

одн 6
A65

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО

На правах рукописи

А.М. ПЧЕЛИНЦЕВ

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ АТОМИЗАТОРОВ
ТВЁРДЫХ ПРОБ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
ПРЯМОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО И АТОМНО-
ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ
В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ

(260, приборы экспериментальной физики)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МОСКВА — 1971

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО

На правах рукописи

А.М. ПЧЕЛИНЦЕВ

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ АТОМИЗАТОРОВ
ТВЁРДЫХ ПРОБ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
ПРЯМОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО И АТОМНО-
ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ
В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ

(260, приборы экспериментальной физики)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



МОСКВА — 1971

Развитие современной науки и техники, атомной и полупроводниковой промышленности, химии чистых веществ, а также геохимии редких и рассеянных элементов требуют разработки высокочувствительных методов определения микроколичеств элементов. Наиболее чувствительными методами в настоящее время считаются радиоактивационный, масс-спектральный и химико-спектральный методы. Относительная чувствительность пламенных атомно-абсорбционного и атомно-флуоресцентного методов в среднем не превышает относительной чувствительности эмиссионного спектрального метода, однако появление непламенных и особенно импульсных средств получения атомного пара (и достигнутая в результате более высокая чувствительность) поставило эти методы в ряд наиболее чувствительных аналитических методов. Быстрое развитие атомно-абсорбционных методов обусловлено их преимуществами перед другими методами — простотой аппаратного решения и невысокой коммерческой стоимостью оборудования, меньшим взаимным влиянием элементов в процессе анализа, большой производительностью, возможностью автоматизации процесса анализа и др. Основное направление развития этих методов идет по пути дальнейшего повышения их чувствительности.

Так как чувствительность атомно-абсорбционного и атомно-флуоресцентного методов в основном определяется концентрацией атомов, способных поглощать излучение просвечивающих (возбуждающих) источников, то способ получения поглощающих слоев является наиболее важным звеном метода.

Наиболее распространенный атолизатор — пламя, в настоящее время вытесняется более эффективными непламенными атолизаторами. Основным недостатком пламени является низкая эффективность атомизации, которая складывается из невысокой эффективности распыления, неполного испарения соединений в пламени, снижения скорости испарения из-за образования труднолетучих соединений и т.п. Невозможность локализации паров, собственное шумящее излучение пламени и необходимость растворения для анализа твердых образцов — все это также сильно снижает чувствительность метода.

К настоящему времени в качестве атолизаторов пытаются привлечь все известные способы перевода вещества в атомный

пар. В большинстве предложенных атомизаторов используются очень малые количества вещества для анализа и преимущественно в виде растворов. Необходимость растворения ведет к снижению чувствительности и, что особенно важно, к возможности загрязнения при анализе твердых проб. Необходимость растворения является большим препятствием при определении микропримесей в особо чистых веществах и геохимических объектах. Высокая абсолютная чувствительность, получаемая со многими непламенными атомизаторами, достигается обычно при столь малых количествах вещества, что относительная чувствительность не превышает $10^{-6}\%$. К недостаткам описанных способов атомизации следует отнести также относительно высокую интенсивность мешающего излучения (паров, кюветы и пр.) и сложность применяемой аппаратуры. Все известные способы атомизации можно разбить на несколько групп по многим признакам, однако, основным является тип испарения (импульсное или равновесное) и способ введения образца, что и определяет аналитические возможности методов. Преимущественное распространение имеют импульсные атомизаторы, дающие возможность получения мгновенной высокой плотности поглощающих паров, а, следовательно, и более высокой чувствительности.

Настоящая работа является продолжением исследований, проводящихся в течение ряда лет в лаборатории спектральных методов анализа ГЕОХИ АН СССР, с целью повышения чувствительности атомно-абсорбционного и атомно-флуоресцентного методов определения следов элементов в чистых веществах и геохимических объектах с помощью импульсного испарения и атомизации элементов непосредственно из твердых проб при использовании в качестве атомизаторов широко применяемых в эмиссионном спектральном анализе испарителей — дуги постоянного тока и электротермического испарителя.

В первой главе диссертации после литературного обзора работ по применяемым способам получения поглощающих слоев для атомно-абсорбционных измерений описаны конструкции применяемых атомизаторов, макеты установок, рассмотрены вопросы формирования аналитических сигналов при испарении следов элементов из

чистых веществ и геохимических объектов, вопросы связанные с характеристикой чувствительности и точности с позиций теории обнаружения слабых сигналов на фоне помех. Приведены методики определения Ag и Cd в горных породах и экспериментально оценены возможности применения источников непрерывного спектра в качестве просвечивающих источников в атомной абсорбции в сочетании с импульсной атомизацией.

Во второй главе описываются результаты экспериментальных исследований возможностей применения испарителя в качестве атомизатора в атомной флуоресценции, теоретически рассмотрены вопросы возбуждения флуоресценции и на основании газокINETической теории столкновений выведено выражение для квантового выхода флуоресценции, определены средняя продолжительность жизни атомов в возбужденном состоянии и квантовый выход флуоресценции при возбуждении в атмосфере воздуха, оценены возможности использования источников непрерывного спектра для возбуждения флуоресценции.

Атомизация с помощью дугового разряда.

Применение дугового разряда постоянного тока в качестве импульсного атомизатора в атомной абсорбции носит качественно иной характер чем в эмиссионном спектральном анализе — дуга используется для нагрева боковой поверхности электрода с пробой, так что шумящее интенсивное излучение дугового разряда и облако атомного пара определяемого элемента пространственно разделены, а в результате быстрого нагрева электрода с пробой происходит импульсное фракционное испарение и атомизация элементов. Время испарения составляет несколько секунд (5–10 сек) вместо 1–3 минут. Структура и параметры спектра поглощения паров полностью задаются физико-химическими свойствами пробы и режимом ее нагрева, которые в свою очередь зависят от тока дуги, массы используемой навески и размеров и формы рюмочного электрода. Для более равномерного нагрева пробы рюмочный электрод с пробой можно поместить между двумя графитовыми электродами, в этом случае разряд горит с двух сторон электрода несущего пробу. Оптимизация этих параметров, а также возможность регистрации очень низких значений оптических плотностей, из-за

отсутствия собственного свечения поглощающих паров, позволило достигнуть высокой относительной чувствительности определения ряда легко- и среднелетучих элементов в графитовом порошке, стеклоуглероде, нитридах алюминия и бора и некоторых геохимических объектах.

Формирование аналитического сигнала при испарении и атомизации с помощью электротермического испарителя.

Значительно большими возможностями в качестве атомизатора обладает электротермический испаритель. Как известно, развитие метода фракционной дистилляции в эмиссионном анализе привело к созданию метода испарения и соответствующей аппаратуры — специальных испарителей, работающих при атмосферном давлении и в вакууме. Вес пробы в методе испарения составляет около 100 мг и может быть доведен до 1–2 г, а время испарения при температурах 1600–2000°, при которых обычно ведется работа, не превышает 1–2 минут.

