

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.С. АЛЕМАСОВА, А.Н. РОКУН, И.А. ШЕВЧУК
**АНАЛИТИЧЕСКАЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ**

Учебное пособие

Донецк – 2003

УДК 543.422

ББК Г 461.313

ISBN

Алемасова А.С., Рокурн А.Н., Шевчук И.А. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Учебное пособие. – Донецк, 2003. - 327 с.

Рецензенты: доктор химических наук, профессор А.Б. Бланк

доктор химических наук А.И. Самчук

В учебном пособии рассматриваются вопросы применения атомно-абсорбционной спектроскопии для исследования химического состава природных и промышленных объектов. Изложены вопросы госповерки спектрометров, методики и техники работы, обобщены данные о возможных помехах в пламени и непламенных атомизаторах, о способах снижения предела обнаружения и повышения точности результатов, в том числе – модифицирование поверхностей графитовых печей тугоплавкими карбидами, футеровка, химическая модификация, современные способы коррекции неселективного поглощения. Особое внимание уделено методическому обеспечению атомно-абсорбционного метода – приведены действующие государственные и международные стандарты по методам отбора, консервирования, вскрытия проб и атомно-абсорбционного определения элементов в воздухе, водах, почвах, породах и минералах, черных и цветных сплавах.

Пособие предназначено для студентов и аспирантов химических специальностей высших учебных заведений.

Печатается в соответствии с решением Ученого Совета Донецкого национального университета от 28.03.2003 (протокол № 2)

Содержание

Введение	5
Раздел 1. Атомно-абсорбционная спектроскопия и ее возможности при определении следов элементов.....	7
1.1. Принцип метода.....	11
1.2. Источники света.....	13
1.3. Атомизаторы.....	16
1.4. Оптические системы.....	48
1.5. Госповерка атомно-абсорбционных спектрометров	49
Вопросы для самостоятельной работы и задачи.....	51
Тестовые задания.	53
Раздел 2. Метрологические характеристики атомно-абсорбционного метода.....	56
Вопросы для самостоятельной работы и задачи.....	65
Раздел 3. Техника и методика работы на атомно-абсорбционных приборах.....	67
Раздел 4. Повышение точности пламенного атомно-абсорбционного анализа	76
Вопросы для самостоятельной работы и задачи.....	103
Раздел 5. Повышение точности электротермического атомно-абсорбционного метода	104
5.1. Особенности электротермического способа атомизации.....	104
5.2. Формирование аналитического сигнала в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии	105
5.3. Термодинамическое моделирование процессов атомизации в атомно-абсорбционной спектроскопии.....	111
5.4. Помехи в атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью.....	120
5.5. Электротермическое атомно-абсорбционное определение трудноатомизируемых элементов.....	126
5.6. Составление программ для графитовой печи.....	138
5.7. Модифицирование графитовых печей тугоплавкими карбидами.....	145
5.8. Химические модификаторы.	155
5.9. Органические реагенты и металлокомплексные соединения как модификаторы в электротермическом атомно-абсорбционном анализе.....	156
Индивидуальные творческие задания.....	191
Вопросы для самостоятельной работы.....	192
Раздел 6. Применение атомно-абсорбционной спектроскопии в аналитической химии различных объектов.....	194
6.1. Пищевые продукты.....	194
6.2. Горные породы, руды и минералы.....	217

6.3. Почвы.....	233
6.4. Металлы и сплавы.....	247
6.4.1. Цветные металлы и сплавы.....	247
6.4.2. Черные металлы и сплавы	271
6.4.3. Благородные металлы.....	285
6.5. Природные и сточные воды.....	291
6.6. Атмосферный воздух.....	314
Вопросы для самостоятельной работы и задачи.....	320
Рекомендуемая литература.....	324

Введение

Атомно-абсорбционная спектроскопия – динамично развивающийся метод определения микроколичеств веществ в сложных многокомпонентных системах и объектах. В ряду других инструментальных методов её отличает редкое сочетание низких пределов обнаружения, высокой селективности, хорошей воспроизводимости, минимального необходимого объема пробы. Развитие атомно-абсорбционной спектроскопии протекает по пути совершенствования парка приборов – создания новых атомизаторов, многоэлементных методов анализа, совершенствования методов коррекции неселективного поглощения, а также по пути разработки методологических подходов химического модифицирования высокотемпературных процессов атомизации, использования методов предварительного разделения и концентрирования, более совершенных способов пробоподготовки. Методология атомно-абсорбционного анализа сложных природных и промышленных объектов изложена в различных руководствах по анализу черных, цветных металлов, благородных элементов и их соединений, природных и сточных вод, руд, пород и минералов. Преподавание основ атомно-абсорбционной спектроскопии в общих и специальных курсах химических факультетов университетов требует унификации, структурирования и обобщения разрозненного опубликованного материала. Кроме того, требования подготовки высококвалифицированного аналитика требуют изложения ряда отсутствующих в руководствах вопросов: госповерка атомно-абсорбционных спектрометров, повышение точности результатов анализа в пламени и электротермических атомизаторах, высокотемпературные процессы атомизации элементов и способы их химического модифицирования, футеровка графитовых печей тугоплавкими карбидами, термодинамическое компьютерное моделирование процессов в зоне атомизации, информационные ресурсы Интернета в атомно-абсорбционной спектроскопии. Все эти и другие вопросы изложены в настоящем пособии, которое отражает читаемый на кафедре аналитической химии Донецкого национального университета спецкурс «Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия». Пособие включает обобщенные литературные сведения и собственный многолетний опыт практической работы авторов в области атомно-абсорбционной спектроскопии, а также опыт работы аккредитованной лаборатории, и содержит ссылки на действующие в настоящее время государственные и международные стандарты, нормативные документы и т.д. В пособии представлены методы предварительного вскрытия и подготовки проб пищевых продуктов, геологических материалов, почв, объектов окружающей среды и т.д. Особое внимание обращено на устранение специфичных для атомно-абсорбционного метода систематических и случайных помех, на технику работы, межэлементные и матричные влияния, как в пламени, так и в электротермических атомизаторах.

Значительное место в пособии занимают вопросы техники и методики работы с электротермическими атомизаторами, которые применяются при определении микроколичеств токсичных металлов в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, в клинических анализах и т.д. и требуют более высокой квалификации аналитика, и которым уделено недостаточное внимание в других пособиях и книгах.

В удобном для систематизации табличном виде представлены многочисленные данные по химическим модификаторам, способам устранения помех в пламени, спектрохимическим буферам и т.д. Пособие содержит обширный список рекомендуемой литературы.

В пособие включены также вопросы и задачи для самостоятельной работы студентов, тестовые и индивидуальные задания.

Авторы выражают надежду, что пособие будет полезным для студентов, аспирантов, научных сотрудников химических факультетов высших учебных заведений, а также для химиков-аналитиков, работающих в области атомно-абсорбционной спектроскопии.

Раздел 1. Атомно-абсорбционная спектроскопия и ее возможности при определении следов элементов.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии, развитие которого неразрывно связано с работами Н.С.Полуэктова, Б.В.Львова, Д.Цалева, У.Славина, В.Прайса, в настоящее время является основным, а часто и арбитражным методом при определении содержания металлов в объектах окружающей среды, продовольственном сырье и продуктах питания, черных и цветных металлах и сплавах, почвах и т. д. Атомно-абсорбционная спектроскопия включена в государственные, межгосударственные и международные стандарты, другие нормативные и руководящие документы.

В табл. 1.1 приведены некоторые данные, иллюстрирующие использование этого метода в аналитическом контроле.

Таблица 1.1 - Атомно-абсорбционная спектроскопия при определении следов элементов

Объект анализа	Определяемые элементы	Нормативный документ
Природные воды	Cd, Ni, Cu, Pb, Zn	Международный стандарт ИСО 8288
Поверхностные и сточные воды	Cu	Руководящий документ КНД 211.1.4.032-95
Природные и очищенные сточные воды	Pb, Zn, Ag, Cu, Cr, Co, Ni, Be, Mn	Руководящий документ РД 52.24.28-86
Морские воды	Cd, Cu, Pb, Co, Ni, Fe, Mn, Cr	Руководящий документ РД 52.10.243-92
Вода	Hg	Международный стандарт ИСО 5666
Атмосферный воздух, воздух рабочих мест	Pb	Международные стандарты ИСО 9855, ИСО 8518
Почвы, отвалы, донные отложения	Cd, Cu, Ni, Hg, Pb, Zn	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., 1992
Сырье и продукты пищевые	Cd, Cu, Zn, Fe, Pb	Межгосударственный стандарт ГОСТ 30178-96
Плоды, овощи и продукты их	Cd, Pb, Zn, Hg, Fe, Zn	Международные стандарты ИСО 6561, 6633,

переработки		6636/2, 6637, 9526
Цинковые сплавы	Al, Cu, Mg, Pb, Cd, Fe	Государственный стандарт Украины ДСТУ 2856.0-94-2856.8-94 (ГОСТ 25284.0-95-25284.8-95)
Свинец	Ag, Cu, Zn, Bi, As, Sn, Sb, Fe, Mg, Ca	Государственный стандарт ГОСТ 26880.1-86, ГОСТ 26880.2-86 (СТ СЭВ 5010-85-СТ СЭВ 5013-85)
Лом и отходы драгметаллов, катализаторы, пыли, шлаки,	Au, Ag, Ru, Rh, Pd	Государственный стандарт Украины ДСТУ 2897-94

Из данных табл. 1.1 следует, что метод атомно-абсорбционной спектроскопии широко представлен в международных, государственных и межгосударственных стандартах при определении микроколичеств металлов в природных и промышленных объектах. Это обусловлено высокой чувствительностью метода, его селективностью, хорошей воспроизводимостью, экономичностью. Использование сочетания различных вариантов техники атомно-абсорбционной спектрометрии (пламенный вариант, графитовая печь, генерация гидридов, метод холодного пара) делает этот метод наиболее подходящим для определения содержания большого числа элементов (около 70) в широком диапазоне концентраций. Конкуренцию методу атомно-абсорбционной спектроскопии составляет атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), позволяющая проводить многоэлементный анализ. В табл. 1.2 представлены сравнительные данные о пределе обнаружения элементов атомно-абсорбционным методом с пламенной (ПААС) и электротермической (ЭТААС) атомизацией, а также атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (АЭ-ИСП).

