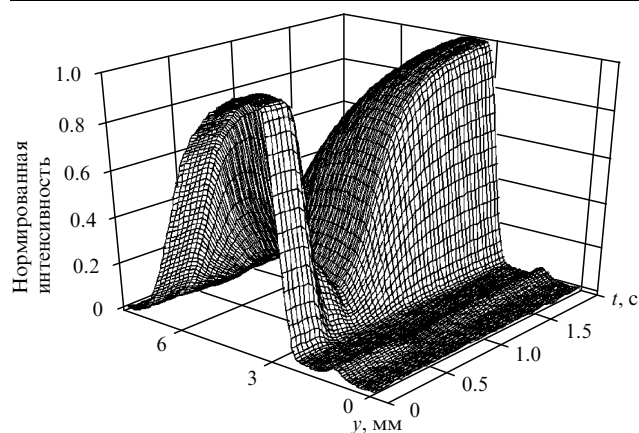


Рис. 14. Изменение во времени пространственного профиля интенсивности прошедшего излучения при атомизации с платформы 0.1 нг Cd.⁷⁹

Регистрацию проводили на резонансной длине волны кадмия 228.8 нм.

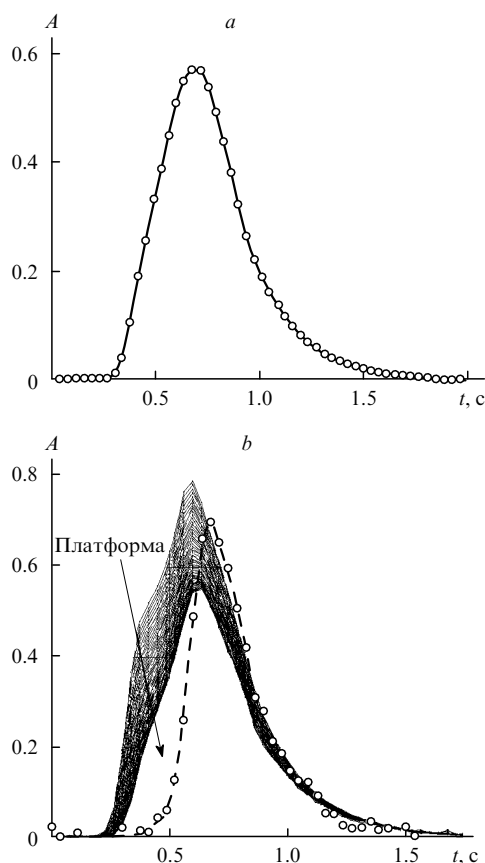


Рис. 15. Импульс абсорбции при обычном детектировании (а) и семейство из 149 импульсов при пространственно-разрешенном детектировании (b) процесса атомизации в атомизаторе типа HGA.⁷³ Импульс абсорбции, зарегистрированный для области под платформой, изображен пунктиром. Стрелка показывает абсорбционные импульсы при переходе от платформы к верхней части атомизатора.

поэтому сигналы с соседних пикселей детектора могут быть объединены с целью получения необходимой степени пространственного разрешения. Для атомизаторов типа HGA в зависимости от степени пространственной неоднородности конкретных распределений достаточно 10–20 импульсов вдоль диаметра (6 мм) атомизатора.

По мере перехода от области возле платформы к верхней части атомизатора пики атомной абсорбции монотонно убывают (стрелка на рис. 15,b): интегральная абсорбция

$$\int_0^{\infty} A_i(t) dt,$$

измеренная непосредственно над платформой, куда дозируют пробу, почти в два раза превышает интегральную абсорбцию в верхней части атомизатора. Интересно, что излучение проходит под платформой (см. малый пик при $y = 0.5$ мм на рис. 13), что позволяет получить импульс атомной абсорбции даже из этой области (он отмечен пунктирной кривой на рис. 15,b). Видно, что в область под платформой атомы кадмия попадают со значительным запаздыванием.