Применяемый нами атомизатор типа испарителя для определения легко- и среднелетучих элементов путем импульсного испарения из твердых проб в виде порошков представляет из себя следующее. Графитовый тигель, несущий пробу, зажимается между графитовыми стержнями, которые впрыснуты в неподвижный и подвижный держатели. В держателях просверлены отверстия для охлаждения проточной водой. Пружина в подвижном держателе регулирует зажим тигля. Для облегчения фокусировки излучения от просвечивающего источника над тиглем с пробой и предотвращения попадания света от раскаленного тигля в монохроматор служит экран с отверстием. Клеммы держателей присоединяются ко вторичной обмотке понижающего трансформатора, сила тока в цепи которого регулируется в пределах от 0 до 600 а автотрансформатором в первичной цепи. К основанию, на котором расположены держатели, крепится стойка под стандартный держатель. Испаритель можно накрывать стеклянным колпаком с кварцевыми окнами два из которых расположены по оптической оси прибора (для использования в атомно-абсорбционном варианте), а одно — перпендикулярно к ней (для возбуждения атомной флуоресценции). Через отверстия в основании можно откачивать воздух из-под стек-

лянного колпака, лежащего на резиновом уплотнителе, и производить заполнение инертными газами. Измерения температуры оптическим пирометром показали, что испаритель может нагревать тигель с пробой до 3500° и выше.

Формирование импульса атомного поглощения происходит в результате импульсного испарения определяемого элемента по определенному закону, который характеризуется скоростью подъема температуры тигля с пробой и конечной температурой. При этом конечная температура должна быть выше температуры разрыхления решетки, по достижении которой примеси покидают решетку основы пробы. Температура и скорость нагрева тигля с пробой в свою очередь зависят от тока испарителя, массы используемой навески и размеров и формы тигля. На рис. I показаны регистрограммы импульсов атомного поглощения TI ($3,2 \cdot 10^{-4}\%$) как функция от времени при испарении из кварца при различных режимах.

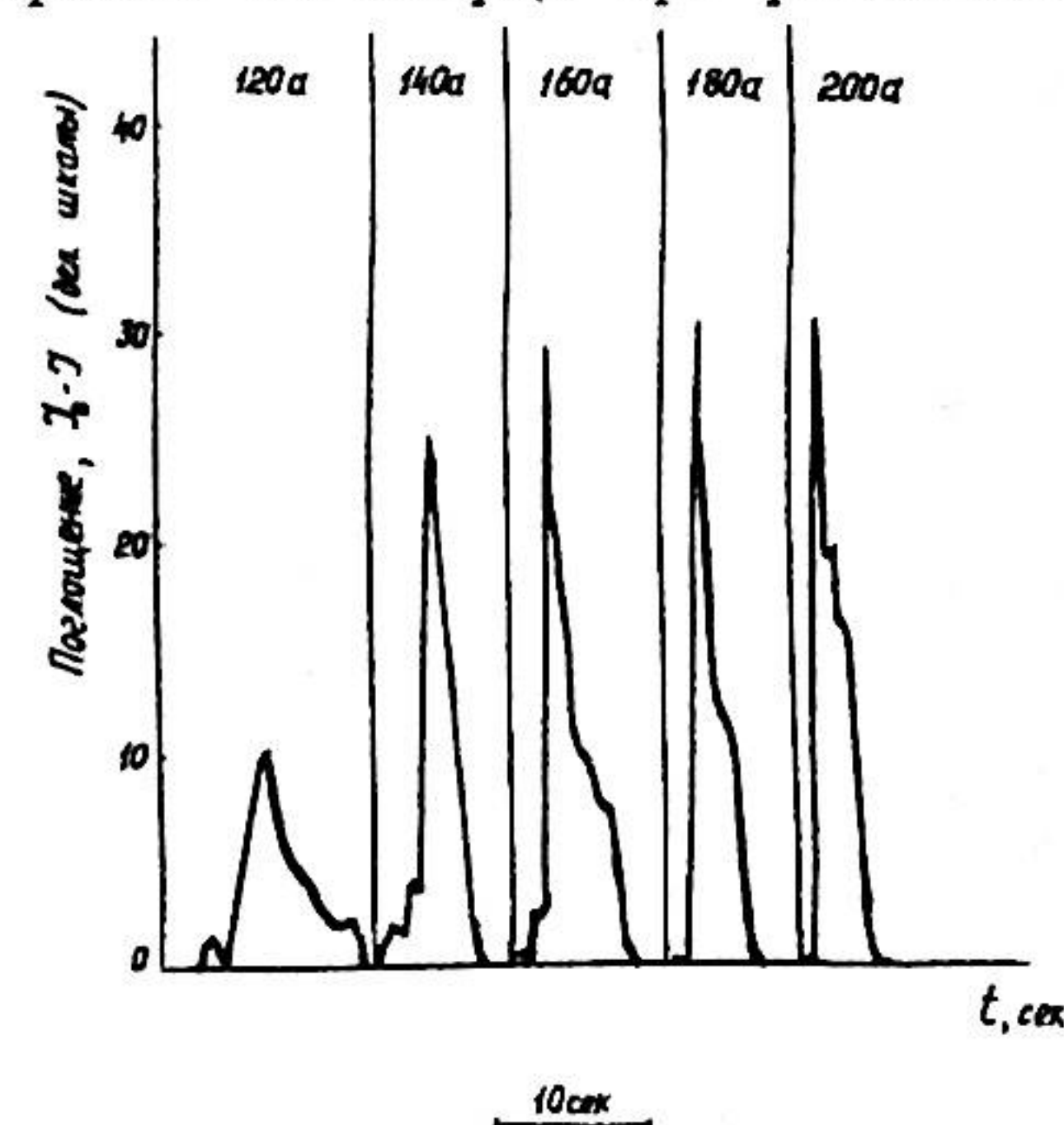


Рис. I Кривые испарения TI из кварца при различных режимах испарения

Регистрограммы позволяют проследить как меняется поглощение в зависимости от значений рабочего тока — наряду с увеличением амплитуды пика при возрастании тока через тигель с пробой испарение происходит и за более короткое время. При некотором значении тока происходит как бы насыщение: прекращается рост амплитуды импульса поглощения. Аналогичное явление наблюдается и для других элементов. Оусловленное действием нескольких факторов — постоянной времени регистрирующей схемы, скоростью

образования поглощающих паров, диффузией паров через пробу и тигель и др., оно тем не менее задает верхнюю границу реально достижимых значений оптических плотностей для каждого элемента. Полное испарение происходит за 3-4 секунды в зависимости от элемента с момента включения испарителя, что в 2-3 раза быстрее чем в дуговом атомизаторе. В основном это обусловлено не конечной температурой нагрева пробы, а большей скоростью подъема температуры. Основные исследования по применению импульсных атомизаторов твердых проб для атомно-абсорбционного определения следов элементов проведены для графитового порошка, так как графитовый порошок является распространенным коллектором и применяется для концентрирования многих элементов, и сам является ценным объектом исследований. Как видно из таблицы I с помощью импульсной термической атомизации достигается высокая относительная чувствительность атомно-абсорбционного определения легко- и среднелетучих элементов в графитовом порошке.

Таблица I

Чувствительность атомно-абсорбционного определения следов элементов в графитовом порошке и стеклоуглероде с электротермическим атомизатором

Элемент	линия, Å	Чувствительность, %		
		3σ-критерий	на 1% поглощения	предел обнаружения *
Cd	2288,0	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$
Tl	2767,9	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
Bi	3067,7	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
Hg	2536,6	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Au	2428,0	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$
Ag	3280,7	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
Ni	3524,5	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Mn	2794,8	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$

Примечание: *) предел обнаружения соответствует 3σ дробового шума фотоумножителя в рабочих условиях.