Таблица 1.2 - Пределы обнаружения атомно-абсорбционного метода и атомно-эмиссионного метода с индуктивно-связанной плазмой

Элемент	Предел обнаружения, мкг/л		
	ПААС	ЭТААС	АЭ-ИСП
Al	25	0,01	4
As	140	0,08	30
Au	6	0,01	4
Ag	1,2	0,001	3
Be	1	0,003	0,5

Bi	30	0,04	30
Cd	1	0,002	2
Ca	2	0,01	0,5
Cr	3	0,004	4
Co	4	0,008	3
Cu	1,8	0,005	2
Fe	5	0,01	2
Ga	50	0,01	20
Ge	50	0,1	50
In	30	0,02	30
Mg	0,3	0,0002	0,5
Mn	1,8	0,0005	1
Mo	25	0,03	5
Ni	5	0,05	5
Nb	2000	-	20
P	30000	20	50
Pd	20	0,05	40
Pb	9	0,007	30
Pt	50	0,2	30
Sb	40	0,08	30
Re	800	10	10
Se	80	0,05	30
Si	60	0,6	10
Sn	90	0,03	30
Ta	800	-	20
Ti	60	0,3	2
W	5000	-	30
Zn	1,2	0,001	2
Zr	2000	-	3

Видно, что по чувствительности определения большинства элементов метод АЭ-ИСП занимает промежуточное положение между методом пламенной и электротермической атомно-абсорбционной спектроскопией, но, благодаря высокой температуре плазмы (до 8000°C), имеет преимущества перед атомно-абсорбционным методом при определении таких тугоплавких металлов, как титан, цирконий, ниобий, тантал, редкоземельные элементы. В целом чувствительность электротермического атомно-абсорбционного метода по сравнению с АЭ-ИСП выше. В последние годы выпускают приборы, сочетающие спектрометры ИСП с масс-спектрометром. Приборы ИСП-масс-спектрометрии имеют высокую чувствительность и низкие пределы обнаружения, сравнимые с пределами обнаружения ЭТААС, а иногда и более низкие, например, предел обнаружения В, Ti, Sc, As, Hg – 0,001-0,01 мкг/л; Be, V, Mn, Fe, Co,

Ni, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi, Ir, Pt, Au, Nb, Hf – 0,0001-0,001 мкг/л;
Mg, Cr, Al, Cu, In, Te, Ta, La, Ce, Pr, Tb, Ho, Tm – менее 0,0001 мкг/л..

Метод перспективен для многоэлементного анализа следов металлов. Однако стоимость таких приборов и расходы по эксплуатации значительно превосходят аналогичные расходы при использовании атомно-абсорбционных спектрометров с графитовой печью, что обуславливает, в свою очередь, стоимость элемент-определения. Еще одним преимуществом ЭТААС является малый расход образца для анализа: определение обычно может быть выполнено с использованием 5 мкл (0,005 мл) образца, максимум - 100 мкл (0,1 мл). Пламенные методы обычно требуют 2-5 мл.

Современное состояние атомно-абсорбционного метода характеризуется высокой интенсивностью научных публикаций, большим числом монографий и специализированных периодических журналов. Информационные ресурсы Интернета в области атомно-абсорбционной спектроскопии представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3 – Основные журналы по атомной абсорбции

Журнал	Адрес	Вид информации в свободном доступе
Journal of Analytical Atomic Spectrometry	www.rsc.org/is/journals/current/jaas/jaaspub.htm	Содержание, рефераты
Analytica Chimica Acta	www.elsevier.nl/inca/publications/store/5/0/2/6/8/1/	Содержание, поиск статей по автору или ключевым словам
Spectrochimica Acta. Part B Atomic Spectroscopy	www.elsevier.nl/inca/publications/store/5/2/5/4/3/7/index.htm	Содержание, поиск по авторам, ключевым словам, рефераты на английском языке
Analytical Chemistry	http://pubs.acs.org/journals/ancham/index.html	Содержание, рефераты, информация о конференциях, симпозиумах
Analyst	www.rsc.org/is/journals/current/analyst/anlpub.htm	Содержание, полный текст некоторых статей
Talanta	www.elsevier.nl/inca/publications/store/5/2/5/4/3/8/	Содержание, поиск статей по автору или ключевым словам
Журнал аналитической химии	www.geochi.ru/~zhakh	Содержание, страница главного редактора, информация о семинарах по аналитической химии
Journal of Analytical Chemistry	www.maik.rssi.ru/journals/anchem.htm	Издание Журнала аналитической химии на английском языке

Кроме этих изданий оперативную информацию по атомно-абсорбционной спектроскопии публикуют Украинский химический журнал, Журнал прикладной спектроскопии (e-mail: jas@imaph.bas-net.by ; jas@dragon.bas-net.by) и другие издания по аналитической химии и прикладной спектроскопии.

1.1. Принцип метода

Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на поглощении электромагнитного излучения свободными атомами в невозбужденном состоянии. При определенной длине волны, соответствующей оптическому переходу атома из основного состояния на возбужденный уровень, поглощение излучения ведет к уменьшению заселённости основного уровня. Величина аналитического сигнала связана с концентрацией атомов в основном невозбужденном состоянии и, следовательно, с концентрацией элемента в анализируемом образце. Измеряя долю поглощенного электромагнитного излучения, можно количественно определить содержание соединений определяемого элемента (аналита).

Исходя из принципа метода, атомно-абсорбционный спектрометр должен состоять из источника первичного излучения, которое поглощается атомами, источника свободных атомов, связанного с системой ввода образца, оптической дисперсионной системы, детектора, электронных систем сбора, обработки данных (рис.1.1).

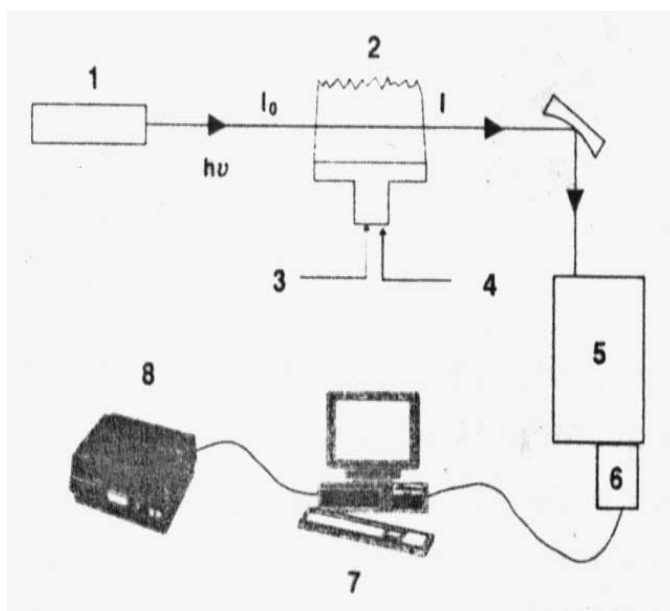


Рисунок 1.1 - Атомно-абсорбционный спектрометр

1 – источник первичного излучения; 2 - атомизатор; 3 – ввод пробы;
4 – ввод горючих газов; 5 – оптическая дисперсионная система;
6 – детектор; 7 – сбор и обработка данных; 8 – принтер.

Распределение атомов по различным энергетическим уровням описывается законом Больцмана, согласно которому заселенность уровней пропорционально величине $e^{-\frac{E}{kT}}$, где E – энергия возбуждения соответствующего уровня; T – температура (К); k – константа Больцмана. Из этого следует, что при увеличении температуры заселенность уровня очень быстро возрастает.

Даже при сравнительно высоких температурах в атомизаторе (2000 – 3000°С) большинство атомов остается в невозбужденном состоянии вследствие экспоненциальной заселенности возбужденных уровней. Поэтому в атомно-абсорбционной спектроскопии используются оптические переходы между основным и первыми возбужденными уровнями (резонансные уровни). Т.к. поглощение излучения пропорционально количеству именно невозбужденных атомов, атомно-абсорбционная спектроскопия – чрезвычайно эффективный метод. Абсорбционные спектры значительно проще эмиссионных, что связано со значительным снижением спектральных помех, обусловленных спектральным наложением линий. Атомы, возбужденные вследствие абсорбции электромагнитного излучения, будут переизлучать эмиссионные линии не только той же самой длины волны, что и поглощенное излучение, но также и другие длины волн. Излучение, испускаемое атомами после фотонного возбуждения, называется атомной флуоресценцией. Процесс флуоресценции – это, по сути, комбинация процессов абсорбции и эмиссии. Спектры флуоресценции обычно очень просты, интенсивность флуоресцентных линий элементов выше, чем соответствующих эмиссионных линий. При использовании интенсивного первичного источника излучения (например, лазера) атомно-флуоресцентная спектроскопия является одним из самых чувствительных аналитических методов. Однако в настоящее время лазерная атомно-флуоресцентная спектроскопия не получила широкого распространения, что связано с трудностями использования лазера в УФ области.

