

УДК 543.42:621.375.826

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАЗЕРНАЯ ИОНИЗАЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ. ВЫБОР АНАЛИТИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Горбатенко, Р.Д. Воронина, Е.И. Ревина

(кафедра лазерной химии, e-mail: gorby@laser.chem.msu.ru)

На основании таких энергетических характеристик монооксидов редкоземельных элементов, как потенциал ионизации и энергия диссоциации, проведена классификация этих молекул. Молекулы первого типа имеют потенциал ионизации меньший, чем энергия диссоциации. Показано, что при лазерном возбуждении таких молекул эффективность ионизации превышает эффективность диссоциации. Для молекул второго типа, имеющих потенциал ионизации больший, чем энергия диссоциации, в зависимости от абсолютных значений последней в спектре наблюдаются атомные линии. Показано, что для элементов, образующих в пламени молекулы первого типа, оптимальной аналитической формой являются молекулы монооксидов. В случае образования молекул второго типа предпочтительным является использование атомов.

Метод лазерной атомно-ионизационной (АИ) спектроскопии, основанный на лазерном возбуждении и ионизации атомов в пламенах, успешно применяют для сверхвысокочувствительного определения элементов [1]. Степень атомизации элемента зависит от его природы, температуры и состава пламени, а также ряда других факторов. Степень атомизации некоторых элементов в низкотемпературных пламенах крайне мала. Лазерный АИ-метод спектроскопии не позволяет определять эти элементы с приемлемыми пределами обнаружения. Применение пламен с более высокой температурой, например ацетилен-оксид азота(I), позволяет увеличить степень атомизации. Однако пределы обнаружения вышеупомянутых элементов и в этом случае превышают уровень мкг/мл. Нами был разработан метод определения элементов в виде молекул в пламенах – лазерная молекулярно-ионизационная (МИ) спектроскопия, использующая вместо атомов молекулы, в состав которых входят определяемые элементы. Это позволило достичь более низких пределов обнаружения, чем при ионизации атомов даже в высокотемпературных пламенах [2].

Следует отметить, что предложенный подход оказался успешным не для всех изученных элементов. Данная работа посвящена оценке границ применимости МИ- и АИ-методов при введении пробы в низкотемпературное пламя.

Обсуждение

Для некоторых элементов, например Li и Eu, не удается зарегистрировать ионизационный спектр мо-

лекул монооксидов в пламени [3]. Для бария предел обнаружения, полученный с использованием ионизации атома, на два порядка ниже, чем в случае молекулы BaO. При анализе полученных результатов было установлено, что монооксиды всех этих элементов имеют потенциал ионизации (ПИ) больший, чем энергия диссоциации (ЭД). На рис. 1 представлены ПИ и ЭД монооксидов всех изученных элементов и некоторых других редкоземельных элементов [4–6]. Видно, что для части из них значения ЭД больше, чем значения ПИ. Такие молекулы далее будем называть монооксидами первого типа. Другие элементы образуют монооксиды второго типа, у которых значения ПИ превышают значения ЭД. Следует отметить, что для некоторых элементов (Sm, Dy, Ho, Er) обе эти величины близки. Прямая 1 на рис. 1 служит нижней границей диапазона значений ЭД монооксидов, в котором не наблюдалось сколько-нибудь существенной диссоциации этих молекул в пламенах. Можно предположить [7], что в случае монооксидов первого типа при их лазерном возбуждении ионизация будет преобладать над диссоциацией и, наоборот, для монооксидов второго типа относительная эффективность диссоциации будет выше. Во втором случае при возбуждении молекулы лазерным излучением она будет диссоциировать и молекулярно-ионизационный спектр наблюдаться не будет. Для подтверждения этой гипотезы рассмотрим зависимость предела обнаружения элементов АИ методом от ЭД молекул их монооксидов (рис. 2). В целом очевидна тенденция к росту предела обнаружения с увеличением ЭД. Для сравне-