Большая скорость нагрева и возможность получения температур до 3500° делают процесс испарения при использовании элект-

ротермического испарителя менее зависящим от величины навески и формы тигля по сравнению с дуговым атомизатором. Тем не менее для многих элементов, как и в дуговом атомизаторе, существует эффект влияния основы, следствием которого является уменьшение сигнала атомного поглощения для равной концентрации при испарении из данной основы по сравнению с испарением из графитового порошка. Другим отрицательным моментом является наличие во многих анализируемых основах легколетучих компонентов, дающих нерезонансное поглощение и рассеяние света. Это накладывает определенные ограничения на условия отгонки определяемых примесей из таких основ как окись индия, висмут, двуокись кремния и др. (чистые вещества) и многих горных пород.

Для выяснения оптимальных условий формирования сигнала — импульса атомного поглощения, при определении легко- и среднелетучих элементов в горных породах нами были выбраны Ag и Cd. Распределение их является недостаточно изученным вопросом в геохимии, а кларки этих элементов составляют 10^{-7} – $10^{-6}\%$. Для проверки влияния химической формы вхождения определяемого элемента серебро вносилось в виде азотнокислого серебра ($AgNO_3$), прустита (Ag_3AsS_4) и изоморфной примеси в галените (PbS), содержащем 0,03% Ag, а кадмий в виде CdS и $CdCO_3$. Изучалось испарение Ag из графита, кварца, гранита, диорита и пироксенита и Cd из графита, нефелинового сиенита и дунита. Так как атомно-абсорбционный сигнал при импульсном фракционном испарении в основном определяется амплитудой импульса атомного поглощения и моментом его появления, то рассмотрены в отдельности эти характеристики сигнала, показано, что влияние химической формы вхождения практически отсутствует, найдены условия определения этих элементов по единым градуировочным графикам, т.е. условия снятия влияния основы, показано, что электротермический атомизатор более эффективен, чем дуговой, описаны два макета установок для автоматического учета нерезонансного поглощения и рассеяния света, определено содержание Ag и Cd в некоторых новых международных стандартах и лунном грунте, доставленном автоматической станцией "Луна 16".

Аналитическим сигналом, несущим информацию о содержании определяемого элемента в пробе, является амплитуда импульса атомного поглощения. Сигнал отличается от помех формой пика и моментом его появления после начала нагрева пробы.

Пусть $\bar{X}$ — математическое ожидание отсчета аналитической установки, соответствующего анализируемой пробе, $\bar{X}_0$ — математическое ожидание отсчета, соответствующего холостому опыту. Тогда сигнал определяется как $S = \bar{X} - \bar{X}_0$, причем всегда $S \geq 0$. Отдельные отсчеты X_i принимают с той или иной вероятностью различные значения $X_i = \bar{X} \pm \xi$ и $X_{0i} = \bar{X}_0 \pm \xi$ (ξ — помеха), отличающиеся от величины математического ожидания. Источниками помех являются шумы регистрирующей схемы и приемника света, флуктуации интенсивности просвечивающего источника, флуктуации обусловленные процессами атомизации проб и наличием нерезонансного поглощения. Дисперсионный состав случайных помех, проведенный для атомно-флуоресцентного определения Cd показал, что основной вклад в суммарную ошибку измерения сигнала вносят помехи, возникающие в атомизаторе. Свойства случайных помех описываются наиболее полно функцией распределения отсчетов X_i при условии, что сигнал равен фиксированному известному значению S , соответствующему определенному значению концентрации Cd . Проведенная оценка близости распределения помех к нормальному закону по χ^2 — критерию при атомно-абсорбционном определении Aq и Cd в горных породах показала, что распределение суммарной ошибки подчиняется нормальному закону. Сигнал и помехи в атомно-абсорбционном методе с импульсным электротермическим атомизатором неаддитивны, т.е. σ зависит от величины сигнала S (концентрации). На рис.2 представлены зависимости стандартного отклонения измерения концентрации (кривые 1 и 1') и коэффициента вариации (кривые 2 и 2') от концентрации при определении Cd и Aq в горных породах. Чувствительность определения Cd и Aq в породах характеризуется нами с позиций теории обнаружения слабых сигналов на фоне помех:

$$S_{гр} = K(P_{ло})\sigma_{хо} + K(P_{пр})\sigma_{сгр} \quad (I)$$

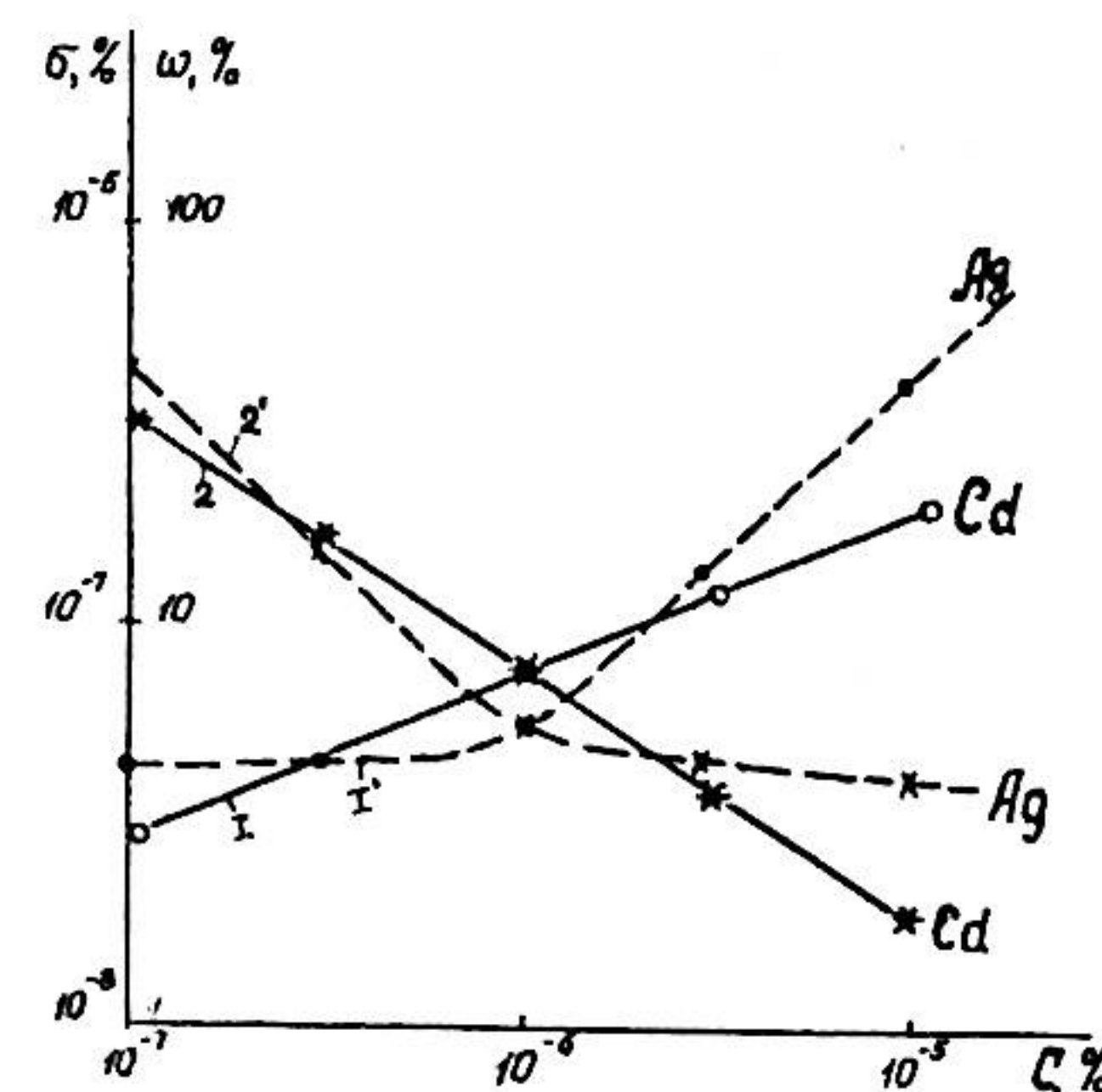


Рис.2 Зависимость стандартного отклонения измерения концентрации (1,1') и коэффициента вариации (2,2') от концентрации при атомно-абсорбционном определении Cd и Aq в горных породах с электротермическим атомизатором

где $\sigma_{хо}$ и $\sigma_{сгр}$ — стандартные отклонения холостого опыта и сигнала соответствующего границе чувствительности, $K(P_{ло})$ и $K(P_{пр})$ — коэффициенты, зависящие от вероятностей ложного обнаружения и пропуска сигнала, которые определяются по формулам:

$$P_{ло} = 0,5 [1 - \Phi(\frac{S_d}{\sigma_{хо}})] \quad (2)$$

$$P_{пр} = 0,5 [1 + \Phi(\frac{S_d - S_{гр}}{\sigma_{сгр}})] \quad (3)$$

где Φ — функция Лапласа, S_d — уровень дискриминации. Если уровень дискриминации установлен на величину $S_d = 2\sigma_{хо}$, то вероятность ложного обнаружения по (2) равна 0,023, т.е. $K(P_{ло}) = 2$. Значение $S_{гр}$ определяется теперь только величиной вероятности пропуска сигнала. В предположении равномерного распределения априорных вероятностей сигналов в интервале 10^{-7} – $10^{-5}\%$ и равенстве стоимостей (последствий) пропуска и ложного обнаружения при определении следов элементов в горных породах вполне приемлемо значение вероятности ложного обнаружения равное 0,023 и вероятности пропуска сигнала $< 0,1$ (т.е. вероятности обнаружения $> 0,9$). При атомно-абсорбционном определении Cd в горных породах $\sigma_{хо} = 3,7 \cdot 10^{-9}\%$ и для вероят-

ности пропуска сигнала 0,05 (вероятности обнаружения 0,95) $k(P_{пр}) = -1,64$. Так как сигнал и помехи в атомно-абсорбционном методе неаддитивны, то, учитывая зависимость стандартного отклонения от величины сигнала, граница чувствительности определения Cd в горных породах при разбавлении проб графитовым порошком 1:1 равна $7,8 \cdot 10^{-8}\%$. Граница чувствительности атомно-абсорбционного определения Ag в горных породах с импульсным электротермическим атомизатором твердых проб для значений вероятности ложного обнаружения $P_{до} = 0,023$ и пропуска сигнала $P_{пр} = 0,09$ (вероятности обнаружения 0,91) соответственно равна $1,5 \cdot 10^{-7}\%$.

Применение источника непрерывного спектра при атомно-абсорбционных измерениях с импульсным электротермическим атомизатором.

Для решения проблемы многоэлементного анализа оценена возможность применения источников непрерывного спектра в сочетании с импульсным электротермическим атомизатором. Так как при обычных способах регистрации и с монохроматором средней дисперсии чувствительность с источником непрерывного спектра на 1-2 порядка хуже чем с источниками резонансных линий, то для подавления низкочастотных шумов просвечивающего источника, ограничивающих чувствительность, мы применили метод периодического сканирования спектра. В качестве источников непрерывного спектра использовали лампу накаливания с вольфрамовой нитью (24 в, 340 вт) и дуговую ксеноновую лампу ДКСШ-200. В таблице 2 приведены данные по чувствительности (3 σ -критерий) атомно-абсорбционного определения Ag , Mn , Bi и Tl в графитовом порошке.

Таким образом, применение периодического сканирования в окрестности аналитической линии и импульсной термической атомизации позволяет определять некоторые легко- и среднелетучие элементы, аналитические линии которых лежат в области выше 2700 Å, с высокой относительной чувствительностью, что весьма перспективно для разработки многоканальных атомно-абсорбционных систем.

Таблица 2

Чувствительность атомно-абсорбционного определения следов элементов в графитовом порошке с источником непрерывного спектра при импульсном селективном испарении

Элемент	Линия, Å	Ч у в с т в и т е л ь н о с т ь, %			
		без сканирования		со сканированием	
		3 σ -критерий	на 1 % поглощения	3 σ -критерий	предел обнаружения
Mn	4030,8	$2 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
Bi	3067,7	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Tl	2767,9	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
Ag	3280,7	$1 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$

Формирование атомно-флуоресцентного сигнала при импульсном испарении следов элементов из графитового порошка.

Интенсивность резонансной флуоресценции как функция определенных параметров дается выражением:

$$I_{\phi} = C \cdot \Phi \cdot I_{ист} \cdot N, \quad (4)$$

где C – постоянная, включающая атомные константы, геометрию атомизатора, апертуру объектива и др.; Φ – квантовый выход флуоресценции, определяемый отношением количества испущенных квантов в виде флуоресценции к числу поглощенных; $I_{ист}$ – интенсивность источника возбуждения; N – концентрация атомов в основном состоянии. Высокая плотность атомных паров, получаемая при импульсном термическом испарении, как видно из (4), обеспечивает получение более высокой чувствительности по сравнению с пламенем как атомизатора в атомно-флуоресцентных измерениях. Но есть еще один фактор, который нельзя реализовать с пламенными атомизаторами – это квантовый выход флуоресценции. Опыты по замене атмосферы воздуха на атмосферу инертных газов показали, что атомно-флуоресцентный сигнал для многих элементов сильно зависит от атмосферы, в которой происходит возбуждение: к примеру, атомно-флуоресцентный сигнал Tl (3776 Å) не много больше в гелии и примерно в 10 раз больше в аргоне чем в воздухе (рис.3).