Количественный атомно-абсорбционный метод основан на основном законе светопоглощения, который связывает абсорбционность (оптическую плотность) атомного пара A с концентрацией определяемого элемента:

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = klc, \quad (1.1)$$

где T – пропускание; I_0 и I – интенсивность падающего и прошедшего через атомизатор света; l – толщина поглощающего слоя; k – атомный коэффициент поглощения, пропорциональный вероятности оптического перехода.

Почти для всех элементов значение k находится в пределах 10^7 – 10^9 . Сравнение с фотометрическим методом, где максимальное значение

молярного коэффициента светопоглощения $\varepsilon \approx 10^5$, показывает, что чувствительность атомно-абсорбционного метода выше.

Уравнение (1.1) используется для градуировки атомно-абсорбционных приборов. Однако эта фундаментальная теоретическая зависимость может нарушаться. Основными причинами отклонения зависимости оптической плотности и концентрации от линейности служат аппаратные ограничения (недостаточная монохроматизация и влияние рассеянного света источника излучения, неоднородность атомного пара) и побочные физико-химические процессы.

1.2. Источники света

Наиболее распространенными источниками первичного излучения в атомной абсорбции являются лампы с полым катодом и высокочастотные безэлектродные лампы. Лампа с полым катодом состоит из полого (пустого внутри) катода, изготовленного либо из соединений определяемого элемента, либо из материала, содержащего этот элемент.

Иногда катод может включать соединения нескольких элементов (многоэлементные лампы). Если металл стабилен на воздухе, имеет достаточно высокую температуру плавления, то для изготовления катода используют чистый металл, например, алюминий. Если металл хрупок, как марганец или вольфрам, то для изготовления катода используют его пудру. В случае, когда металл окисляется кислородом воздуха или имеет относительно высокое давление паров, например, натрий или кадмий, то обычно используют оксиды или галогениды этого элемента.

Для легкоплавких и легколетучих металлов катод лампы изготавливают из графита или металла с высокой температурой плавления, большим коэффициентом катодного распыления и малолинейчатым спектром излучения (обычно это медь или серебро). Легкоплавкий или легколетучий металл вводится как примесь в виде микровключений в основной металл, что дает возможность поверхности катода длительное время сохранять постоянный элементный состав. В ряде случаев, например, для РЗЭ, соединения определяемого элемента включают в керамический катод. Катод и анод разделены стеклянным цилиндром. Между катодом и анодом проходит постоянный ток напряжением 400-600 В, сила тока в лампах колеблется в интервале 3-40 мА. При этих условиях в полости катода возникает разряд. Лампа наполнена инертным газом (аргоном или неоном) с давлением 130-400 Па (1-3 мм рт. ст.). Неон предпочтителен для элементов с высоким потенциалом ионизации. Аргон обычно используется, когда линии спектра неона оказываются слишком близко к резонансной линии определяемого элемента. Плазма тлеющего разряда в лампе имеет температуру около 800 К, поэтому термического возбуждения свечения

атомных паров не наблюдается. Вследствие приложенного между электродами напряжения благородный газ внутри лампы ионизируется. Положительно заряженные ионы газа с большой скоростью ударяют в катод, выбивают из него атомы определяемого элемента и, соударяясь с ними, возбуждают их до более высокого энергетического уровня. Менее чем через 10^{-7} секунд возбужденные атомы возвращаются в основное состояние, излучая узкие, интенсивные линии атомов и ионов элементов, образующих плазму (рис.1.2).

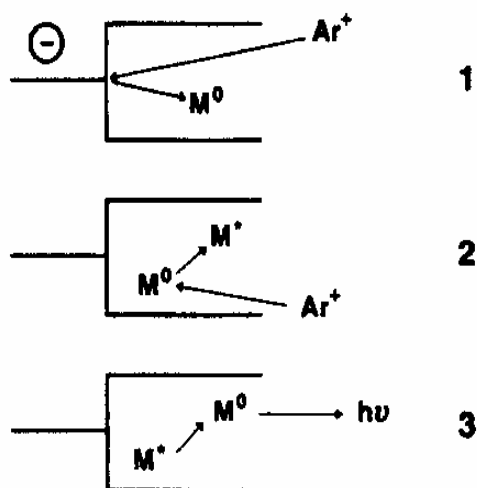


Рисунок 1.2 – Механизм действия лампы с полым катодом

- 1 - бомбардировка катода и катодное распыление;
- 2 - возбуждение атомов ионами заполняющего газа;
- 3 - излучение возбужденных атомов.

Лампы с полым катодом созданы приблизительно для 70 элементов. Наибольшая длина волны определяется линией Cs 852 нм, наименьшая – линией As 193,7 нм.

В целом все лампы с полым катодом имеют ряд общих недостатков: 1) сравнительно низкая интенсивность резонансного излучения; 2) спектр их излучения достаточно сложен, т.к. обычно кроме атомных линий имеются линии ионизированных атомов; 3) сравнительно короткий срок службы ламп для определяемых легколетучих и легкоплавких металлов.

При определении легколетучих и легкоплавких металлов и неметаллов (Pb, As, Ga, Sb, Bi, Se, Te, Na, K и др.) шире применяются безэлектродные лампы высокочастотного разряда. Баллон такой лампы изготавливают из кварца или специального стекла. Внутрь баллона вводятся соединения определяемого элемента в виде легколетучей соли (обычно иодида). Баллон заполняется инертным газом при давлении в 100-400 Па (несколько мм рт.столба). Для питания лампы применяют генераторы высокочастотного электромагнитного поля, работающие при частоте порядка 200 МГц. При включении поля в инертном газе возникает разряд, и под действием выделяющегося тепла металл

испаряется, его атомы возбуждаются, и возникает излучение, в спектре которого присутствуют преимущественно атомные линии. Интенсивность резонансных линий, излучаемых высокочастотными лампами, на 1 – 3 порядка выше, чем интенсивность линий, излучаемых лампами с полым катодом, однако стабильность излучения ниже.

В настоящее время созданы высокочастотные лампы почти для всех элементов, но наилучшей стабильностью и интенсивностью обладают лампы для летучих металлов. Безэлектродные газоразрядные лампы не заменяют, а удачно дополняют лампы с полым катодом в ряду спектральных источников. К недостаткам безэлектродных ламп можно отнести следующие: 1) необходимость иметь специальный блок питания – высокочастотный генератор; 2) стабильность работы ниже, чем у ламп с полым катодом; 3) время прогрева для достижения оптимальных параметров излучения порядка 30-40 минут, в то время как у ламп с полым катодом 10-15 минут.

Для того, чтобы отделить излучение лампы с полым катодом или безэлектродной лампы от излучения атомизатора (пламени или раскаленной трубки) излучение первичного источника модулируют путем подачи импульсного напряжения на лампу или путем установки механического прерывателя на пути светового пучка перед атомизатором (модулятор). Специальный усилитель настраивается на частоту модуляции и постоянная, не модулированная, составляющая электрического сигнала, обусловленная излучением самого атомизатора, не проходит в систему регистрации. В ряде случаев при работе с обогащенным светящимся пламенем частота флуктуаций излучения может совпасть с частотой модуляции первичного излучения. В этом случае световые помехи от пламени могут проходить через всю систему регистрации, не отделяясь синхронным детектором. Это влияет на величину полученного сигнала. Такие помехи можно обнаружить и устранить только путем изменения режима горения пламени.

Наряду с описанными источниками в атомно-абсорбционном методе используют диодные лазеры и непрерывные источники излучения. Непрерывный источник состоит из ксеноновой дуговой лампы высокого давления, излучающей непрерывный спектр. Такой источник позволяет гибко выбирать необходимую резонансную линию и чаще всего используется в многоэлементной атомно-абсорбционной спектроскопии. Диодные лазеры, вероятно, идеальные источники для атомно-абсорбционного метода, т.к. излучают очень интенсивные, узкие линии. Однако в настоящее время их диапазон ограничен длиной волны 620 нм, что препятствует их использованию.

Однако источник непрерывного спектра все же используется в атомно-абсорбционных спектрометрах для учета влияния нерезонансного (неселективного) поглощения. Это – дейтериевый корректор фона. Он представляет собой наполненный дейтерием D_2 баллон, в котором

расположены нагреваемый катод, металлический анод и ограничительная апертура между ними. При токе в несколько сот мА газ возбуждается настолько, что испускает интенсивное излучение непрерывного спектра в диапазоне длин волн от 190 нм до 400 нм. Именно в этой области расположены резонансные линии большинства исследуемых элементов и наиболее выражены эффекты неселективного поглощения. Для успешной коррекции фона необходимо выравнивание интенсивностей лампы с полым катодом и дейтериевой лампы, при этом важно, чтобы оба этих излучения проходили по одному и тому же оптическому пути.

1.3. Атомизаторы

Назначение атомизаторов – эффективно преобразовать анализируемый образец в атомный пар (совокупность свободных атомов в основном состоянии). Свободные атомы располагаются на пути светового луча между источником первичного излучения и дисперсионной системой таким образом, чтобы получить достаточно протяженный поглощающий слой. В настоящее время используют следующие основные способы атомизации:

1. пламенная;
2. электротермическая;
3. в холодных парах (для ртути).