Атомно-абсорбционную спектроскопию широко используют в фундаментальных физико-химических исследованиях,³¹ в частности для определения энергии активации процессов испарения или атомизации. Очевидно, что в рассмот-

ренном примере кинетику испарения пробы наиболее адекватно отражает сигнал, зарегистрированный непосредственно над источником испарения (самая верхняя кривая на рис. 15,b). Видно, что данный сигнал не является моноимпульсом абсорбции, и это свидетельствует о сложном механизме испарения кадмия. При использовании традиционного пространственно-интегрированного детектирования такие особенности сглаживаются (см. рис. 15,a), вследствие чего получают неверные значения энергии активации испарения. При пространственно-разрешенном детектировании информативность каждого измерения резко возрастает, что позволяет гораздо лучше контролировать условия атомизации и формирования поглощающего слоя атомов.

Фотометрическая ошибка при детектировании атомной абсорбции пространственно неоднородных слоев неизбежно приводит к ошибке определения числа поглощающих атомов: если характер пространственного распределения атомов одинаков в анализируемой пробе и в стандартном образце, традиционный атомно-абсорбционный анализ будет корректным. Однако пространственное распределение исследуемого элемента во многих случаях значительно изменяется из-за влияния матрицы исследуемого вещества. В таком случае фотометрическая ошибка неизбежно приведет к аналитической ошибке. Это наглядно иллюстрирует следующий пример.⁷⁴ На рис. 16,a отражена динамика изменения неселективного поглощения, зарегистрированная на резонансной длине волны кадмия 228.8 нм, при атомизации сертифицированного стандартного образца SRM 1572 (Citrus Leaves). Распределения имеют явно выраженный неоднородный характер с 10–20-кратным перепадом абсорбционности при переходе от платформы ($y = 0$) к верхней стенке атомизатора ($y = 3$ мм). Импульсы селективной абсорбции атомов кадмия с пространственно-временным разрешением, представленные на рис. 16,b, характеризуются значительно большими пространственными градиентами, чем при атомизации из водного раствора (см. рис. 15,b). Разность (относительное изменение) между аналитическими сигналами

$$\int_0^{\infty} A_{\text{SID}}(t) dt \quad \text{и} \quad \int_0^{\infty} A_{\text{SRD}}(t) dt$$

в этом случае составляет 86%, что при использовании традиционного (пространственно интегрированного) способа измерения атомной абсорбции ведет к аналитической ошибке в 67%. Возможность появления значительной аналитической ошибки, обусловленной фотометрической ошибкой, при использовании традиционного детектирования неоднородных слоев показана также в работе⁷⁵.

Для электротермического атомно-абсорбционного анализа большинства объектов необходимо использовать матричные модификаторы. С учетом данных, приведенных выше, понятно, что матричная модификация пробы, помимо известного эффекта разделения процессов испарения определяемого элемента и матрицы, приводит также к унификации пространственного распределения определяемого элемента при его атомизации из водного стандартного образца и из реальной пробы.

В традиционных атомно-абсорбционных спектрометрах используют низкие щели монохроматора с целью блокировать собственное излучение атомизатора (см. выделенную прямоугольную область на первом кадре рис. 6,b и вставку на рис. 13). В спектрометрах с пространственным разрешением используют высокую щель, что позволяет детектировать с пространственно-временным разрешением излучение как просвечивающего источника, так и стенок и платформы атомизатора. Получаемую информацию можно использовать для мониторинга изменений температуры в режиме

