

микроколичеств. Так, напр., кадмий, цинк, медь, серебро с помощью этого метода регистрируются в кол-вах $\sim 10^{-13}$ — 10^{-14} г; при массе пробы 0,001—0,005 г это составляет 10^{-8} — $10^{-9}\%$, что является рекордным для аналитич. методов. Кроме того, с помощью метода ААА возможен непосредственный (без растворения) анализ нек-рых веществ, однако при этом возникают трудности с градуировкой и несколько ухудшается воспроизводимость. Тем не менее метод нашёл применение при определении примесей кремния, железа, кальция и т. п. в веществах высокой чистоты, что важно, напр., при контроле качества материалов для полупроводниковой техники, оптоэлектроники и др.

В ААА с электротермич. атомизацией кроме графитовых трубчатых печей используют, напр., атомизаторы в виде вольфрамовой спирали. Они дают возможность обнаружить мн. элементы, содержание к-рых в растворе 10^{-14} — 10^{-15} г. Совр. установки для ААА позволяют производить анализ (с погрешностью не выше 0,05—0,1) в пробах, содержание определяемых элементов в к-рых $\sim 10^{-5}$ — $10^{-7}\%$.

Наиб. чувствительным С. а. является анализ с лазерным возбуждением спектра (для этого применяют перестраиваемые лазеры на красителях). Техника атомизации в этом случае мало отличается от используемой в ААА. Благодаря монокроматичности и высокой мощности излучения лазера возбуждается значительно большее число атомов определяемого элемента, чем при термич. возбуждении. Чувствительность обнаружения элементов при лазерном возбуждении чрезвычайно высока. Есть сведения, что удалось определять свинец в воде при содержаниях до $10^{-10}\%$ (1 пкг/мл).

Лит.: Зайдель А. Н., Основы спектрального анализа, М., 1965; Львов В. В., Атомно-абсорбционный спектральный анализ, М., 1966; Русанов А. К., Основы количественного спектрального анализа руд и минералов, 2 изд., М., 1978; Спектральный анализ чистых веществ, Л., 1971; Лазерная аналитическая спектроскопия, М., 1986.

Молекулярный спектральный анализ

С помощью молекулярного С. а. (МСА) осуществляют качественное (идентификация) и количественное определение индивидуальных веществ или вещества в смесях. Это могут быть известные молекулярное вещество, новые стабильные и нестабильные молекулы и частицы (ионы, радикалы и др.), разл. конформеры одних и тех же молекул. Методом МСА исследуют вещества в любых агрегатных состояниях, растворах, плазме, адсорбц. слое и т. д. в широком диапазоне темп-р (от близких к абс. нулю до сотен и тысяч градусов). Информативность метода определяется строгий индивидуальностью спектров молекул, а сочетание методов анализа по неск. видам спектров ещё более увеличивает надёжность определения состава анализируемой пробы. Установлены общие закономерности, связывающие спектры веществ с их строением.

Методы МСА основаны на сравнении измеренных молекулярных спектров исследуемого образца со стандартными спектрами индивидуальных веществ (или расчётными спектрами, когда спектры индивидуальных соединений неизвестны). Используют все виды молекулярных спектров, характеризующих взаимодействие вещества с эл.-магн. излучением (спектры поглощения, испускания, рассеяния, отражения, вращения плоскости поляризации, фотоэлектронной эмиссии). Измерения могут производиться в широком диапазоне длин волн — от 10^{-12} м (γ -излучение) до 10^3 м (радиоволны); диапазон частот 10^{18} — 10^8 Гц).

Молекулярный спектр является однозначной характеристикой молекулы, определяется её свойствами в целом, её структурой и свойствами входящих в неё атомов. В МСА используют электронные спектры (спектры поглощения в УФ- и видимой областях, спектры люминесценции), колебат. спектры (ИК-спектры поглощения и испускания, спектры комбинац. рассеяния), вращат. спектры (микроволновые), а также электронно-колебат. и колебательно-вращат. спектры и, кроме того, др.

виды спектров: рентгеновские (см. Рентгеноспектральный анализ), γ -спектры (см. Массбауэровская спектроскопия), фотоэлектронные спектры (см. Фотоэлектронная спектроскопия), спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР).

Для целей МСА могут служить и др. методы исследований: для оптически активных молекул — дисперсия вращения плоскости поляризации, поляриметрия и электронный и колебательный круговой дихроизм (в УФ-, видимой и ИК-областях, в спектрах КР). С появлением лазеров стали интенсивно развиваться методы С. а., основанные на нелинейных эффектах, возникающих при взаимодействии вещества с лазерным излучением большой мощности; к ним относятся когерентное рассеяние света, вынужденное комбинац. рассеяние света (в т. ч. гиперкомбинац. рассеяние света, инверсное, усиленное поверхностью) и др. виды комбинац. рассеяния света; см. также Нелинейная спектроскопия). Чувствительность МСА возросла как благодаря применению лазеров, так и за счёт использования новых методов регистрации спектров (многоканальные методы, в первую очередь фурье-спектроскопия, фотоакустич. спектроскопия) и применения низких температур (матричная изоляция, сверхзвуковые молекулярные пучки и др.). В нек-рых случаях МСА позволяет определять вещества в кол-вах до 10^{-12} г.

Качественный МСА позволяет по молекулярным спектрам идентифицировать индивидуальные вещества или устанавливать молекулярный состав исследуемого образца. Наб. специфичны спектры веществ, содержащих в определ. интервале частот исследуемого диапазона большое число спектрально разрешённых линий или полос (число полос во вращат. спектрах газообразных веществ в микроволновом диапазоне достигает $\sim 10^6$).

Для повышения информативности МСА в нек-рых случаях измерение спектров комбинируют с др. методами идентификации веществ, напр. сочетают ИК-спектрометр и газовый хроматограф, что позволяет получать спектры индивидуальных компонент сложной смеси веществ. В связи с развитием фурье-спектроскопии, резко повысившей чувствительность ИК-спектрометров поглощения, стало возможным измерять спектры отд. хроматографич. фракций при содержании исследуемого вещества $\sim 10^{-9}$ г. Сочетание ИК-спектрометров и спектрометров комбинац. рассеяния с микроскопом даёт возможность получать спектры микрообразцов размером ~ 1 мкм и исследовать распределение веществ на поверхности гетерогенных образцов.

Разновидностью МСА является структурно-групповой анализ, позволяющий определять в смеси не отдельные вещества, а классы веществ, имеющих общий спектральный признак, напр. органич. кислоты и кетоны. Метод основан на наличии в молекулярных спектрах т. н. *характеристических частот*. Наб. ярко это проявляется в колебат. спектрах. Напр., для всех нитрилов, содержащих группу $C\equiv N$, в спектре появляется полоса в области 2200 — 2300 cm^{-1} , для всех тиоспиртов с группой $S-N$ в спектре появляются полосы в области 2500 — 2600 cm^{-1} , в спектрах всех органич. кислот имеются принадлежащие группе $COOH$ полосы в области 1600 — 1750 cm^{-1} .

Метод структурно-группового анализа позволяет определить класс, к к-рому принадлежит вещество, и наличие тех или иных функциональных групп. Так, в промышленности применяется метод анализа нефтяных фракций на содержание непредельных углеводородов по спектрам комбинац. рассеяния света.

Качественный МСА производят путём сравнения получаемого спектра со стандартными спектрами. Создана библиотека, включающая десятки тысяч спектров. Анализ существенно ускоряется и упрощается при использовании ЭВМ, в память к-рой вводятся стандартные спектры. В ЭВМ сравнение может вестись как по