Пламя. В пламенах различного типа атомизация достигается нагреванием пробы до 2000 – 3000 °С. В этом температурном интервале более 90 % атомов находятся в невозбужденном состоянии. В атомной спектроскопии используют пламена горючих газов в смеси с окислителями. В отличие от метода эмиссионной фотометрии пламени горелка имеет длину 5 – 10 см для увеличения длины поглощающего слоя. В этом случае получают ламинарное пламя. Устройство горелки и распылительной камеры предотвращает блокировку щели горелки солями при их высокой концентрации. Для определения элементов, не образующих тугоплавких оксидов (Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Sr, Mo, Cd, Cu и др.), чаще всего используют пламя ацетилен-воздух. Для тугоплавких, труднолетучих металлов, образующих при атомизации тугоплавкие оксиды и др. соединения (Al, Si, Ta, Ti, V, Zr, РЗЭ и др.), используют пламя ацетилен-закись азота. В ряде случаев используется низкотемпературное пламя пропан + бутан – воздух. Основные реакции в зоне горения и температура пламен, используемых в атомно-абсорбционном методе, приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4 – Характеристики пламен

Горючий газ	Окислитель	Реакции в зоне горения	Температура, °С
C ₃ H ₈ - C ₄ H ₁₀	O ₂ воздуха	$C_3H_8 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2$ $C_4H_{10} + 2O_2 \rightarrow 4CO + 5H_2$	1700

		$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + h\nu$ – хемилюминесцентная реакция, обуславливающая сине-фиолетовый цвет вторичной реакционной зоны пламени	
$\text{C}_2 \text{H}_2$	O_2 воздуха	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2$ $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + h\nu$	2300
$\text{C}_2 \text{H}_2$	N_2O	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2 + 2\text{N}_2$ $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	2950

Наряду с этими основными процессами в различных зонах пламени протекает множество физических и химических процессов, образуется большое количество новых соединений, молекул, радикалов. Так, после внесения раствора пробы в пламя в виде аэрозоля с помощью пневматического распылителя происходит испарение растворителя с образованием твердых частиц вещества, испарение твердых частиц с образованием атомного пара, диссоциация молекул на атомы и ассоциация различных атомов в молекулы, частичная ионизация атомов и рекомбинация ионов и т.д. В пламени присутствуют различные частицы (молекулы, ионы, радикалы), взаимодействующие со свободными атомами определяемого элемента. Так, в зоне внутреннего конуса преобладают радикалы и молекулы с восстановительным действием – C_2^\cdot , CN^\cdot , CO^\cdot , CH^\cdot , H_2^\cdot , NH^\cdot . Во вторичной реакционной зоне, обогащенной кислородом, преобладают радикалы с окислительным действием – CO^\cdot , O^\cdot , OH^\cdot , NO^\cdot , HCO^\cdot . Для достижения эффективной атомизации соотношение горючего газа и окислителя можно менять. Так, в восстановительном (светящемся) пламени определяют Sn, Mo. Оптимальным выбирают также высоту аналитической зоны над уровнем горелки. Атомизация в пламени протекает либо термически вследствие воздействия высокой температуры, либо по радикальному механизму вследствие взаимодействия со свободными радикалами. Если определяемый элемент образует термостойкие оксиды, гидроксиды или карбиды, степень атомизации резко уменьшается и, соответственно, уменьшается атомно-абсорбционный сигнал. Поэтому элементы, образующие термостойкие оксиды и гидроксиды (например, Al, Mo и пр.), следует определять в восстановительной зоне внутреннего конуса. Элементы, дающие в пламени карбиды (Si, V, W и пр.), почти всегда образуют и термостойкие оксиды. Соединения этих элементов лучше всего атомизируются в верхней половине внутреннего конуса, содержащей частицы с восстановительным действием. Такие элементы, как Cu, Ag, Zn, Mn, щелочные металлы, не образуют термостойких соединений в

пламени. В принципе, их можно было бы определять в любой зоне, но предпочтительной является вторичная реакционная зона, имеющая наилучшую стабильность и, следовательно, вносящая наименьшие шумы в атомно-абсорбционные измерения.

Как и в эмиссионной пламенной фотометрии, проба распыляется с помощью пневматического распылителя в камеру, смешивается с горючим газом и окислителем, и это гомогенная смесь подается в горелку. Скорость засасывания раствора пробы обычно составляет 3-5 мл/мин. Подача пробы проста и воспроизводима – погрешность составляет около 0,2 %. Основной недостаток таких распылительных систем – низкая эффективность: только 3-10 % пробы достигают пламени, а более 90 % не используется и уходит в дренаж. Таким образом, чувствительность пламенного атомно-абсорбционного анализа ограничена следующими факторами:

- низкой эффективностью распыления;
- кратким временем пребывания атомов в реакционной зоне (порядка миллисекунд);
- побочными реакциями, происходящими в пламени;
- разбавлением атомных паров расширяющимися газами пламени, которые могут также давать собственные полосы поглощения эмиссии (фоновые шумы).

Чувствительность определения некоторых элементов в пламени можно повысить, вводя пробу в пламя в газообразной форме. При таком способе введения пробы в пламя потери в распылительной камере исключаются, это позволяет повысить атомно-абсорбционный сигнал не менее, чем в 10 раз. Процесс атомизации протекает полнее, т.к. отсутствуют сравнительно медленные стадии десольватации и испарения. Т.к. сама исследуемая проба редко бывает газом, определяемый элемент обычно переводят в газ химическим способом. Примером являются гидридные системы, где определяемый элемент переводится в газообразный гидрид действием сильных восстановителей в кислой среде (чаще всего для этих целей используют тетрагидроборат натрия NaBH_4). Газообразные гидриды выдуваются инертным газом из реактора, смешиваются в камере с горючим газом (чаще всего с водородом), и полученная гомогенная смесь подается в пламя (рис 1.3).

Иногда вместо диффузного воздушно-аргоноводородного пламени с гидридной системой используют пламя закиси азота-ацетилен. Это пламя прозрачно в области от 190 нм, что особенно важно, т.к. резонансные линии основных элементов, определяемых с помощью гидридных систем, лежат в коротковолновой области спектра. Это элементы образующие легколетучие гидриды, такие, как мышьяк (193,7 нм), селен (196,0 нм), сурьма (217,6 нм), висмут (223,1 нм), теллур (214,3 нм), олово (224,6 нм).

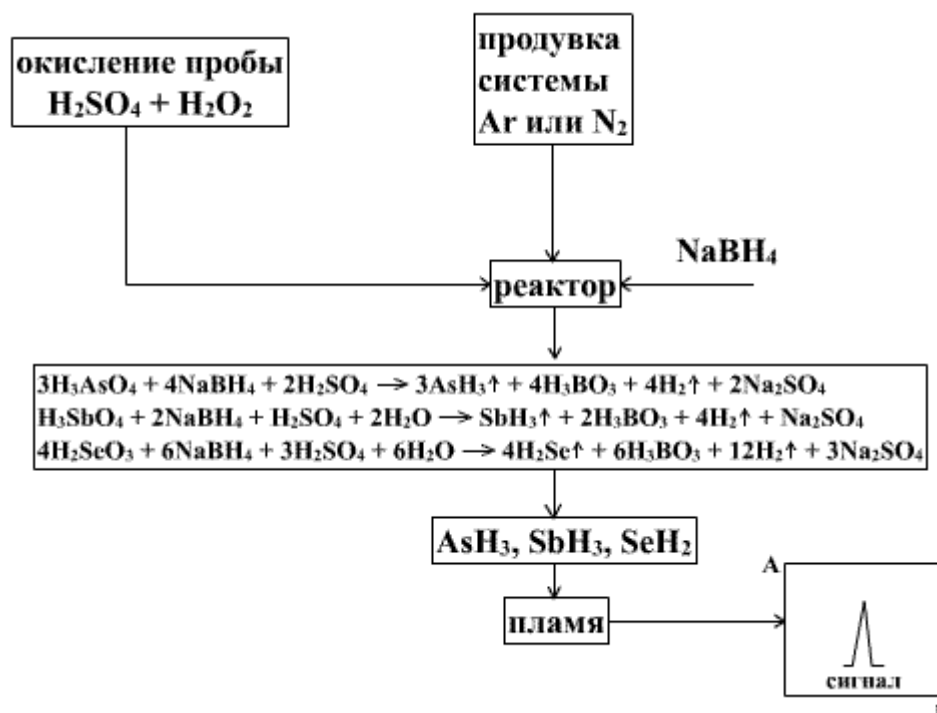


Рисунок 1.3- Схема гидридной системы

Предложены и другие устройства для перевода пробы в газообразное состояние. Так, чувствительность определения Si увеличивается на порядок, если он вводится в пламя в виде фторида SiF_4 . Бор также определяется с гораздо большей чувствительностью, если он вносится в пламя в виде фторида BF_3 или в виде триметилового эфира борной кислоты.

При введении в пламя газообразной пробы на выходе атомно-абсорбционного спектрометра возникает пик, который растет с ускорением реакции образования гидроида, после чего вновь падает по мере удаления из системы определяемого элемента и завершения реакции. Площадь под кривой сигнала пропорциональна содержанию определяемого элемента. Гидридные атомно-абсорбционные системы используются при определении Se в сточных водах (международный стандарт ИСО 9965), As в питьевой, поверхностных и грунтовых водах (ИСО 11969) и т.д.