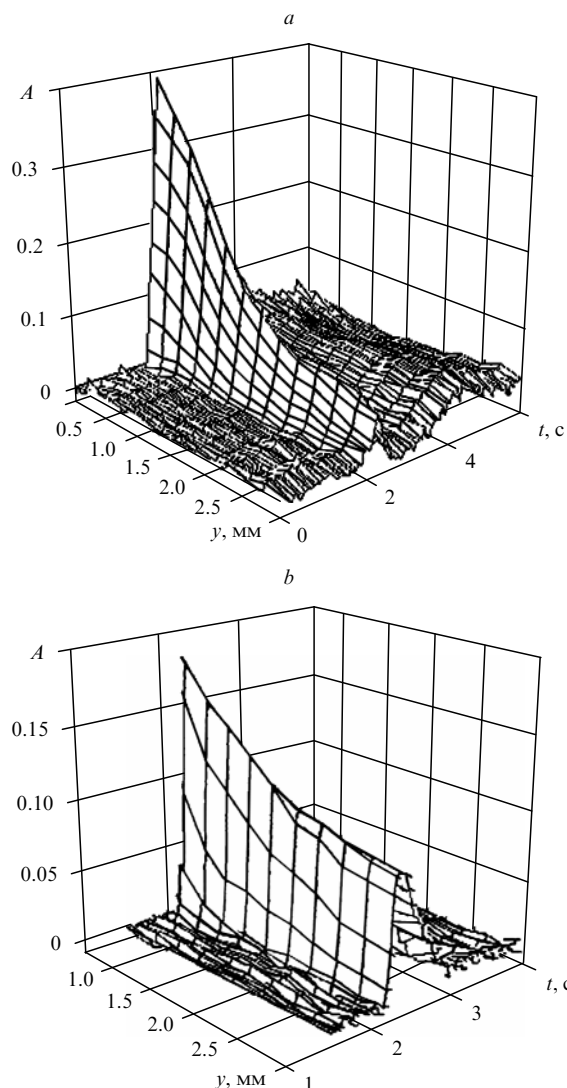


Рис. 16. Пространственно-временное распределение неselectивного (a) и селективного (b) поглощения, зарегистрированное на резонансной длине волны кадмия 228.8 нм, при определении кадмия в сертифицированном образце SRM 1572 (Citrus Leaves).⁷⁴

on line. Пример такого детектирования иллюстрирует рис. 17. Тепловое излучение стенок и платформы резко возрастает с повышением их температуры и увеличением длины волны детектирования. В рассматриваемом примере измерения проводили на резонансной длине волны кальция 422.7 нм, расположенной в видимой части спектра. Пики излучения, соответствующие свечению стенок атомизатора и платформы, видны на рис. 17, a. До начала нагрева атомизатора, когда его стенки холодные, детектируется только профиль интенсивности излучения просвечивающего источника (кривая 1, рис. 17, b). В момент достижения температуры атомизации профиль интенсивности просвечивающего источника практически исчезает (происходит испарение большого количества поглощающих атомов кальция), но появляются три других пика, соответствующие излучению нижней и верхней стенок, а также платформы атомизатора (кривая 2, рис. 17, b). Изменения во времени излучения стенок и платформы однозначно следуют за повышением температуры атомизатора (см. рис. 17, a), что можно использовать для количественной оценки степени нагрева системы. Относительные интенсивности пиков излучения от нижней и