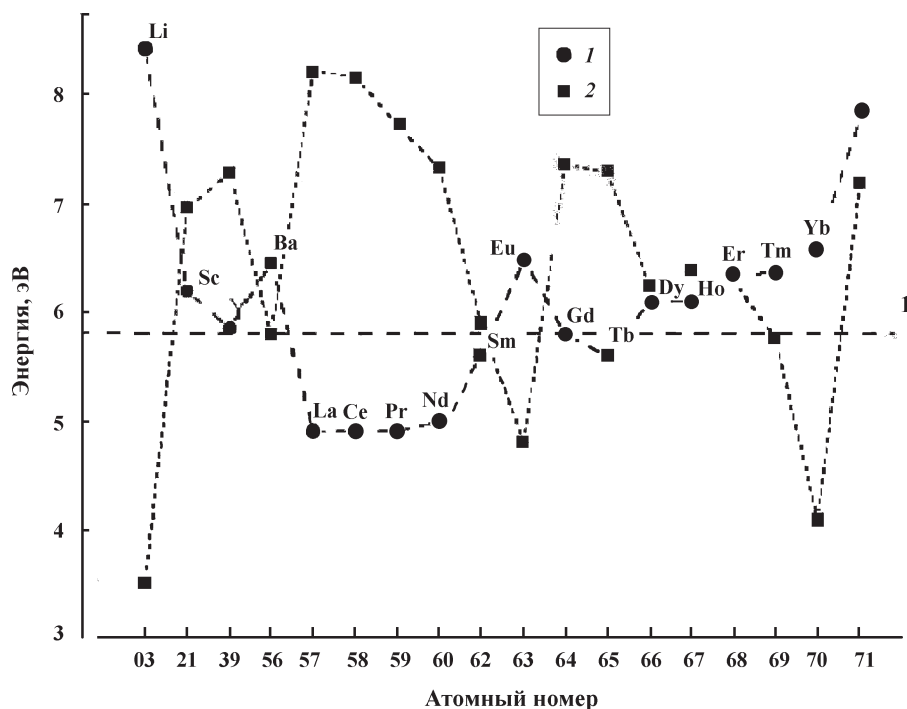


Рис. 1. Потенциалы ионизации (1) и энергии диссоциации (2) монооксидов редкоземельных элементов, бария и лития (см. пояснения в тексте)

ния были выбраны результаты, полученные с помощью одноступенчатого возбуждения [8, 9]. Применение двухступенчатых схем позволяет значительно снизить предел обнаружения в АИ-методе, но его использовали не для всех рассматриваемых элементов [8]. Все элементы, приведенные на рис. 2, за исключением Sc, относятся к образующим монооксиды второго типа.

На рис. 3 представлены пределы обнаружения рассматриваемых элементов АИ- и МИ-методами. Для монооксидов скандия и бария разница между значениями ПИ и ЭД не столь велика, как для других элементов на рис. 2, поэтому их можно определять обоими методами, причем для бария (первый тип) предпочтительнее оказывается АИ-метод, а для скандия (второй тип) – МИ-метод. К сожалению, в настоящее время не все элементы были изучены в равной мере. Известно, что в низкотемпературном пламени не наблюдается атомных линий при лазерном возбуждении Y, La, Ce, Pr, Dy и Tb – все эти элементы образуют монооксиды первого типа [3, 10]. Отмечено также отсутствие молекулярно-ионизационных спектров в случае распыления в пламя растворов Li и Eu, которые образуют монооксиды второго типа.

Иттербий определяли в виде атомов [11], но не пытались зарегистрировать молекулярно-ионизационный спектр, по крайней мере прямые указания на это отсутствуют. Ряд элементов не определяли ни одним из лазерных ионизационных методов в пламени: это Nd и Gd (образуют монооксиды первого типа), Tm (образует монооксид второго типа) и образующие монооксиды промежуточного типа Sm, Ho, и Er. Исходя из вышесказанного следует определять Nd и Gd в виде молекул монооксидов, а Tm – в виде атомов. Что же касается Sm, Ho и Er, то достаточно большое значение ЭД, очевидно, не позволит определять их виде атомов, кроме, может быть, самария, монооксид которого имеет значение ЭД, близкое к значению ЭД BaO.