Электротермическая атомизация, использующая атомизатор в виде графитовой трубчатой печи, значительно уменьшает физические и химические ограничения, связанные с процессом пламенной атомизации. В отличие от атомизации в пламени весь дозируемый в графитовый атомизатор объем раствора образца участвует в формировании аналитического сигнала, и, следовательно, потери фактически исключаются. В графитовой трубчатой печи испарение пробы происходит в квазизамкнутом объеме при ее нагревании электрическим током. Атомный пар определяемого элемента удерживается в полости графитовой печи в течение достаточно длительного интервала времени (до 5 с) в отличие от короткого времени их пребывания в

аналитической зоне пламени (10^{-4} с). Это выражается в значительном увеличении чувствительности определения (табл.1.2).

Другим важным преимуществом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии является малый расход образца для анализа (5-100 мкл). Пламенные методы обычно требуют 2-5 мл. Разумеется, атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией имеет и некоторые недостатки:

1) Электротермическая атомизация является аналитической техникой одного измерения-фиксированный объем образца анализируется однократно в отличие от пламенной атомизации, где образец распыляется продолжительное время, в течение которого может быть выполнено несколько измерений. Это приводит к ухудшению воспроизводимости.

2) Большая плотность атомных паров ведет к увеличению неселективного (неатомного) поглощения. Помехи в этом случае, как правило, значительнее, чем в пламени. Поэтому при анализе в графитовой печи, в отличие от большинства пламенных анализов, обязательно требуется коррекция фона.

3) Время анализа в несколько раз больше, чем в пламенном атомно-абсорбционном методе.

4) Продолжительность одного определения в 10-20 раз больше (1-4 мин), чем у пламенных методов. Электротермические методы имеют выше стоимость одного элемент-определения и требуют более высокой квалификации оператора.

Электротермические атомизаторы, используемые в коммерческих приборах, можно разделить на 2 типа – металлические и графитовые.

К металлическим атомизаторам относятся вольфрамовые спиральные атомизаторы и графитовые печи, футерованные фольгой различных металлов (тантал, лантан, цирконий и др.). В большинстве отечественных и зарубежных коммерческих приборах реализованы графитовые атомизаторы – печи. Конструкции высокотемпературных печей значительно различаются, однако все они генерируют свободные атомы аналита таким образом, чтобы могла быть измерена абсорбционность. Обычно это достигается тремя шагами:

1. Сушка – стадия, на которой удаляется растворитель из образца.
2. Пиролиз – стадия, на которой удаляются основные компоненты матрицы, а аналит переводится в предатомизационное соединение.
3. Атомизация – стадия, на которой образуются свободные атомы определяемого элемента.

Сигнал поглощения, получаемый на стадии атомизации, имеет форму резкого пика, высота (или площадь) которого связаны с количеством присутствующего определяемого элемента. При анализе многокомпонентных сложных проб количество стадий значительно

увеличивается. Принцип выбора температурно-временной программы нагрева графитовой печи иллюстрирует рис. 1.4.

Проба в виде раствора или взвеси, суспензии (так называемая slurry - техника) с помощью автосамплера (автомата пробоподачи) или дозатора помещается на стенку трубки или на платформу, расположенную внутри графитовой трубки с пиролитическим покрытием длиной 16-28 мм с внешним диаметром 6-7,6 мм (рис.1.5). Платформа, представляющая собой графитовое корытце, была предложена Б.В. Львовым. Графитовая трубка нагревается при прохождении через нее сильного тока (до 400 А) при низком напряжении. Инертный газ (обычно аргон или азот) протекает через графитовые втулки, удерживающие печку, и защищает внутреннюю и внешнюю поверхность трубки от быстрого окисления.

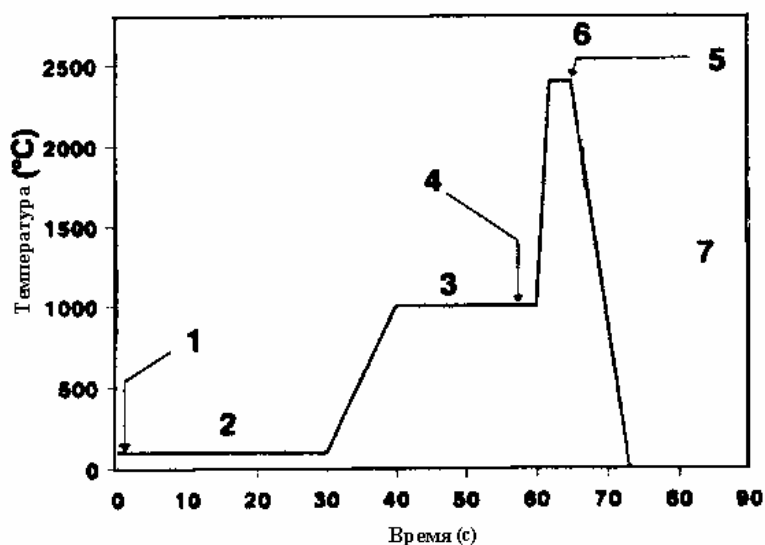


Рисунок 1.4 – Нагрев графитовой печи в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии

1 – включение потока аргона; 2 – стадия сушки; 3 – стадия озоления; 4 – отключение аргона; 5 – включение аргона; 6 – стадия атомизации; 7 – стадия охлаждения (кондиционирования печи).

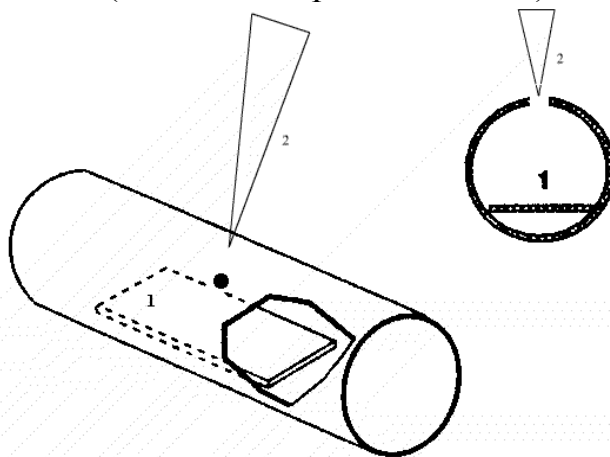


Рисунок 1.5 – Графитовая печь с платформой
1 – платформа; 2 – наконечник дозатора.

Скорость инертного газа во внутренней полости печи программируется. Пиролитическое покрытие, толщина которого около 30 мкм, уменьшает потери анализа вследствие диффузии в поры графита, предотвращает окисление и разрушение графита вследствие химической инертности, снижает вероятность образования карбидов, увеличивает срок службы печи и аналитическую чувствительность определения. Действие платформы заключается в том, чтобы задержать испарение образца до тех пор, пока графитовая трубка не нагреется до постоянной температуры, т.е. до изотермических условий.

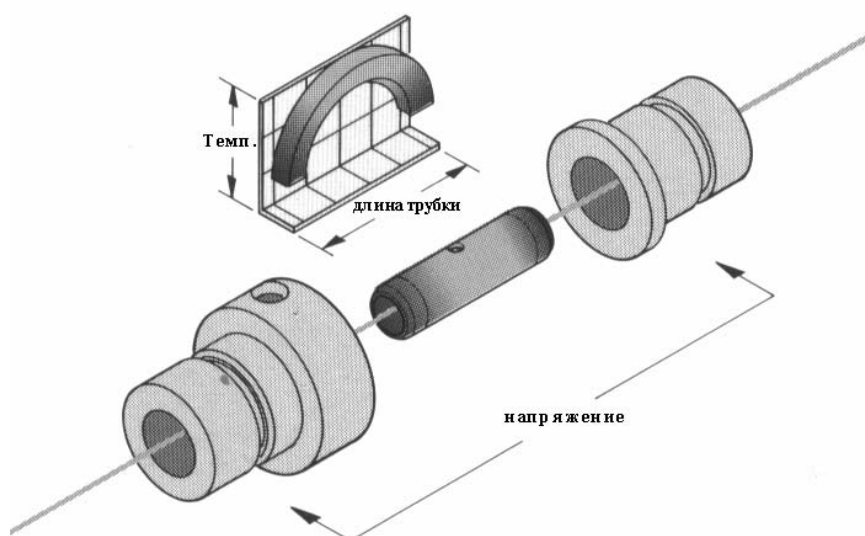
Подобные электротермические устройства HGA (heated graphite atomizer) используют не только в атомно-абсорбционном методе. Так, контролируемый компьютером электротермический атомизатор HGA-600MS полностью интегрируется с масс-спектрометром и позволяет менее чем за 1 мин. выполнить определение около 70 элементов пробы объемом 5 мкл. В графитовой печи анализируемая проба высыхает, подвергается пиролизу и испаряется. Пары транспортируются инертным газом в масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой, для чего дозировочное отверстие в графитовой печи перекрывается. Стадия пиролиза позволяет частично отогнать матрицу и минимизировать ее влияние на условия образования плазмы.

Современные атомно-абсорбционные спектрометры оснащаются графитовыми печами не с продольным (рис. 1.6, а), а поперечным (рис. 1.6, б) расположением графитовых трубок относительно втулок-держателей.