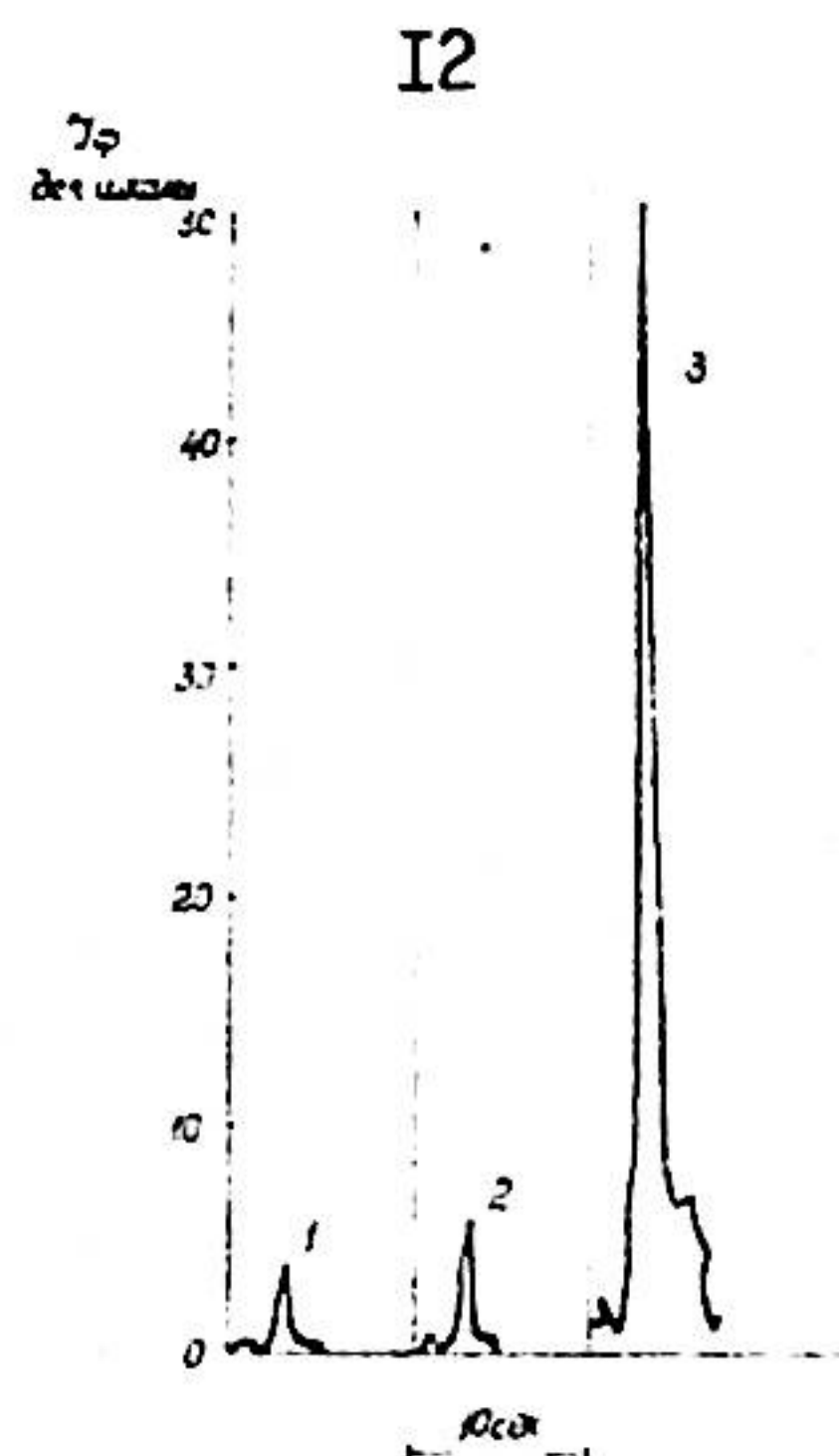


Рис. 3 Регистрограммы атомно-флуоресцентных сигналов TI ($1.10^{-6}\%$) в атмосферах воздуха (1), гелия (2) и аргона (3)

Были изучены условия формирования импульса атомной флуоресценции при импульсном селективном испарении из графитового порошка Cd, Ag, Tl, Bi, Hg. Оптимальные условия атомно-флуоресцентного определения названных элементов в атмосферах воздуха и аргона отличаются незначительно, т.е. условия получения атомного пара в разных атмосферах с помощью электротермического атомизатора примерно одинаковы. Подтверждением слабого влияния атмосферы на условия образования и поступления атомного пара в аналитический промежуток служат зависимости оптической плотности от концентрации для рассматриваемых элементов (рис. 4).

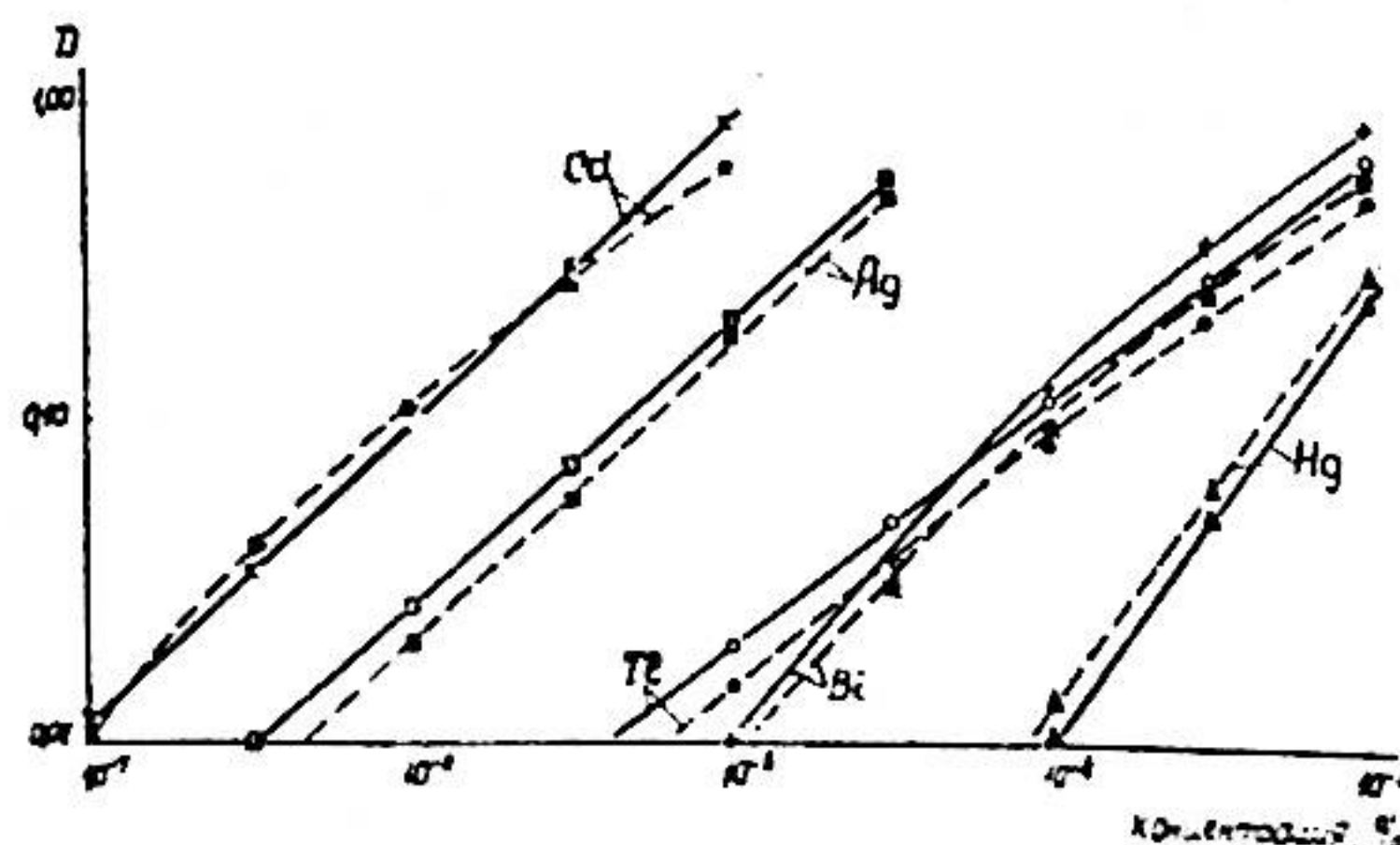


Рис. 4 Зависимость оптической плотности от концентрации при атомно-абсорбционном определении следов элементов в графитовом порошке в условиях импульсной термической атомизации в атмосферах аргона (сплошными линиями) и воздуха (пунктирными линиями)