Чувствительность МИ-определения элементов зависит от эффективности ионизации молекул их монооксидов. Выше было показано, что чувствительность МИ-метода выше для элементов, образующих монооксиды первого типа. Внутри этого класса молекулы различаются между собой по пределам обнаружения МИ-методом. Известно, что при лазерном возбуждении наиболее эффективно ионизируются частицы с меньшим потенциалом ионизации [9]. Чем больше потенциал ионизации атома/молекулы, тем больше

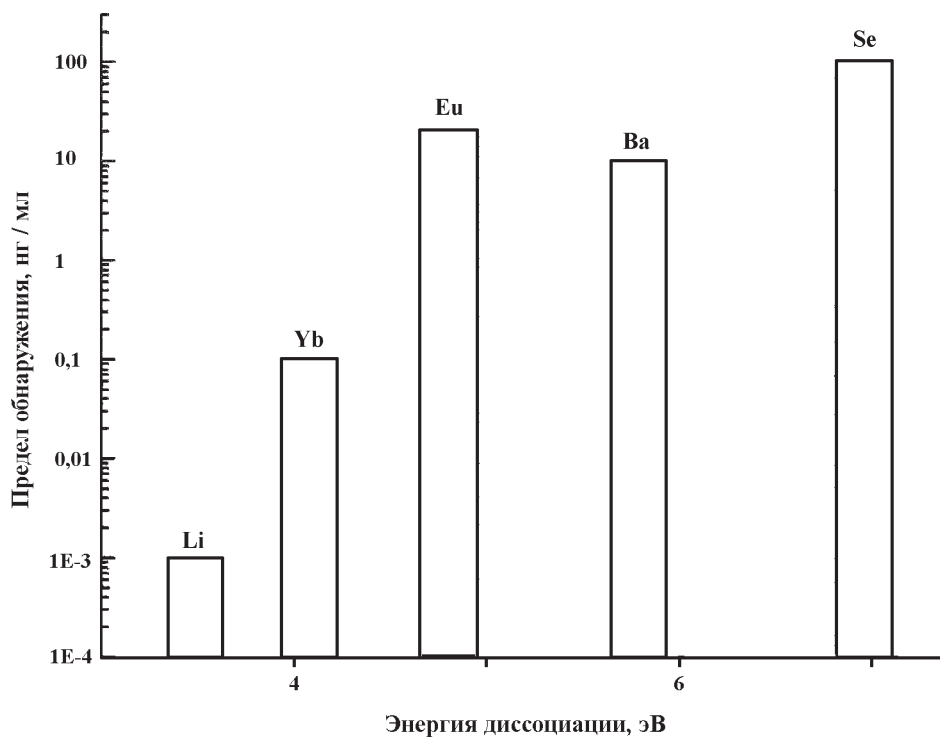


Рис. 2. Зависимость пределов обнаружения элементов АИ-методом от энергии диссоциации их монооксидов