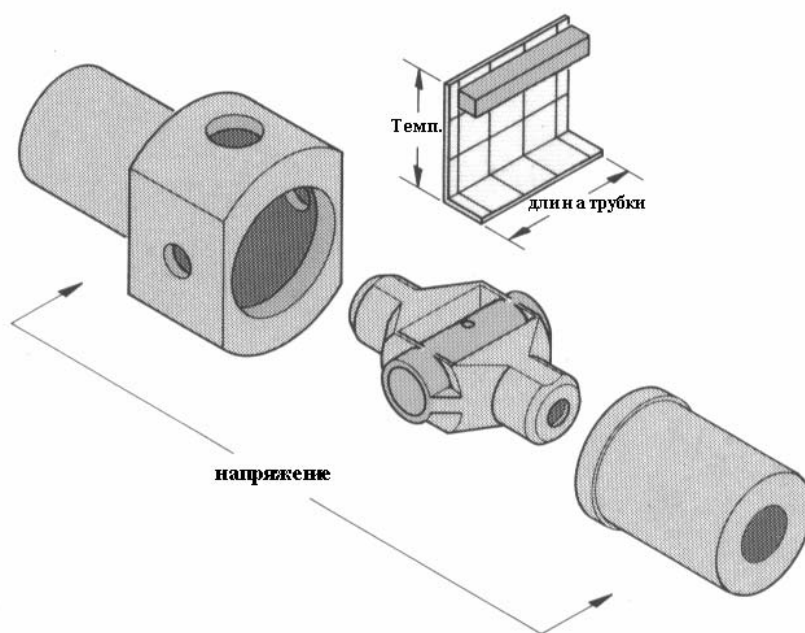
Графитовая трубка дополнительно оснащается графитовой платформой. Подобная конструкция атомизатора позволяет выполнить анализ в условиях температурно-стабилизированной печи с платформой Львова (stable temperature platform furnace - STPF) – в оптимальных условиях при атомно-абсорбционных измерениях концентрированных солевых растворов. В условиях STPF практически не отмечается матричных влияний на результаты измерений, оптимальны процессы образования свободных атомов, отсутствуют потери анализа и конденсация пробы на холодных концах графитовой трубки.

Это позволяет во многих случаях устранить химические влияния, имеющие место в продольных атомизаторах. Ниже мы подробно остановимся на STPF-концепции, реализация которой обязательно включает использование химических модификаторов.

Атомно-абсорбционное определение ртути методом «холодного пара». В 1963 году академиком Н.С. Полуэктовым с сотрудниками показано, что чувствительность пламенного атомно-абсорбционного определения ртути можно значительно повысить при добавлении к раствору хлорида олова как восстановителя.



а



б

Рисунок 1.6 – Сравнение температурных профилей продольно (а) и поперечно (б) расположенных графитовых печей

Ртуть, восстанавливаясь до атомарного состояния, полностью переходит в газовую фазу. В результате был разработан принципиально новый непламенный атомно-абсорбционный метод определения ртути, основанный на измерении поглощения света атомами ртути, выделенными из анализируемого раствора (после ее восстановления)

потоком воздуха или инертного газа. Этот метод получил название метода «холодного пара».

Многие фирменные спектрофотометры снабжены специальной аппаратурой, необходимой для работы по этому методу. Предел обнаружения ртути этим методом 0,1 нг. Верхняя граница определяемых содержаний данным методом зависит от растворимости элементной ртути и в воде составляет 5,85 мкг/мл. Определению ртути мешают ионы, препятствующие переводению ртути в газовую фазу (Se, Te, S, Ag, Au). Бензол, толуол и другие ароматические углеводороды в газообразном состоянии сильно поглощают в области 253,7 нм и должны отсутствовать.

Распространенность ртути в объектах окружающей среды, высокая токсичность ее соединений, способность к накоплению живыми организмами требуют постоянного аналитического контроля ее содержаний в природных и промышленных объектах. В табл. 1.5 представлены данные по содержанию ртути в некоторых объектах.

Таблица 1.5 – Предельно допустимые и нормативные концентрации ртути во внешней среде, в индикаторных средах и организме человека

№ п/п	Вид соединения ртути и место нахождения	Концентрация
1.	ПДК для металлической ртути в воде	0,005 мг/л
2.	ПДК для диэтилртути в воде	0,0001 мг/л
3.	ПДК для неорганической ртути в воздухе	0,05 мкг/л
4.	Лед Гренландии до 1900 г.	6 нг/кг
5.	Вода незагрязненных источников	до 200 нг/л
6.	Вода источников около залежей ртутных руд	до 80 мкг/л
7.	Вода в заливе Минамата в период массовых отравлений	до 600 нг/л
8.	Среднее содержание ртути в атмосфере	0,020 нг/л
9.	Пищевые продукты, кроме рыбы	до 60 мкг/л
10.	Рыба незагрязненных водоемов	до 200 мкг/кг, в крупных хищниках до 5000 мкг/кг
11.	Рыба в заливе Минамата	11 мг/кг
12.	Появление первых симптомов отравления метилртутью в Минамата и Ираке при содержании ртути:	
	а) в крови;	20-40 мкг/100мг
	б) в волосах.	50-60 мг/кг
13.	Необходим диспансерный учет при содержании ртути в моче	более 50 мкг/л

В настоящее время задача быстрого, селективного и высокочувствительного определения общего содержания ртути в

различных объектах решается чаще всего атомно-абсорбционным методом в варианте «холодного пара». Метод атомно-абсорбционной спектроскопии рекомендован как унифицированный при определении ртути в системе Европейского мониторинга. Разработаны ГОСТы и унифицированные методики для определения ртути в различных объектах (табл.1.6) этим методом.

Разработано много вариантов аппаратуры и методик, позволяющих определять общее содержание ртути или отдельных ее форм, отличающихся различной чувствительностью, точностью и другими метрологическими характеристиками. Но принципиальная схема всех методик определения ртути атомно-абсорбционным методом холодного пара заключается в следующем:

1. Отбор и консервирование проб для анализа.
2. Разложение исследуемых проб с целью устранения мешающего влияния основы и сопутствующих элементов.
3. Восстановление ртути до атомарного состояния и транспортировка ее паров в измерительную кювету атомно-абсорбционного спектрометра.
4. Измерение атомно-абсорбционного сигнала паров ртути при длине волны 253,7 нм.
5. Поглощение паров ртути сорбентом на выходе из измерительной кюветы с целью предотвращения попадания ее в окружающую среду.

Таблица 1.6 - Стандартные методики определения ртути методом «холодного пара»

Объект анализа	Диапазон определяемых содержаний	Нормативный документ
Атмосферный воздух	0,16-17 нг/л 2-70 нг/л	РД 52.04.186-89 Ртуть в атмосферном воздухе
Промышленные выбросы в атмосферный воздух	0,1-4 мкг/л	Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989.
Атмосферные осадки	0,05-10 мкг/л	РД 52.04.186-89. Ртуть в атмосферном воздухе
Питьевая вода	0,1-10 мкг/л	ISO 5666.ч. 2
Природные воды	0,1-10 мкг/л	ISO 5666.ч. 1

		0,08-10 мкг/л	РД 52.24.30-86. Методические указания по определению содержания ртути в природных водах
		0,1-10 мкг/л	Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды /Под ред. Ровинского Ф.Я. Л.:Гидрометеиздат, 1986.
Поверхностные и сточные воды		0,1-10 мкг/л	ISO 5666.ч.1, ч.3
			СЭВ. Унифицированные методы исследования качества вод.М.;1983, Т.2,ч.1.
Почвы разных типов		2,5-250 мкг/кг	Сан Пин 42-128-4433-87. Санитарные нормы допустимых концентраций химических соединений в почве. М., 1988.
Почвы сельхозугодий		2,5-250 мкг/кг	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продуктах растениеводства.М.,1992.
Пищевые продукты		$C_{\min} = 5$ мкг/кг	ГОСТ 26927-86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути.
			Методические указания по обнаружению и определению содержания общей ртути в пищевых продуктах методом беспламенной атомной абсорбции. М.,1990.
Поваренная соль		$C_{\min} = 1$ мкг/кг	Кодексный стандарт. Codex Standart for analyses food grade, 150-1985.

Некоторые методики включают дополнительную стадию концентрирования или сочетают отбор проб и концентрирование ртути

одновременно. Отдельные методики исключают стадию перевода ртути в двухвалентное состояние, в них осуществляется перевод ртути в атомарное состояние непосредственно из твердой пробы.

Рассмотрим одну из наиболее употребительных для определения ртути систем (рис.1.7).

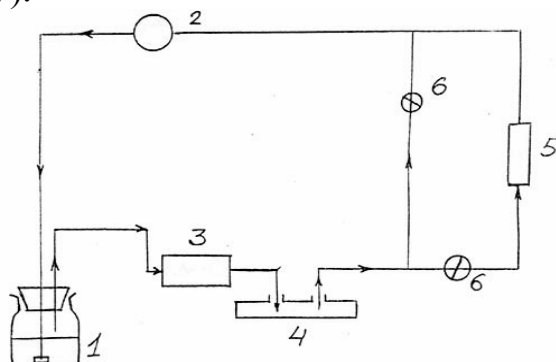


Рисунок 1.7 - Установка для определения ртути методом холодного пара с замкнутой системой коммуникаций

1 – реактор; 2 – насос; 3- фильтр; 4 – кювета; 5 – поглотитель; 6 – краны.