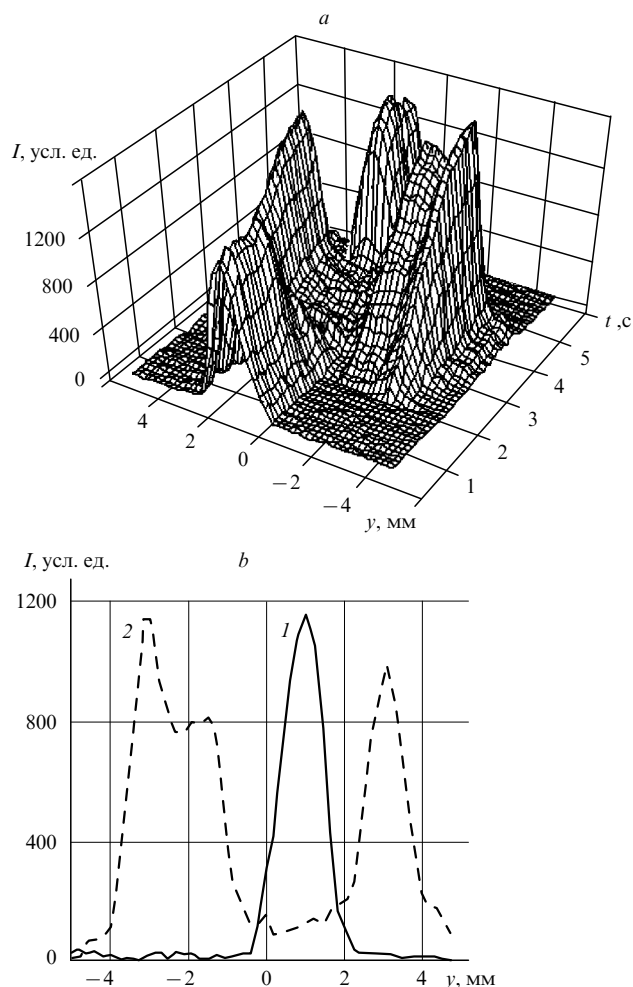


Рис. 17. Изменения интенсивности излучения (I) просвечивающего источника, стенок и платформы трубчатого атомизатора, зарегистрированные с пространственно-временным разрешением, при атомизации кальция (a) и распределения интенсивности излучения вдоль вертикального диаметра атомизатора до начала атомизации (1) и в момент максимума поглощения (2) (b).⁷³ Атомизация кальция с платформы, $\lambda = 422.7$ нм, $T = 2500^\circ\text{C}$.

верхней стенок сильно зависят от юстировки атомизатора.⁷⁶ Различие пиков излучения стенок (см. кривую 2, рис. 17, b) свидетельствует о том, что при измерении трубка атомизатора находилась под углом к оптической оси спектрометра. Эту информацию можно использовать для количественного контроля юстировки атомизатора. При пространственно-разрешенном детектировании появляется возможность видеть точное положение просвечивающего пучка относительно оси атомизатора (см. кривую 1 на рис. 17, b), что также значительно упрощает юстировку источника излучения.

Зная интенсивности просвечивающего излучения, детектированные с пространственно-временным разрешением (см. рис. 14), всегда можно получить сигнал абсорбции, который бы детектировал традиционный спектрометр. Для этого достаточно провести обработку массива измеренных данных по формуле (4). Таким образом, ААС с пространственным разрешением обладает всеми возможностями традиционной ААС и включает их как частный случай.

Еще в работе², с которой началось развитие аналитической ААС, была высказана идея абсолютного атомно-абсорбционного анализа. На протяжении всей истории

развития ААС эту идею активно разрабатывали.^{77–79} С учетом рассмотренных выше результатов исследований пространственных распределений и их влияния на формирование аналитического сигнала становится понятно, что без использования детектирования с пространственно-временным разрешением идею безэталонного атомно-абсорбционного анализа реализовать невозможно.^{80, 81}

Таким образом, появление ААС с пространственным разрешением стало естественным развитием классической ААС. Введение в рассмотрение дополнительного измерения — зависимости ключевых величин от пространственной координаты — значительно повышает информативность измерений и точность атомно-абсорбционного анализа.

VII. Заключение

Одно из основных направлений развития инструментальной аналитической химии — разработка методов и приборов, позволяющих получать аналитический сигнал более высокого качества. Сигнал атомной абсорбции, детектируемый в классической ААС, зависит не только от концентрации атомов определяемого элемента (информативная часть сигнала), но также от их пространственного распределения и от распределения интенсивности просвечивающего излучения (мешающая часть сигнала). При использовании ААС с пространственным разрешением детектируют сигнал атомной абсорбции, не зависящий от пространственных эффектов, что обеспечивает получение аналитического сигнала более высокого качества. В представленном обзоре показано, что ключевые параметры ААС (температура атомизатора, распределения атомов, молекул и конденсированных частиц, а также интенсивность просвечивающего излучения) характеризуются высокой степенью пространственной неоднородности. Сигнал атомной абсорбции зависит от этих неоднородностей, что при использовании классической ААС обуславливает фотометрическую ошибку измерений. Единственным способом корректного измерения поглощения пространственно-неоднородных сред является детектирование абсорбции с пространственным разрешением. Рассмотренные выше примеры атомно-абсорбционного анализа реальных объектов подтверждают практическую значимость ААС с пространственным разрешением.

