

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ОБЩАЯ ФАРМАКОПЕЙНАЯ СТАТЬЯ

**Атомно-эмиссионная
спектрометрия**

ОФС.1.2.1.1.0004.15
Взамен ст. ГФ XII, ч.1,
ОФС 42-0044-07

Атомно-эмиссионная спектрометрия – совокупность методов, основанных на измерении электромагнитного излучения, испускаемого термически возбужденными атомами или одноатомными ионами.

Общие принципы. При применении метода атомно-эмиссионной спектрометрии образец подвергается воздействию высоких температур, вызывающих процессы испарения вещества, диссоциации молекул на атомы, ионизации и возбуждения атомов. Эти процессы являются равновесными и зависимыми от температуры. При термическом возбуждении атома или иона валентные электроны переходят с основного уровня на уровни с более высокой энергией. При обратном переходе валентного электрона на нижний энергетический уровень происходит испускание электромагнитного излучения (эмиссия) определенной длины волны (λ) в соответствии с соотношением:

$$\Delta E = hc/\lambda, \text{ где}$$

ΔE – разница в энергиях двух энергетических уровней, Дж;

h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с);

c – скорость света (299 792 458 м/с).

Зависимость интенсивности испускаемого электромагнитного излучения от длины волны называется *эмиссионным спектром*. Число линий в эмиссионном

спектре элемента определяется числом валентных электронов и числом разрешенных межуровневых переходов. Спектры атомов с малым числом валентных электронов (щелочные, щелочно-земельные металлы) имеют мало линий. Атомы со сложно построенными внешними оболочками (особенно элементы побочных подгрупп периодической системы) дают спектры с большим числом линий. Линии, соответствующие переходам на основной энергетический уровень, называют резонансными. В эмиссионном спектре резонансные линии наблюдаются в видимой и ультрафиолетовой областях. Интенсивность (I) линии эмиссионного спектра элемента прямо пропорциональна числу возбужденных атомов или однозарядных ионов (N^*). Возбужденные и невозбужденные атомы и однозарядные ионы находятся между собой в термодинамическом равновесии, положение которого описывается законом распределения Больцмана:

$$N^*/N_0 = (g^*/g_0)e^{-E/kT}, \text{ где}$$

N_0 – число невозбужденных атомов или однозарядных ионов;

g^* и g_0 – статистические веса возбужденного и невозбужденного состояния;

E – энергия возбуждения, Дж;

k – постоянная Больцмана, ($1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);

T – абсолютная температура, К.

При постоянной температуре интенсивность спектральной линии элемента прямо пропорциональна числу невозбужденных атомов элемента, которое при заданных условиях атомизации пропорционально концентрации определяемого элемента в пробе (C). Поэтому между интенсивностью спектральной линии элемента в эмиссионном спектре и концентрацией определяемого элемента существует прямо пропорциональная зависимость:

$$I = k \cdot C, \text{ где}$$

I – интенсивность спектральной линии элемента;

k – коэффициент пропорциональности;

C – концентрация определяемого элемента в растворе, %.

Коэффициент k является эмпирической величиной, зависящей от источника атомизации и возбуждения (атомизатора). Основной характеристикой любого атомизатора является его температура. Температура определяет совокупность равновесий процессов, протекающих в атомизаторе, и, как следствие, интенсивность спектральных линий и метрологические характеристики методики. Равновесие процессов испарения и диссоциации молекул на атомы подвержено влиянию конкурирующих химических реакций (например, образование под действием анионов труднолетучих и малодиссоциирующих соединений – фосфатов, силикатов, боратов, образование оксидов и карбидов металлов и т.д.). Мешающее влияние анионов становится заметным при понижении температуры. Присутствие легко ионизируемых катионов смещает равновесие процессов возбуждения и ионизации в сторону образования возбужденных атомов. Помехи от присутствия катионов возрастают с повышением температуры. Изменение интенсивности определяемого элемента под влиянием других присутствующих в пробе элементов называют эффектом матрицы. Эффект матрицы устраняют добавлением в испытуемый образец химических модификаторов или ионизационных буферов.