Анализируемую пробу предварительно переводят в раствор, в котором ртуть находится в двухвалентном состоянии. Раствор помещают в колбу-реактор(1), куда затем приливают раствор хлорида олова (II), восстанавливающего ртуть до металла:



Затем с помощью циркуляционного насоса(2) прокачивают находящуюся в системе газовую смесь, содержащую выделившиеся пары ртути, через кювету с кварцевыми окнами(4) , устанавливаемую на оптической оси конденсорной системы спектрофотометра вместо пламени или электротермического атомизатора. Для очистки потока газа от частиц аэрозолей служит фильтр(3). Так как система коммуникаций замкнутая, то в ней спустя несколько десятков секунд после начала реакции устанавливается равновесная концентрация паров ртути; при этом атомное поглощение ее аналитической линии (253,7 нм) достигает максимума (рис.1.8).

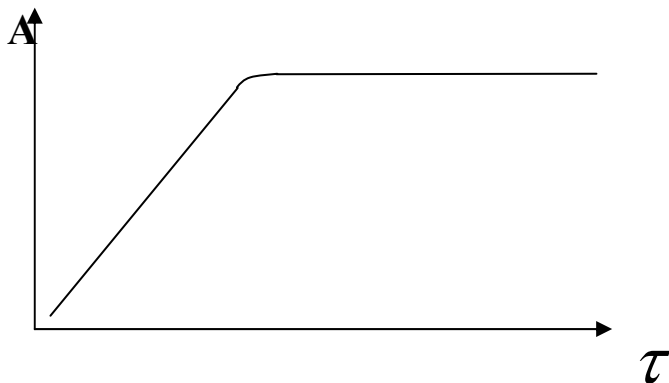


Рисунок 1.8 - Зависимость абсорбционности А от времени при работе установки по методу «холодного пара» с замкнутой системой коммуникаций

Зависимость атомно-абсорбционного сигнала от времени имеет форму кривой с насыщением, причем предел насыщения пропорционален содержанию ртути в растворе пробы. После окончания измерения открывают краны (6) и ртутные пары улавливаются поглотителем (5). В описанных условиях даже при комнатной температуре содержащаяся в растворе ртуть переходит в газообразное состояние, благодаря чему достигаются довольно низкие пределы обнаружения (примерно 1 нг). Для получения градуировочной характеристики, как обычно, используют растворы с известным содержанием ртути. Стандартные растворы ртути готовят из $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, хч; HgCl_2 , хч или используют стандартные образцы ГСОМ-1.

Приставку к атомно-абсорбционному спектрометру для определения ртути методом «холодного пара» легко собрать в лабораторных условиях. Прекрасно зарекомендовали себя установки, приведенные на рис. 1.9, 1.10. Они просты в исполнении, удобны и надежны в работе.

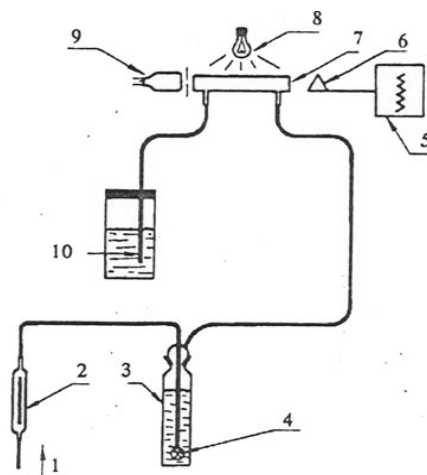


Рисунок 1.9 - Пример установки для определения ртути

1 – сжатый воздух или инертный газ; 2 – ротаметр; 3 – дегазационная колба; 4 – аэрационная трубка; 5 – самописец; 6 – спектрометр; 7 – кварцевая измерительная камера; 8 – нагреватель; 9 – ртутная лампа; 10 – абсорбер ртути.

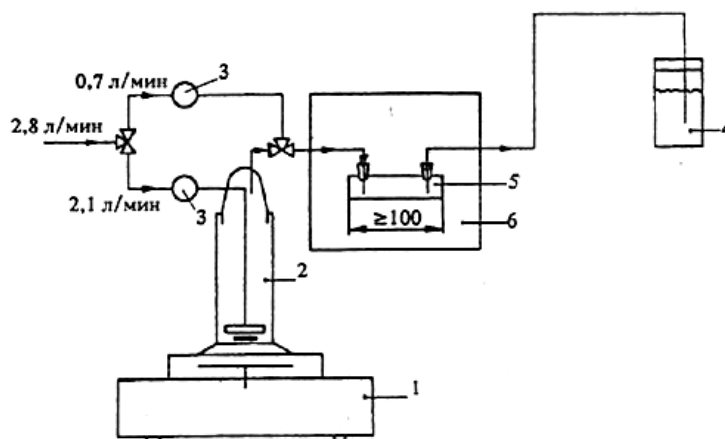


Рисунок 1.10 - Схема газо-проточной системы для определения ртути

1 - магнитная мешалка; 2 – аэрационная колба; 3 – газовый фильтр; 4 – абсорбер паров ртути; 5 – измерительная ячейка; 6 – атомно-абсорбционный спектрометр.

Система коммуникаций незамкнутая. В процессе определения проходящий через систему воздух с парами ртути поступает в аналитическую кювету. Аналитический сигнал возрастает по мере поступления атомов в ячейку, проходит через максимум и уменьшается до нуля после выделения ртути из системы (рис.1.11).

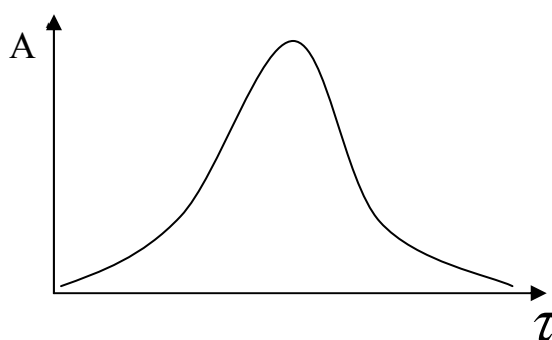


Рисунок 1.11 – Зависимость абсорбционности от времени при работе установки по методу холодного пара с незамкнутой системой коммуникаций

Кинетика выделения ртути из раствора описывается следующими уравнениями:

$$A = Ba [1 - (1 - K)^{t_1}] \quad (1.3)$$

$$A_{\max} = Ba [1 - (1 - K)^{\frac{U}{V}}] \quad (1.4)$$

$$A = Ba (1 - K)^{t_2} [1 - (1 - K)^{\frac{U}{V}}] \quad (1.5)$$

Соотношения (1.3) и (1.5) описывают характер изменения абсорбционности A во время прохождения паров ртути в кювете: выражение (1.3) - восходящую ветвь, выражение (1.5) – нисходящую. Уравнение (1.4) позволяет получить значение абсорбционности в максимуме кривой поглощения.

K – доля выделяющегося количества ртути за равные промежутки времени; a – количество ртути, находящееся в растворе; B – коэффициент пропорциональности; t_1 – время с начала заполнения кюветы, с; U – объем кюветы, мл; V – скорость потока воздуха, мл/с; t_2 – время сигнала после максимума на кривой поглощения.

Из приведенных уравнений (1.3) - (1.5) видно, что абсорбционность газовой фазы в любой точке кривой поглощения определяется содержанием ртути в растворе, скоростью потока воздуха и параметрами кюветы.

Для достижения большей чувствительности определения ртути следует воздух продувать с меньшей скоростью. Эти выводы подтверждены экспериментально и приведены на рис.1.12.

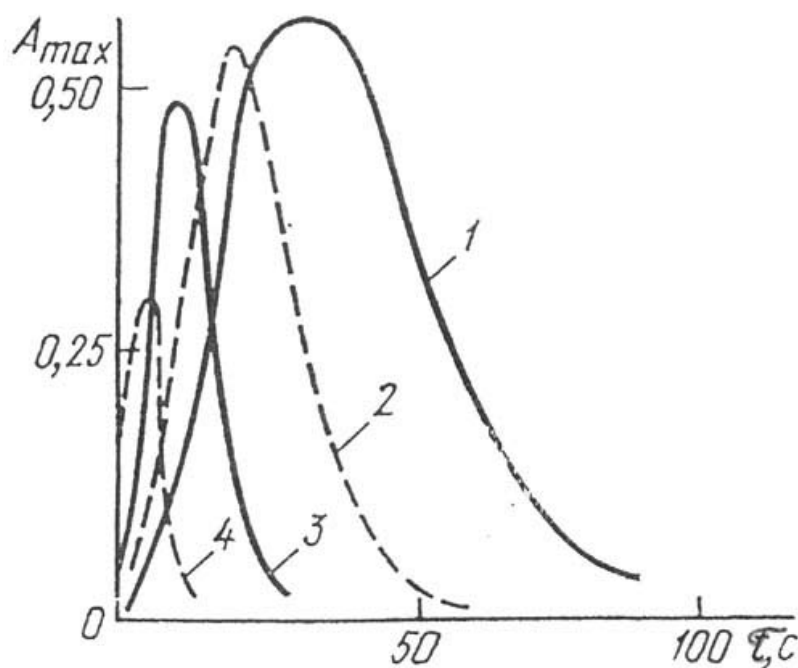


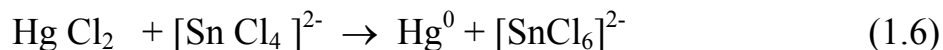
Рисунок 1.12 - Зависимость абсорбционности от времени при различной скорости воздушного потока. $V_1 < V_2 < V_3 < V_4$.