Таким образом, увеличение сигнала атомной флуоресценции в атмосфере аргона, которое присуще в разной степени всем рассматриваемым элементам, связано с условиями возбуждения флуоресценции. Выбранные оптимальные условия формирования атомно-флуоресцентного сигнала (таблица 3) и значения достигнутого при этом увеличения чувствительности при использовании электро термического атомизатора по сравнению с другими атомизаторами приведены в таблице 4.

Таблица 3

Оптимальные условия атомно-флуоресцентного определения следов элементов в графитовом порошке при импульсной термической атомизации элементов в атмосферах воздуха и аргона

Элемент	Линия, Å	Ток источника возбуждения, ма	Ток атомизатора, а		Навеска, мг		Время вылета пика, сек	
			аргон	воз-дух	аргон	воз-дух	аргон	воз-дух
Tl	3775,7	340	130	140	35	35	3,2	2,6
Cd	2288,0	180	120	140	30	30	2,2	2,2
Hg	2536,5	80	75	140	20	30	1,85	1,8
Ag	3280,7	42*	140	140	30	30	2,8	2,3
Bi	3067,7	340	140	140	30	30	2,75	2,5

Примечание: * в качестве источника возбуждения флуоресценции применялась лампа с полым катодом.

Тушение и квантовый выход флуоресценции.

Как видно из определения квантового выхода флуоресценции, его максимальное значение — единица, возможно лишь в случае, когда количество поглощенных фотонов равно количеству испускаемых в виде флуоресценции. Однако в результате столкновений с другими частицами (тушение флуоресценции) и за счет взаимодействия возбужденных атомов с другими атомами и молекулами (приводящее к реакциям), количество испускаемых фотонов в виде флуоресценции будет меньше. Так как уменьшение квантового выхода флуоресценции в результате процессов тушения является наиболее вероятным процессом для резонансной флуоресценции (по сравнению с химическими процессами передачи и превращения

Таблица 4

Сравнительные данные по чувствительности атомно-флуоресцентного определения следов элементов. Данные других авторов даны в пересчете на твердую основу.

Элемент	Линия, Å	Чувствительность, %				
		Пламя*	Ссылка	Кювета по Массману /5/	Электротермический атомизатор	
					Воздух	Аргон
Cd	2288,0	$1,1 \cdot 10^{-6}$ (BA)	/1/	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$1,75 \cdot 10^{-9}$
Aq	3280,7	$1 \cdot 10^{-6}$ (BП, BA)	/2/	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-9}$
Tl	3775,7	$2,4 \cdot 10^{-4}$ (BA)	/3/	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-9}$
Hg	2536,5	$1,7 \cdot 10^{-4}$ (BA)	/3/	-	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-8}$
Bi	3067,7	$1,1 \cdot 10^{-6}$ (AAB)	/4/	-	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
						$8,4 \cdot 10^{-10}$
						$3 \cdot 10^{-9}$
						$5,4 \cdot 10^{-9}$
						$2,8 \cdot 10^{-8}$
						$5,8 \cdot 10^{-8}$

Примечание: *BA - воздух-ацетилен, BП - воздух-пропан, BB - воздух-водород, AAB - аргон или азот - водород; **используется линия $2767,9 \text{ Å}$;

***используется линия $3024,6 \text{ Å}$;

****за предел обнаружения приняты значения равные 6σ флуктуаций темного тока

Литература:

1. Dagnall R.M. West T.S., Journg P. Talanta, 13 803 (1966)
2. West T.S., Williams X.K. Anal. Chem., 40, 335 (1968)
3. Browner R.F., Dagnall R.M., West T.S. Talanta, 16, 75
4. Dagnall R.M., Thompson K.C., Talanta, 14 1467 (1967)
5. Massmann H. Rev. Goupem. avancem. Spectrogr., 4, 193 (1968)

энергии), то изучение тушения флуоресценции и снижение эффекта тушения в результате замены атмосферы воздуха на аргон является реальным путем повышения чувствительности атомной флуоресценции. Замеченное многими авторами явление усиления интенсивности флуоресценции в присутствии аргона, как компонента сжимаемой газовой смеси, либо при обдуве открытых непламенных атомизаторов, наиболее полно реализуется при полной замене атмосферы воздуха как тушащей среды, наиболее агрессивным компонентом которой является кислород.

Из газокинетической теории столкновений следует, что в присутствии тушащего газа интенсивность флуоресценции уменьшается в соответствии с формулой Штерна-Фольмера:

$$I_p = I_0 / (1 + k' \cdot \tau \cdot p), \quad (5)$$

где I_0 - интенсивность флуоресценции при отсутствии тушащего газа, k' - константа скорости тушения, p - давление тушащего газа, τ - время жизни атомов в возмущенном состоянии. Как следует из (5) величина I_0/I_p должна быть линейной функцией давления тушащего газа.