С точки зрения общей классификации методов аналитической химии,⁸² ААС с пространственным разрешением является методом второго порядка, поскольку обеспечивает двумерный массив данных — абсорбционность как функцию времени и пространственной координаты. Классическая ААС является методом первого порядка. Более высокий порядок метода всегда обеспечивает аналитический сигнал более высокого качества.⁸²

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-04001ННИО_а).

Литература

1. Б.В.Львов. *Журн. аналит. химии*, **60**, 434 (2005)
2. A. Walsh. *Spectrochim. Acta*, **7**, 108 (1955)
3. Б.В.Львов. *Атомно-абсорбционный спектральный анализ*. Наука, Москва, 1966
4. B. Welz, M. Sperling. *Atomic Absorption Spectrometry*. VCH, Weinheim, 1997
5. H. Falk. *Prog. Anal. Spectrosc.*, **5**, 205 (1982)
6. S. Caroli. *Improved Hollow Cathode Lamps for Atomic Spectroscopy*. Wiley, New York, 1985
7. J. V. Sullivan. *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **4**, 311 (1981)
8. S. Caroli. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 661 (1987)
9. P. L. Larkins. *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 265 (1992)
10. A. Kh. Gilmutdinov, B. Radziuk, M. Sperling, B. Welz, K. Yu. Nagulin. *Appl. Spectrosc.*, **49**, 413 (1995)
11. А.Х.Гильмутдинов, К.Ю.Нагулин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **63**, 895 (1996)
12. К.Ю.Нагулин, А.Х.Гильмутдинов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **67**, 143 (2000)
13. J. Sneddon, R. F. Browner, P. N. Kelihier, J. D. Winefordner, D. J. Butcher, R. G. Michel. *Prog. Anal. Spectrosc.*, **12**, 369 (1989)
14. J. W. Denneman. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **23**, 193 (1990)
15. G. G. Lister, M. Cox. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1**, 67 (1992)
16. R. B. Piejak, V. A. Godyak, B. M. Alexandrovich. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1**, 179 (1992)
17. A. Kh. Gilmutdinov, B. Radziuk, M. Sperling, B. Welz, K. Yu. Nagulin. *Appl. Spectrosc.*, **50**, 483 (1996)
18. К.Ю.Нагулин, А.Х.Гильмутдинов, О.Р.Бадрутдинов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **67**, 15 (2000)
19. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Xeitmann. *High-Resolution Continuum Source AAS*. Wiley, New York, 2005
20. A. Hoffmann, E. Smolka, H. Popp. *Appl. Opt.*, **31**, 3540 (1992)
21. A. Kh. Gilmutdinov, B. Radziuk, M. Sperling, B. Welz, K. Yu. Nagulin. *Spectrochim. Acta, Part B*, **51**, 931 (1996)
22. W. Frech, D. C. Baxter, E. Lundberg. *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 21 (1988)
23. W. Frech, M. Arshadi, D. C. Baxter, B. Hütsch. *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 625 (1989)