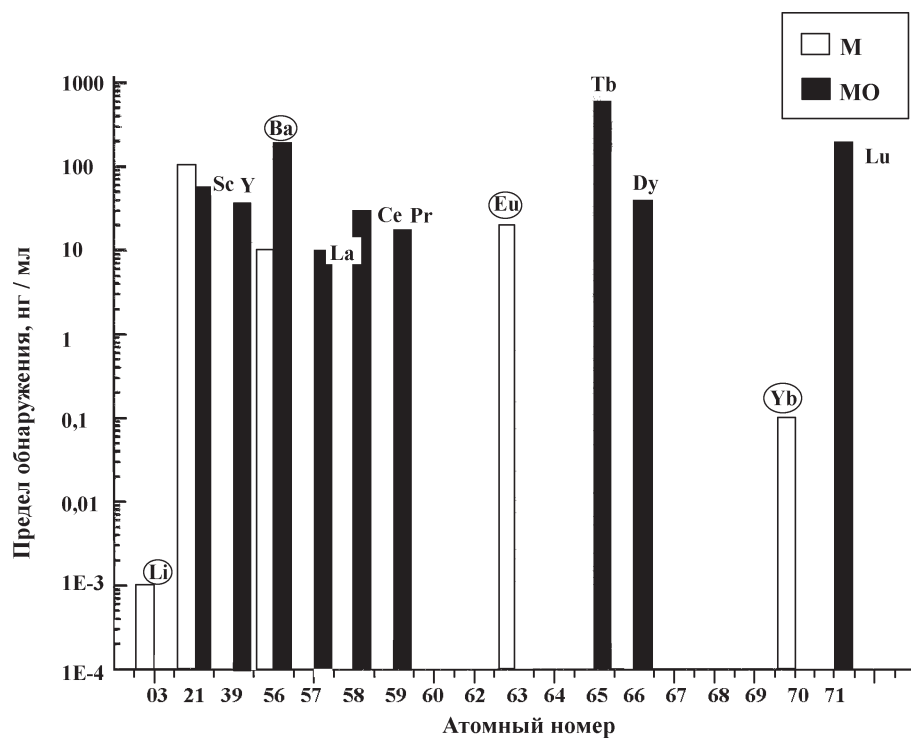


Рис. 3. Пределы обнаружения элементов в виде атомов (M) и монооксидов (MO). Кружками обведены символы элементов, образующих монооксиды второго типа

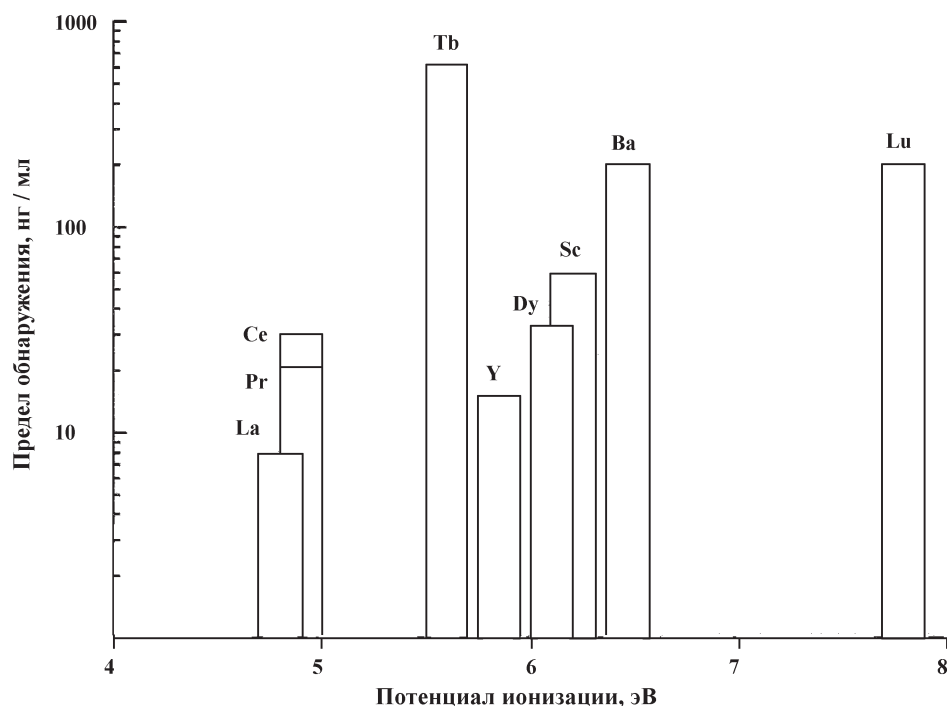


Рис. 4. Зависимость пределов обнаружения элементов МИ методом от потенциала ионизации их монооксидов