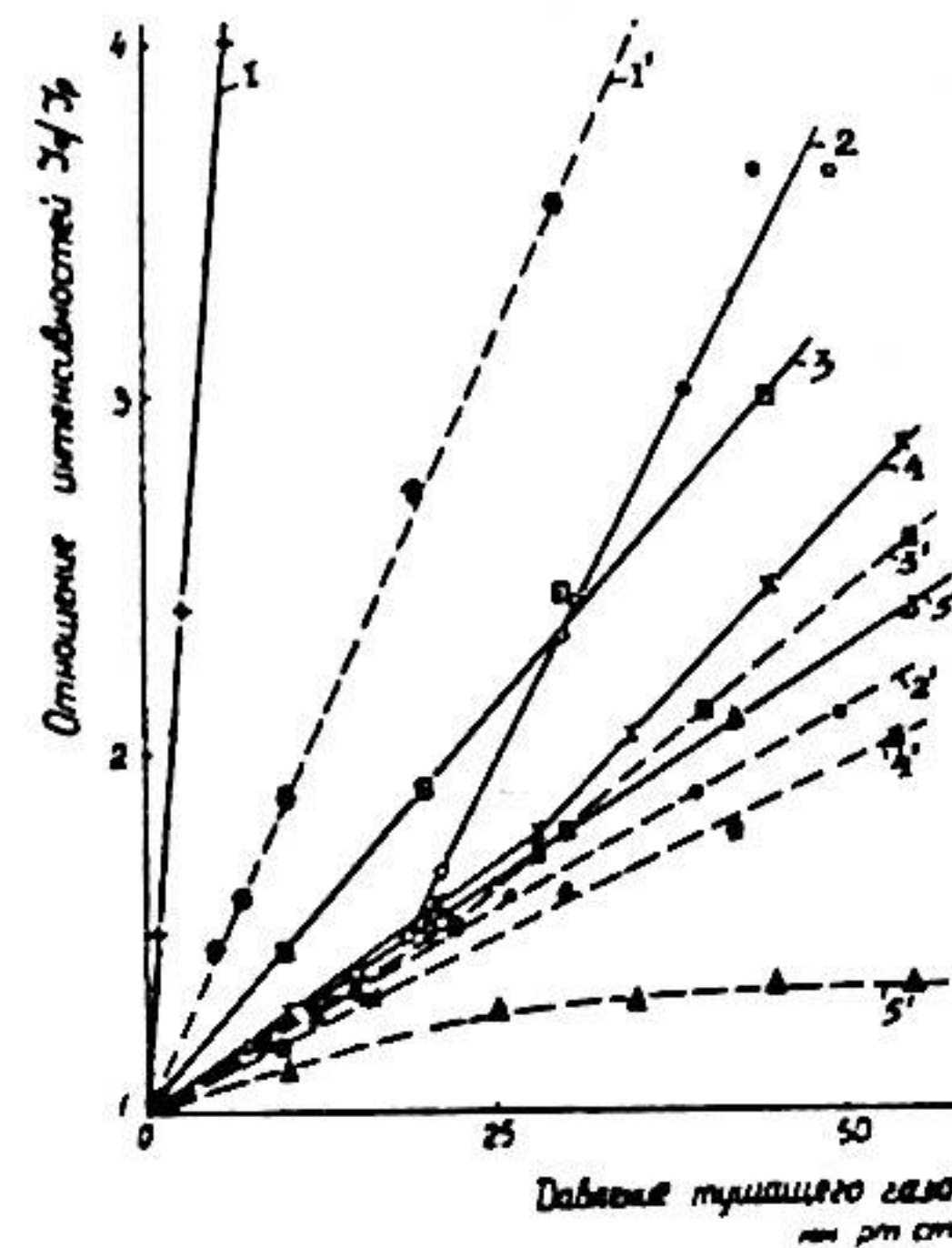


Рис.5 Тушение флуоресценции паров Hg ($1,1'$), Tl ($2,2'$), Ag ($3,3'$), Cd ($4,4'$) и Bi ($5,5'$) кислородом (сплошные линии) и воздухом (пунктирные линии)

Из наклона полученных графиков тушения флуоресценции (рис. 5) кислородом, при определенных допущениях относительно эффективности тушения при столкновениях, вычислены средняя продол-

жительность жизни атомов в возбужденных состояниях для рассматриваемых элементов и, по выведенной нами формуле:

$$\varphi = \frac{1}{1 + \operatorname{tg} \alpha}, \quad (6) \quad \text{где } \operatorname{tg} \alpha - \text{тангенс угла наклона}$$

прямых тушения воздухом, квантовый выход флуоресценции при возбуждении в атмосфере воздуха. Полученные значения времени жизни атомов в возбужденных состояниях удовлетворительно совпадают с известными литературными, а значения квантового выхода (таблица 5) полностью соответствуют выигрышу чувствительности, получаемому при замене атмосферы воздуха на аргон.

Таблица 5

Время жизни атомов в возбужденном состоянии и квантовый выход флуоресценции при возбуждении в атмосфере воздуха

Элемент	Линия, Å	τ , сек	Литературные данные		φ
			τ , сек	ссылка	
Cd	2288,0	$5,48 \cdot 10^{-9}$	$1,99 \cdot 10^{-9}$	/1/	0,064
Ag	3280,7	$1,04 \cdot 10^{-8}$			0,043
Tl	3775,7	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$1,40 \cdot 10^{-8}$	/2/	0,055
Hg	2536,5	$1,19 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$	/3,4/	0,015
Bi	3067,7	$6,68 \cdot 10^{-9}$			0,123

Примечание: 1. Zemansky M.W. Z. f. Phys., 72, 587 (1931).
 2. Kuhn W. Dauske Videns Kabernes Lelskab, (Zürich Nebilitatonesschrift).
 3. Garret P.H. Phys. Rev. 40 779 (1932)
 4. Kopfermann H., Tietze W. Z. f. Phys., 56, 604 (1929)

Применение источника с непрерывным спектром для возбуждения резонансной флуоресценции.

Применение источников с непрерывным спектром в атомной флуоресценции менее эффективно чем в атомной абсорбции, что по нашему мнению объясняется недостаточной яркостью существующих источников, а интенсивность флуоресценции, согласно формуле 4, прямо пропорциональна интенсивности источника. Экспериментальные данные полученные для Tl, Ag и Bi показывают, что с ростом тока через источник возбуждения (ДКСШ-200), т.е.

при увеличении яркости источника, увеличение сигнала флуоресценции выражено более сильно чем в атомной абсорбции. Зависимость для Ag и Bi носит линейный характер, а для Tl при больших токах начинается загиб к оси абсцисс. Градуировочные графики более криволинейны чем для линейчатых источников и очень сильно загибаются при испарении в атмосферу воздуха. Показано, что чувствительность определений при импульсном термическом испарении из графитового порошка значительно ниже, чем с линейчатыми источниками, однако, также наблюдается увеличение чувствительности в атмосфере аргона.

ВЫВОДЫ.

1. Для повышения чувствительности анализа методами атомной абсорбции и атомной флуоресценции предложено применение импульсного термического испарения и атомизации элементов с помощью электротермического испарителя, позволяющего атомизировать определяемые элементы путем селективного испарения непосредственно из твердых проб в атмосферы различных газов. Селективное испарение определяемых элементов, разделенное во времени с испарением основы, производится в виде импульса длительностью 3-4 секунды из навесок 15-30 мг. Атомизатор характеризуется отсутствием собственного шумящего излучения зоны поглощения, находящейся при комнатной температуре; использованием обычных навесок, применяемых в спектральном анализе; большой апертурой; простотой конструкции и эксплуатации; полным отсутствием "памяти". Атомизатор может применяться при определении легко- и среднелетучих элементов в чистых веществах и горных породах.

2. Собраны два действующих макета установок для одновременного автоматического учета нерезонансного поглощения и рассеяния света с применением линейчатого и непрерывного источников для атомно-абсорбционного определения примесей в твердых веществах (горных породах).

3. Сформулированы условия оптимального формирования и выделения атомно-абсорбционных сигналов из помех при кодировании состава проб в аналитический сигнал в виде импульса.

4. Разработан метод определения микропримесей в графитовом порошке и стеклоуглероде. Предел чувствительности по 36-критерию равен для Cd $6,6 \cdot 10^{-8}$; Ag $1 \cdot 10^{-7}$; Mn $1 \cdot 10^{-6}$; Au $1 \cdot 10^{-6}$; Bi $2,7 \cdot 10^{-6}$; Tl $3 \cdot 10^{-6}$; Hg $2,3 \cdot 10^{-5}$; Ni $1 \cdot 10^{-5}$ %. Воспроизводимость определений на уровне пределов чувствительности ~ 30 %.