24. A. Kh. Gilmutdinov, T. M. Abdullina, S. F. Gorbachev, V. L. Makarov. *Spectrochim. Acta, Part B*, **47**, 1075 (1992)
25. J. Wang, S. Li, X. Wang, W. Li, Z. Chen, Y. Luo. *Spectrosc. Lett.*, **25**, 769 (1992)
26. J. B. Willis. *Spectrochim. Acta, Part B*, **52**, 667 (1997)
27. R. Azzoni, S. Ratti, S. K. Aggarwal. *Combust. Flame*, **119**, 23 (1999)
28. V. V. Toro, A. J. Mokhov, H. B. Levinsky, M. D. Smooke. *Proc. Combust. Inst.*, **30**, 485 (2005)
29. H. Falk. *Spectrochim. Acta, Part B*, **39**, 387 (1984)
30. H. Falk, A. Glismann, L. Bergann, G. Minkwitz, M. Schubert, J. Skole. *Spectrochim. Acta, Part B*, **40**, 533 (1985)
31. *Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry*. (Ed. K. W. Jackson). Wiley, New York, 1999
32. B. Welz, M. Sperling, G. Shlemmer, N. Wenzel, G. Marowsky. *Spectrochim. Acta, Part B*, **43**, 1187 (1988)
33. S. Wu, C. L. Chakrabarti, J. T. Rogers. *Prog. Anal. Spectrosc.*, **10**, 111 (1987)
34. M. Sperling, B. Welz, J. Hertzberg, C. Rieck, G. Marowsky. *Spectrochim. Acta, Part B*, **51**, 897 (1996)
35. G. Schlemmer, B. Radziuk. *Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*. Birkhauser Verlag, Basel, 1999
36. D. J. Stafford, J. A. Holcombe. *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 35 (1988)
37. J. A. Holcombe, T. E. Histen. *Spectrochim. Acta, Part B*, **51**, 1045 (1996)
38. C. W. Huie, C. J. Curran. *Appl. Spectrosc.*, **42**, 1307 (1988)
39. C. W. Huie, C. J. Curran. *Appl. Spectrosc.*, **44**, 1329 (1990)
40. E. Masera, P. Mauchien, Y. Lerat. *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 137 (1995)
41. E. Masera, P. Mauchien, Y. Lerat. *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 1007 (1996)
42. E. Masera, P. Mauchien, B. Remy. *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 213 (1996)
43. N. Hadgu, J. Gustafsson, W. Frech, O. Axner. *Spectrochim. Acta, Part B*, **53**, 923 (1998)
44. A. Gilmutdinov, Yu. Zakharov, V. Ivanov, A. Voloshin. *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 505 (1991)
45. А.Х.Гильмутдинов, Ю.А.Захаров, В.П.Иванов, А.В.Волошин. *Журн. аналит. химии*, **48**, 28 (1993)
46. N. A. Panichev, Q. Ma, R. E. Sturgeon, C. L. Chakrabarti, V. Pavski. *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 719 (1999)
47. A. Gilmutdinov, Yu. Zakharov, V. Ivanov, A. Voloshin. *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 387 (1993)
48. A. Gilmutdinov, Yu. Zakharov, V. Ivanov, A. Voloshin, K. Dittrich. *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 675 (1992)
49. А.Х.Гильмутдинов, Ю.А.Захаров, В.П.Иванов, А.В.Волошин. *Журн. аналит. химии*, **49**, 150 (1994)

