

где M_1 и M_2 — ат. массы элементов n_1 и n_2 ; Z_1 и Z_2 — статистич. суммы по состояниям этих элементов, $M_{\text{мол}}$ — мол. масса атомизирующей молекулы, Z_3 — статистич. сумма по её состояниям, \mathcal{E} — энергия диссоциации молекулы. Такого типа расчёты позволяют найти концентрацию атомов определяемого элемента n_a в ур-нии (2) и определить её связь с интенсивностью аналитич. линии. Необходимость учитывать взаимодействия определяемого элемента с окружающей средой, др. компонентами анализируемого вещества, ионизацию атомов определяемого элемента и др. эффекты значительно усложняет картину испарения и атомизации исследуемого вещества. С целью облегчения С. а. создаются спец. программы расчёта на ЭВМ достаточно сложных реакций в газовой и конденсированных фазах при заданных темп-ре и давлении.

В источниках излучения чаще всего не соблюдается термодинамич. равновесие, поэтому эти расчёты могут использоваться лишь при выборе оптим. условий анализа. В АЭСА применяют эмпирич. метод, заключающийся в эксперим. построении аналитич. ф-ции $I_x/I_{\text{ст}} = f(c)$ с помощью серии стандартных образцов анализируемого материала с заранее точно известными содержаниями определяемого элемента. Такие образцы либо изготавливают специально, либо заранее в неск. образцах устанавливают концентрацию этого элемента точными методами. Измеряя затем аналитич. сигнал $I_x/I_{\text{ст}}$, находят содержание определяемого элемента в пробе.

Структура и физ.-хим. свойства анализируемого и стандартного объектов могут оказаться неадекватными (различны, напр., условия парообразования степени атомизации, условий возбуждения). Эти различия приходится учитывать при С. а. В таких случаях используют метод факторного статистич. планирования эксперимента. В результате экспериментов получают т. н. ур-ния регрессии, учитывающие влияние на интенсивность аналитич. линий концентраций всех элементов, составляющих пробу, и устанавливают концентрацию анализируемого элемента с помощью этих ур-ний. Совр. многоканальные квантометры позволяют одновременно измерять интенсивность большого числа спектральных линий. На основе этих эксперим. данных с помощью ЭВМ можно решать довольно сложные случаи анализа, однако за счёт измерения неск. линий случайная погрешность определения С. возрастает.

Атомно-абсорбционный анализ (ААА) основан на зависимости аналитич. сигнала (абсорбционности) $A = \log I_0/I$ (где I_0 , I — интенсивности падающего и прошедшего сквозь образец света) от концентрации (Бугера — Ламберта — Бера закон):

$$A = \text{exр}(-k_{\nu}ln),$$

где k_{ν} — коэф. поглощения на частоте ν , l — эфф. длина светового пути в области поглощения, n — концентрация атомов анализируемого элемента в парах.

Схема установки ААА включает: независимый источник излучения света с частотой ν , равной частоте аналитич. линии определяемого элемента; атомизатор, преобразующий пробу в атомарный пар; спектрофотометр. Свет, прошедший сквозь атомный пар, системой линз направляется на входную щель спектрофотометра, интенсивность аналитич. спектральной линии I_{ν} и I_0 на выходе регистрируется фотоэлектрич. методом. Поскольку естественная ширина спектральной линии постоянна, зависит только от времени жизни возбуждённого состояния и обычно пренебрежимо мала, разница контуров линии испускания и поглощения определяется в осн. доплеровским $\Delta\nu_D$ и лоренцевским $\Delta\nu_L$ уширениями:

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{2 \ln(2RT)/A},$$

$$\Delta\nu_L = K\sigma^2 p \sqrt{\frac{2}{\pi RT} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)}$$

(здесь p — давление, c — скорость света, m — атомная, M — молекулярная массы, σ^2 — эфф. сечение столкновений, приводящих к уширению, K — константа). Т. о., ширины контуров линий поглощения и испускания могут быть различными в зависимости от давления, темп-ры и состава газовой фазы в источнике излучения и в поглощающей ячейке, что отразится на виде ф-ции $A = \varphi(c)$ и может привести к неоднозначности результатов С. а. До нек-рой степени это удаётся устранить достаточно сложными приёмами. В методе Уолпа применяют лампы с полым катодом (ЛПК), к-рые излучают спектральные линии значительно более узкие, чем линии поглощения атомов определяемых элементов в обычных поглощающих ячейках. В результате зависимость $A = \varphi(c)$ в довольно широких пределах значений A ($0 - 0,3$) оказывается простой линейной ф-цией.

В качестве атомизатора в ААА используют разл. пламена на основе смесей водород — кислород, ацетилен — воздух, ацетилен — закись азота и др. Анализу подвергают аэрозоль раствора пробы, вдуваемый в горящее пламя. Последовательно измеряют интенсивности I_x и I_0 света, прошедшего сквозь пламя во время подачи аэрозоля и без его подачи. В совр. приборах измерение I_x и I_0 автоматизировано. В нек-рых случаях процессы испарения и последующей атомизации пробы из-за низкой темп-ры пламени ($T \sim 3000$ К) в газовой фазе происходят не полностью. Процессы испарения частиц аэрозоля и степень атомизации в пламени сильно зависят также от состава пламени (соотношения горючего и окислителя), а также от состава раствора аэрозоля. Хорошую воспроизводимость аналитич. сигнала в лучших случаях S_r составляет $0,01 - 0,02$ удаётся получить, применяя в качестве источников ЛПК, излучение к-рого обладает высокой стабильностью, и осуществляя процессы испарения и атомизации в пламени.

В ААА (как и в АЭСА) эмпирически строят зависимость $A = \varphi(c)$ с помощью образцов, содержащих точно известные кол-ва определяемого элемента. Если общий состав этих образцов идентичен анализируемому, то систематич. погрешность может практически отсутствовать. В противном случае из-за указанных влияний на стадии испарения аэрозоля и атомизации возможны большие ошибки анализа. Существ. роль при этом играют и дисперсность аэрозоля и качество распыляющего устройства.

ААА с пламенной атомизацией широко применяется в промышленности, медицине, экологии и др. Наиб. успешно производится определение щелочных, щелочно-земельных металлов, серебра, меди, железа, марганца.

Существуют разл. методы с непламенной атомизацией (напр., с использованием дугового, искрового, в т. ч. СВЧ-, разрядов). Однако наиб. распространение получил метод с электротермич. атомизацией проб (ЭТА). В этом методе атомизатор представляет собой трубчатую графитовую печь сопротивления, нагреваемую в атмосфере аргона электрич. током. Раствор пробы вводится сквозь отверстие на внутр. стенку печи или графитовую пластинку внутри печи, где проба высушивается, проходит термообработку, и затем пары поступают в раскалённую полость печи. При такой обработке пробы атомизация происходит полностью.

Свет от ЛПК направляется вдоль оси графитовой трубки, проходит сквозь атомные пары и попадает на входную щель спектрофотометра. Интенсивности I_x и I_0 регистрируются фотоэлектрич. приёмником. Благодаря быстрому разогреву печи на стадии атомизации, импульсному поступлению паров в зону поглощения света и малому объёму этой области мгновенная концентрация атомов значительно выше, чем при пламенной атомизации. Если при этом используется малоинерционная регистрация поглощения, то пределы обнаружения элементов резко (на 4—5 порядков) улучшаются. Поэтому метод ААА с электротермич. атомизацией особенно хорошо применять при определении