Основные типы атомизаторов и их температурные и метрологические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1

Температурные и метрологические характеристики различных типов
атомизаторов

Атомизатор	t, °С	Состояние пробы	C_{min} , % масс	Относительное стандартное отклонение (S_r)
Пламя	1500 – 3000	Раствор	$10^{-7} - 10^{-2}$	0,01 – 0,05
Электрическая дуга	3000 – 7000	Твердая	$10^{-4} - 10^{-2}$	0,1 – 0,2
Электрическая искра	10000 – 12000	Твердая	$10^{-3} - 10^{-1}$	0,05 – 0,10
Индуктивно связанная плазма	6000 – 10000	Раствор	$10^{-8} - 10^{-2}$	0,01 – 0,05

Пламя – самый низкотемпературный атомизатор, используемый в атомно-эмиссионной спектрометрии. Достижимые в пламени температуры оптимальны для определения наиболее легко атомизируемых и возбудимых элементов – щелочных и щелочноземельных металлов. Для них чувствительность метода пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии составляет 10^{-7} масс %. Для большинства других элементов нижние пределы определения на несколько порядков выше. Важное достоинство пламени, как источника возбуждения, – высокая стабильность и связанная с ней хорошая воспроизводимость результатов измерений [среднее стандартное отклонение (S_r) – 0,01-0,05]. Для образования пламени готовят газовую смесь, состоящую из горючего газа и газа-окислителя. Выбор компонентов той или иной газовой смеси определяется требуемой температурой пламени, которая зависит от энергии возбуждения определяемого элемента. Таблица 2 содержит информацию о наиболее часто используемых видах пламени.

Таблица 2

Температура наиболее часто используемых газовых смесей

Горючий газ	Окислитель	t, °С	Скорость горения, см/с	Характер пламени	Возбуждаемые элементы
метан	воздух	1800	55	ламинарный	щелочные металлы
ацетилен	воздух	2200	266	ламинарный	щелочные и щелочноземельные металлы
водород	кислород	2800	3680	турбулентный	щелочные, щелочноземельные, тяжелые металлы
ацетилен	кислород	3100	2480	турбулентный	Ag, Cu, Mn и др.
ацетилен	закись азота	3200	120	ламинарный	тяжелые металлы

Многие металлы в пламени имеют тенденцию образовывать тугоплавкие, устойчивые к диссоциации оксиды. Для повышения степени образования свободных атомов создают восстановительную атмосферу пламени путем повышения скорости потока горючего газа. Такое пламя называют обогащённым. Главное ограничение применения пламенного атомизатора – недостаточная способность вызывать эмиссию у многих элементов, необходимую для их определения.

Электрическая дуга. В атомно-эмиссионной спектроскопии в качестве источников возбуждения атомов исследуемого вещества используют дуговые разряды постоянного и переменного тока. Между парой электродов (как правило, угольных) пропускают электрический разряд. При этом в углубление одного из электродов помещают пробу в твердом состоянии. Температура

дугового разряда составляет 3000 – 7000 °С. Таких температур достаточно для атомизации и возбуждения большинства элементов, кроме наиболее трудновозбудимых неметаллов – галогенов. Поэтому для большого числа элементов пределы обнаружения в дуговом разряде ниже, чем в пламени (табл. 1). Дуговые атомизаторы, в отличие от пламенных, не обладают высокой стабильностью работы, поэтому воспроизводимость результатов невелика (S_r : 0,1 ÷ 0,2).

Электрическая искра. Искровой атомизатор устроен так же, как и дуговой и предназначен в первую очередь для анализа твёрдых образцов на качественном уровне.

Индуктивно связанная плазма – современный атомизатор, обладающий необходимыми аналитическими возможностями и метрологическими характеристиками. Атомизатор с индуктивно связанной плазмой представляет собой горелку с аргоновой плазмой, которая инициируется искровым зарядом и стабилизируется высокочастотной индукционной катушкой. Температура аргоновой плазмы изменяется по высоте горелки и составляет 6000 – 10000 °С. При столь высоких температурах возбуждается большинство элементов. Чувствительность метода составляет 10^{-8} - 10^{-2} масс. % в зависимости от элемента. Воспроизводимость характеристик аргоновой горелки высока, что позволяет в широком концентрационном диапазоне проводить количественный анализ с воспроизводимостью S_r : 0,01 ÷ 0,05.

Методы атомно-эмиссионной спектроскопии предназначены для обнаружения и количественного определения элементов. Качественный анализ проводится по положению линий в спектре. Для количественного анализа достоверной мерой концентрации определяемого элемента является интенсивность линии.

Прибор. Основные составляющие атомно-эмиссионного спектрометра:

- система ввода образца и система распыления;

- атомизатор (пламенная горелка в пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии; высокочастотный генератор и плазменная горелка в атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой);
- дисперсионное устройство, состоящее из дифракционных решеток, призм, фильтров или интерферометров;
- детектор, преобразующий энергию излучения в электрическую;
- устройство сбора данных.