должна быть энергия возбуждения. На рис. 4 представлена зависимость пределов обнаружения элементов в виде монооксидов в лазерном МИ-методе от потенциала ионизации молекул. Эта зависимость имеет сложный характер, хотя некоторые тенденции в ее ходе существуют. Можно заключить, что с ростом потенциала ионизации чувствительность МИ-определения падает. Несколько странным выглядит на этом фоне высокое значение предела обнаружения Tb, однако разумных объяснений этому факту не находится. Исходя из приведенной зависимости можно попытаться оценить пределы обнаружения Nd и Gd. Молекула NdO по величинам ПИ и ЭД наиболее близка к молекуле PrO, а молекула GdO – к молекуле YO (см. рис. 1). Оценка показывает, что пределы обнаруже-

ния Nd и Gd в виде их монооксидов лазерным МИ-методом должны составлять примерно 20 и 40 нг/мл соответственно.

Таким образом, использование АИ-метода для определения элементов в низкотемпературном пламени предпочтительно, если энергия диссоциации соответствующего монооксида не превышает величину 5,6 эВ. При образовании более устойчивых монооксидов следует предпочесть определение в виде молекул МИ-методом. Чувствительность МИ-метода будет тем выше, чем ниже потенциал ионизации соответствующего монооксида. Для снижения пределов обнаружения в случае молекул с высоким потенциалом ионизации следует использовать возбуждение в состоянии с более высокой энергией.

Настоящая работа поддержана РФФИ (проект № 05-03-32695а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuzyakov Yu. Ya., Zorov N. B.* // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 1988. **20**. P. 221.
2. *Kuzyakov Yu. Ya., Zorov N. B., Gorbatenko A. A., Beketov V. I.* // AIP Conf. Proc. 1995. **329**. P. 535.
3. *Горбатенко А.А., Воронина Р.Д., Любомирова О.Р., Ревина Е.И.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. **43**. С. 326.
4. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* // Константы двухатомных молекул. М., 1984.
5. *Murad E., Hildenbrand D. L.* // J. Chem. Phys. 1980. **73**. P. 4005.
6. *Ackerman R. J., Rauh E. G., Thorn R. J.* // J. Chem. Phys. 1976. **65**. P. 1027.

7. Горбатенко А.А., Зоров Н.Б., Кузяков Ю.Я., Ревина Е.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1997. **38**. С. 257.
8. Butcher D.J. // Appl. Spectrosc. Rev. 2005. **40**. P. 147.
9. Turk G.C. // Laser-enhanced ionization spectrometry. N.Y., 1996.
10. Горбатенко А.А., Бекетов В.И., Воронина Р.Д., Журавлев Д.А., Любомирова О.Р., Филатова Д.Г., Ревина Е.И. // Журн. прикл. спектроск. 2006. **73**. С. 544.
11. Axner O., Magnusson J., Petersson J., Sjoestroem S. // Appl. Spectrosc. 1987. **41**. P. 19.

Поступила в редакцию 15.02.07

ANALYTICAL LASER IONIZATION SPECTROMETRY IN FLAMES. THE SELECTION OF ANALYTICAL FORM OF RARE-EARTH ELEMENTS DETERMINATION

A.A. Gorbatenko, R.D. Voronina, E.I. Revina

(Division of Laser Chemistry)

Based on the ionization potential and the dissociation energy of the rare-earth elements monoxides, these molecules were divided into two groups. For the molecules of the first type, the dissociation energy exceeds the ionization potential. Laser excitation of these molecules leads to their predominant ionization. The molecules of the second type have the ionization potential greater than the dissociation energy. Depending on the absolute values of the latter atomic lines can be observed in the ionization spectrum. Elements, which form the molecules of the first type in a flame, should be determined as monoxide molecules. In the case of formation of the second type molecules, the determination in atomic form will give better results.