50. А.Х.Гильмутдинов, Ю.А.Захаров, В.П.Иванов, А.В.Волошин. *Журн. аналит. химии*, **49**, 157 (1994)
51. W.Frech, D.C.Baxter. *Spectrochim. Acta, Part B*, **51**, 961 (1996)
52. А.Х.Гильмутдинов, Ю.А.Захаров, В.П.Иванов, А.В.Волошин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **53**, 359 (1990)
53. A.Chakrabarti, A.Gilmutdinov, C. Hutton. *Anal. Chem.*, **65**, 716 (1993)
54. А.Х.Гильмутдинов, Ю.А.Захаров, В.П.Иванов, А.В.Волошин, К.Диттрих. *Журн. аналит. химии*, **49**, 361 (1994)
55. D.M.Goltz, C.L.Chakrabarti, R.E.Sturgeon, D.M.Hughes, D.C.Gregoire. *Appl. Spectrosc.*, **49**, 1006 (1995)
56. А.Х.Гильмутдинов, Ю.А.Захаров, В.П.Иванов, А.В.Волошин. *Журн. аналит. химии*, **48**, 812 (1993)
57. А.Х.Гильмутдинов, Ю.А.Захаров, В.П.Иванов, А.В.Волошин. *Журн. аналит. химии*, **48**, 1906 (1993)
58. M.Sperling, B.Welz, J.Hertzberg, C.Rieck, G.Marowsky. *Spectrochim. Acta, Part B*, **51**, 897 (1997)
59. A.Kh.Gilmutdinov, A.V.Voloshin, Yu.A.Zakharov. *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**, 511 (2005)
60. A.Kh.Gilmutdinov, A.V.Voloshin, Yu.A.Zakharov. *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**, 1423 (2005)
61. А.В.Волошин, А.Х.Гильмутдинов, Ю.А.Захаров. *Журн. аналит. химии*, **59**, 154 (2004)
62. А.В.Волошин, А.Х.Гильмутдинов, Ю.А.Захаров, А.А.Севастьянов. *Журн. аналит. химии*, **59**, 267 (2004)
63. R.W.Fonseca, J.McNally, J.A.Holcombe. *Spectrochim. Acta, Part B*, **48**, 79 (1993)
64. O.A.Güell, J.A.Holcombe. *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 135 (1992)
65. J.G.Jackson, R.W.Fonseca, J.A.Holcombe. *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 167 (1994)
66. M.M.Lamoureux, C.L.Chakrabarti, J.C.Hutton, A.Kh.Gilmutdinov, Yu.A.Zakharov, D.C.Gregoire. *Spectrochim. Acta, Part B*, **50**, 1847 (1995)
67. B.V.L'vov, A.O.Dyakov, A.A.Vasilevich, J.W.H.Lam, R.E.Sturgeon. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 115 (2000)
68. J.A.Holcombe, D.L.Styris, J.D.Harris. *Spectrochim. Acta, Part B*, **46**, 629 (1991)
69. A.De Vyt, R.Gijbers, H.Davock, C.Van Roost, I.Geuens. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 499 (1999)
70. W.Frech, B.V.L'vov, N.P.Romanova. *Spectrochim. Acta, Part B*, **47**, 1461 (1992)
71. Б.В.Львов. *Журн. аналит. химии*, **30**, 1870 (1975)
72. A.Kh.Gilmutdinov, K.Yu.Nagulin, Yu.A.Zakharov. *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 643 (1994)
73. A.Kh.Gilmutdinov, B.Radziuk, M.Sperling, B.Welz. *Spectrochim. Acta, Part B*, **51**, 1023 (1996)
74. A.Kh.Gilmutdinov, K.Yu.Nagulin, M.Sperling. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1375 (2000)
75. J.Harnly, A.Gilmutdinov, M.Schuetz, J.Murphy. *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 1241 (2001)
76. A.R.Somov, A.Kh.Gilmutdinov. *Spectrochim. Acta, Part B*, **52**, 1413 (1997)
77. B.V.L'vov. *Spectrochim. Acta, Part B*, **33**, 153 (1978)
78. B.V.L'vov. *Spectrochim. Acta, Part B*, **45**, 633 (1990)
79. B.V.L'vov. *J. Anal. Chem.*, **355**, 222 (1996)
80. A.Kh.Gilmutdinov, J.M.Harnly. *Spectrochim. Acta, Part B*, **53**, 1003 (1998)
81. B.V.L'vov. *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 1637 (1999)
82. K.S.Booksh, B.R.Kowalski. *Anal. Chem.*, **66**, 782A (1994)

ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY WITH SPATIAL RESOLUTION

A.Kh.Gilmutdinov, A.V.Voloshin, K.Yu.Nagulin

Department of Physics, Kazan State University

18, Ul. Kremlevskaya, 420008 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)231-5220

The key stages of development of atomic absorption spectrometry with spatial resolution are discussed. The results of studies of spatial distribution dynamics for atoms, molecules, condensed nanoparticles, temperature fields in atomisers, and the intensity of transmission radiation are generalised. The effects of spatial nonuniformities on the formation of absorption signals are considered. The advantages of atomic absorption spectrometry with spatial resolution are demonstrated using particular examples.

Bibliography — 82 references.

Received 3rd October 2005