Эксплуатацию прибора осуществляют в строгом соответствии с инструкциями производителя. Следует проверять надлежащее функционирование атомно-эмиссионного спектрометра. Для проверки выполняют соответствующие испытания, включающие, как правило, проверку эффективности и стабильности распылителя; измерение разрешения оптической системы путем измерения ширины пика на уровне половины его высоты; расчет пределов обнаружения элементов в выбранном диапазоне длин волн.

Методика. Пробоподготовка зависит от типа атомизатора. В случае пламенной спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой приготовление проб заключается в растворении испытуемого образца и обеспечении концентрации испытуемого раствора, соответствующей рабочему диапазону прибора. В качестве растворителя рекомендуется использовать воду. Используемая вода должна быть деионизованной на ионнообменных смолах и соответствовать требованиям, предъявляемым к воде очищенной. Некоторые системы ввода проб допускают использование высоких концентраций кислот при подтверждении отсутствия влияния растворителя на стабильность пламени, в определённых случаях могут использоваться органические растворители. При применении органических растворителей следует учитывать необходимость введения кислорода для предупреждения образования органических слоев. Для устранения эффектов матрицы готовят контрольный раствор и добавляют, в случае необходимости, в

испытуемый раствор химический модификатор или ионизационный буфер. При проведении количественных измерений готовят растворы сравнения – стандартные растворы определяемого элемента известной концентрации. Если в фармакопейной статье не указано иное, все реагенты, используемые при приготовлении испытуемого раствора, прибавляют к стандартным растворам определяемого элемента и контрольному раствору в таких же концентрациях. Испытуемый, контрольный и стандартные растворы готовят, как указано в фармакопейной статье. Для приготовления растворов рекомендуется использовать пластиковую лабораторную посуду. При использовании техники ввода твердых проб условия проведения анализа должны быть указаны в фармакопейной статье.

Атомно-эмиссионный спектрометр выводят на рабочий режим в соответствии с инструкцией производителя и устанавливают рабочие параметры эксплуатации прибора, указанные в фармакопейной статье (скорость подачи образца в атолизатор, длину волны, положение обзора эмиссии – радиальное или аксиальное, время интегрирования – время для измерения интенсивности эмиссии на каждой длине волны; число повторов измерения эмиссии и т.д.). В атолизатор вводят контрольный раствор и устанавливают регистрирующее устройство на нулевое значение. Контрольный, испытуемый и стандартные растворы вводят в прибор в одинаковом количестве повторов. При количественных измерениях число повторов должно быть не менее 5. Относительное стандартное отклонение величин полученных откликов не должно превышать 1,0%. После каждого измерения прибор промывают и проверяют, чтобы показание прибора возвращалось к первоначальному значению, полученному при измерении контрольного раствора. Измерение содержания определяемого элемента проводят путем сравнения эмиссии испытуемого раствора с эмиссией стандартных растворов известной концентрации с использованием метода калибровочной кривой или метода стандартных добавок.

Метод калибровочной кривой. Готовят не менее трех стандартных растворов определяемого элемента так, чтобы диапазон концентраций этих растворов включал ожидаемое значение концентраций определяемого элемента в испытуемом растворе. Вводят стандартные растворы определяемого элемента и строят калибровочную кривую зависимости средних значений эмиссий стандартных растворов от концентрации определяемого элемента. Калибровочную кривую рассчитывают методом регрессии наименьших квадратов по всем измеренным данным калибровочного испытания. По графику определяют концентрацию определяемого элемента в испытуемом растворе.

Метод стандартных добавок. Равные объемы испытуемого раствора помещают не менее, чем в три мерные колбы одинаковой вместимости. Во все колбы, кроме одной, прибавляют пропорционально увеличивающиеся объемы стандартного раствора с известной концентрацией определяемого элемента (стандартные добавки), доводят содержимое каждой колбы используемым растворителем до метки, перемешивают. Значение эмиссии растворов со стандартными добавками (растворов сравнения) должно находиться в линейной области калибровочной кривой. Методом наименьших квадратов рассчитывают параметры линейного уравнения зависимости среднего значения результата измерения эмиссии от концентрации раствора и вычисляют концентрацию определяемого элемента в испытуемом растворе. Расчет концентрации может быть произведен графическим методом. Для этого строят график зависимости среднего результата измерения эмиссии от добавленного количества определяемого элемента. Экстраполируют линию, соединяющую эти точки на графике, до пересечения с осью абсцисс. Расстояние от начала координат до полученной точки пересечения дает концентрацию определяемого элемента в испытуемом растворе.