5. Разработан метод определения Ag и Cd в горных породах. Чувствительность определений равна: Ag - $1,5 \cdot 10^{-7}$ % (вероятность ложного обнаружения 0,023; вероятность обнаружения 0,91), Cd - $7,8 \cdot 10^{-8}$ % (вероятность ложного обнаружения 0,023; вероятность обнаружения 0,95). Коэффициент вариации на уровне пределов чувствительности ~ 30 %.

6. Определено содержание Ag и Cd в некоторых новых международных стандартах и образцах лунного грунта (реголит), доставленного автоматической станцией "Луна 16". Содержание серебра (10^{-6} %) равно: перидотит (PCC-I) - 0,37; дунит (DTS) - 1,0; базальт (BCR-I) - 1,15; андезит (AGV) - 3,28; гранодиорит (GSP) - 2,53; гранит (G-2) - 1,1; реголит - 130. Содержание кадмия в андезите, гранодиорите, базальте и реголите (10^{-6} %) соответственно равно: 1,1; 1,2; 3,5; 84.

7. Для решения проблемы многоэлементного одновременного атомно-абсорбционного анализа разработан метод определения Ag , Tl , Mn и Bi в графитовом порошке с применением сканирования (частота модуляции абсорбционной линии 820 гц) непрерывного спектра просвечивающих источников. Чувствительность определений в графитовом порошке по 36-критерию равна: Ag (3280,7 Å) - $7 \cdot 10^{-7}$ %, Mn (4030,8 Å) - $8 \cdot 10^{-6}$ %, Bi (3067,7 Å) - $3,5 \cdot 10^{-6}$ %, Tl (2767,9 Å) - $7,4 \cdot 10^{-6}$ %. Воспроизводимость определений на уровне пределов чувствительности ~ 30 %.

8. Показано, что испарение в атмосферу инертного газа (аргон) почти не сказывается на чувствительности и точности атомно-абсорбционных измерений, т.е. возможно производить испарение определяемых элементов в атмосферу воздуха, что упрощает аппаратуру и методику анализа.

9. Показано, что уменьшение интенсивности атомной флуоресценции Cd , Ag , Tl , Hg и Bi в атмосфере воздуха обусловлено процессами тушения. Основным тушащим компонентом является кислород. На основании газокинетической теории столкновений вычислено время жизни атомов в возбужденном состоянии. Средняя продолжительность жизни атомов в возбужденном состоянии равна: $5,48 \cdot 10^{-9}$ сек - Cd ; $1,04 \cdot 10^{-8}$ сек - Ag ; $1,59 \cdot 10^{-8}$ сек - Tl ; $1,08 \cdot 10^{-7}$ сек - Hg и $6,68 \cdot 10^{-9}$ сек - Bi . Выведено выражение для квантового выхода флуоресценции и вычислены значения квантового выхода при возбуждении флуоресценции в атмосфере воздуха: 0,055 - Tl ; 0,064 - Cd ; 0,043 - Ag ; 0,015 - Hg и 0,123 - Bi . Полученные значения квантового выхода полностью соответствуют выигрышу в чувствительности, достигнутому при замене атмосферы воздуха на атмосферу аргона.

10. Разработан метод атомно-флуоресцентного определения Cd , Ag , Tl , Hg и Bi в графитовом порошке и стеклоуглероде при импульсном селективном испарении в атмосферы воздуха и аргона. Чувствительность определений (66-критерий) соответственно равна: Cd (2288,0 Å) - $2,8 \cdot 10^{-8}$ % и $1,75 \cdot 10^{-9}$ %; Ag (3280,7 Å) - $1,8 \cdot 10^{-7}$ % и $8 \cdot 10^{-9}$ %, Tl (3775,7 Å) - $1 \cdot 10^{-7}$ % и $6 \cdot 10^{-9}$ %; Hg (2536,5 Å) - $5,8 \cdot 10^{-6}$ % и $9 \cdot 10^{-8}$ %; Bi (3067,7 Å) - $8,2 \cdot 10^{-7}$ % и $1,2 \cdot 10^{-7}$ %.

11. Для решения проблемы многоэлементного атомно-флуоресцентного анализа исследована возможность применения источника непрерывного спектра для возбуждения спектра флуоресценции

Ag , Tl и Bi . Показано, что градуировочные графики более криволинейны, чувствительность определений (66-критерий) с дуговой ксеноновой лампой ДКСШ-200 при импульсном испарении в атмосфере аргона и воздуха соответственно равна: Ag (3280,7 Å) $2 \cdot 10^{-7}$ % и $1 \cdot 10^{-6}$ %; Tl (3775,7 Å) - $5 \cdot 10^{-7}$ % и $8 \cdot 10^{-6}$ %; Bi (3067,7 Å) - $4,9 \cdot 10^{-6}$ % и $1,9 \cdot 10^{-5}$ %.

12. Показана целесообразность практического применения теории обнаружения слабых сигналов на фоне помех для более полной характеристики точности и границы чувствительности методов анализа. Вся информация о точности и чувствительности всех методов анализа содержится в зависимости $\sigma = f(C)$.

Материалы диссертации доложены на 15 Международном коллоквиуме по спектроскопии (г.Мадрид, 1969), на Всесоюзном симпозиуме по спектральному анализу на малые содержания и следы элементов (г.Тбилиси, 1969), на Московском семинаре по аналитической химии (1970), на 3 Международном симпозиуме "Чистые вещества в науке и технике" (г.Дрезден, 1970).

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Ю.И.Беляев, А.В.Карякин и А.М.Пчелинцев. Ж.аналит. химии, 25, 852 (1970).
2. А.Ф.Кутейников, В.А.Егорова, Е.С.Конькова, И.Д.Заваруева, Ю.И.Беляев, А.В.Карякин и А.М.Пчелинцев. Ж.аналит. химии, 25, 1999 (1970).
3. Ю.И.Беляев, А.М.Пчелинцев. Ж.аналит.химии, 25, 2094 (1970).
4. Ю.И.Беляев и А.М.Пчелинцев. Ж.аналит.химии, 25, 2238 (1970).
5. Ю.И.Беляев, А.В.Карякин, А.М.Пчелинцев. Всесоюзный симпозиум по спектральному анализу на малые содержания и следы элементов, 21-24 октября 1969. Тбилиси. Тезисы докладов. М.1969.
6. Ю.И.Беляев, А.М.Пчелинцев, Н.Ф.Зверева, Б.И.Костин. Ж.аналит.химии, 26, 492 (1971).
7. Ю.И.Беляев, А.М.Пчелинцев, Н.Ф.Зверева. Ж.аналит. химии 26, № 6 (1971).
8. А.М.Пчелинцев, Ю.И.Беляев, А.В.Карякин, Т.А.Ковешникова. Ж.аналит.химии, 26, № 6 (1971).
9. Ю.И.Беляев, А.В.Карякин и А.М.Пчелинцев. Auswärtige Zusammenfassungen der Sitzungsberichte des 2. Internationalen Symposiums "Reinstoffe in Wissenschaft und Technik" Dresden, 4 Mai bis 8 Mai 1970, S. 200.
10. Ю.И.Беляев, В.В.Горюхов, А.М.Пчелинцев. Initial report of our own working project for 9. Nazionalen IC 1971.
11. Ю.И.Беляев, А.М.Пчелинцев. 15. Symposium Spectrochimica Internationalis Madrid 1969, Proceedings V.