Аналитический сигнал зависит и от длины кюветы. При увеличении длины от 20 до 40 см сигнал ртути возрастает вдвое, а при изменении длины от 80 до 120 см – всего в 1,3 раза.

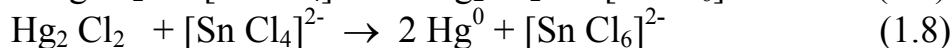
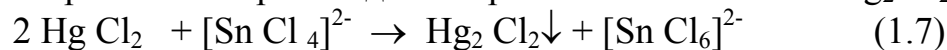
В качестве восстановителей при определении ртути методом «холодного пара» используют хлорид олова (II), борогидрид натрия, аскорбиновую и диоксималеиновую кислоты, хлорид германия (II) и другие. Выбор того или иного восстановителя зависит от необходимости определения общего содержания ртути или отдельных ее форм, от состава проб и способа их подготовки. Рассмотрим механизм восстановления ртути некоторыми реагентами.

Хлорид олова (II) в качестве восстановителя ртути (II).

Наиболее употребительным восстановителем считается хлорид двухвалентного олова. Восстановление ртути происходит по уравнению:



Реакция протекает через стадию образования каломели $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$:



Хлорид олова (II) является удобным восстановителем, однако восстановление ртути хлоридом олова зависит от pH, способа подготовки проб, состояния ртути в анализируемом растворе.

Объективной характеристикой любого восстановителя или окислителя является стандартный редокс-потенциал, который в данной системе равен:

$$E^0_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} = +0,15 \div 0,21 \text{ В}, \quad (1.9)$$

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = +0,85 \text{ В} \quad (1.10)$$

Полнота окислительно-восстановительной реакции достигается при разности потенциалов реагирующих редокс-пар не менее 0,2 В. Сравнение потенциалов пар Sn(IV)/Sn(II) и Hg^{2+}/Hg показывает, что ионные формы ртути Hg^{2+} легко восстанавливаются хлоридом олова.

Применение SnCl_2 практически в одних и тех же условиях позволяет считать $E_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}}^0$ неизменным.

Окислительно-восстановительный потенциал редокс-пар ртути, восстанавливаемых хлоридом олова (II), должен быть не менее 0,41 В:

$$E_{\text{HgLn/Hg}}^0 \geq E_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}}^0 + 0,20 = 0,21 + 0,20 = 0,41 \text{ В}, \quad (1.11)$$

где Ln – лиганд.

Тогда константы устойчивости соединений ртути, которые будут восстанавливаться хлоридом олова (II), должны быть не более 10^{15} :

$$E_{\text{HgLn/Hg}}^{0,2+} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \beta_n \quad (1.12)$$

$$\lg \beta_n \leq \frac{2(E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 - E_{\text{HgLn/Hg}}^0)}{0,059} = \frac{2(0,85 - 0,41)}{0,059} = 15 \quad (1.13)$$

Таким образом, соединения ртути (II), имеющие устойчивость $\lg \beta_n \leq 15$ будут восстанавливаться хлоридом олова (II) полностью, а соединения ртути (II), имеющие большие константы устойчивости будут восстанавливаться лишь частично или вовсе не будут восстанавливаться.

В водных растворах ртути в широком интервале pH возможен ее гидролиз с образованием гидроксокомплексов HgOH^+ , Hg(OH)_2 , Hg(OH)_3^- , которые не восстанавливаются полностью хлоридом олова (II). Рассчитаем $E_{\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}}^0$. Устойчивость комплекса Hg(OH)_2 характеризуется общей константой устойчивости $\lg \beta_2 = 20,5$.

$$E_{\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}}^0 = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \beta_2 = 0,26 \text{ В} \quad (1.14)$$

Потенциалы пар Sn(IV)/Sn(II) и $\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}$ отличаются менее, чем на 0,2 В, поэтому восстановительной способности SnCl_2 недостаточно для восстановления ртути из ее гидроксокомплексов.

Обработка гидроксокомплексов ртути солянокислым раствором бромид-броматной смеси ($\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{HCl}$) приводит к превращению их в различные хлоридные и бромидные комплексы ($\lg \beta_{\text{HgCl}^+} = 6,74$, $\lg \beta_{\text{HgCl}_3^-} = 14,17$, $\lg \beta_{\text{HgBr}^+} = 9,05$). При этом потенциал редокс-пары ртути понижается не столь существенно, как для гидроксокомплексов:

$$E_{\text{HgCl}^+/\text{Hg}}^0 = 0,66 \text{ В}; E_{\text{HgCl}_3^-/\text{Hg}}^0 = 0,44 \text{ В}; E_{\text{HgBr}^+/\text{Hg}}^0 = 0,59 \text{ В}$$

Поэтому хлорид олова в кислой среде полностью восстанавливает ртуть из образующихся соединений.

В пресных водах ртуть находится в виде гидроксохлоридных комплексов, а также комплексов с высокомолекулярными полифункциональными фульво- и гуминовыми кислотами, причем при

pH 7-8 доминируют последние. В присутствии фульво – (ФК) и гуминовых (ГК) кислот ртуть восстанавливается хлоридом олова не полностью. Степень восстановления тем меньше, чем выше концентрация гумусовых веществ в растворе. На степень восстановления ртути ГК влияют больше, чем ФК.

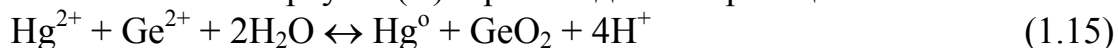
Восстановлению ртути мешает ее комплексообразование с ФК и ГК. В кислой среде доля восстановленной ртути выше, что можно объяснить протонизацией функциональных групп ФК и ГК и затрудненным в связи с этим их комплексообразованием со ртутью (II).

Как и в случае гидролиза, неполное восстановление ртути из комплексов с ГК и ФК можно объяснить снижением стандартного редокс-потенциала ртути ($E_{\text{Hg(II)/Hg}}^0 = 0,85 \text{ В}$) в результате появления в растворе новых редокс-пар: Hg ФК/Hg и Hg ГК/Hg. Значения потенциалов таких пар в зависимости от $K_{\text{уст.}}$ комплексов в случае речных ФК ($\lg K_{\text{уст. Hg ФК}} = 11,3$), торфяных ФК ($\lg K_{\text{уст. Hg ФК}} = 18,3$), речных ГК ($\lg K_{\text{уст. Hg ГК}} = 20,4$) равны соответственно 0,52 В; 0,32 В; 0,26 В. Из приведенных данных следует, что восстановительной способности SnCl_2 недостаточно для восстановления ее из гуматов и фульватов.

Комплексы ртути (II) с Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , цитратами, оксалатами, оксикарбоновыми и аминокислотами, присутствующими в природных водах, имеют $\lg K_{\text{уст}} \leq 15$, поэтому ртуть (II) будет восстанавливаться из таких комплексов хлоридом олова (II). А HgS и комплексы ртути (II) с тиосодержащими лигандами ($\lg K_{\text{уст}} \gg 15$) не должны восстанавливаться SnCl_2 .

Использование Ge (II) в качестве восстановителя. Из металлов переменной валентности перспективным восстановителем ртути является хлорид германия (II).

Восстановление ртути (II) происходит по реакции

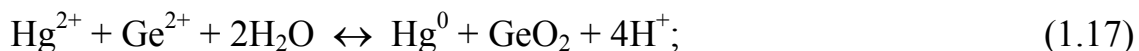


$$E_{\text{Ge}^{2+}/\text{GeO}_2, 4\text{H}^+}^0 = -0,15 \text{ В} \quad (1.16)$$

Величина окислительно-восстановительного потенциала реакции восстановления ртути при использовании Ge (II) более чем на 50 %, а константа равновесия – на 16 порядков величины выше, чем для реакции с широко используемым Sn (II). Таким образом, соединения Ge (II) более сильные восстановители, чем соединения Sn (II). Неорганические соединения ртути восстанавливаются в кислой среде, $\text{C}(\text{HCl}) = 0,2 - 8$ моль/л. Органические соединения ртути восстанавливаются раствором германия (II) в щелочной среде в присутствии лимонной кислоты, играющей роль катализатора, при подогреве раствора до 70 – 80°C.

Ионы большинства металлов (K, Na, Ca, Mg, Cs, Ba, Cu, Al, Pb, Mo, Fe, Ni), а также соли аммония не мешают определению ртути. Ионы металлов, восстанавливающиеся до элементарного состояния и

связывающие свободную ртуть в амальгаму (Ag, Au), мешают определению ртути. Фториды и бромиды металлов не оказывают существенного влияния, а иодиды и сульфиды мешают достаточно сильно. При совместном присутствии ртути, селена и теллура со ртутью восстанавливаются и мешающие элементы с последующим образованием селенида (теллурида) ртути, что препятствует выделению ее в газовую фазу:

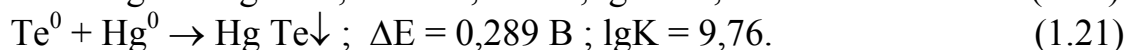
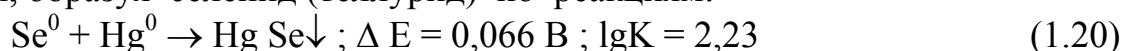


Окислительно-восстановительные потенциалы реакций восстановления ртути, селена, теллура хлоридом германия (II) располагаются в следующей последовательности:

$$E_{\text{Se}} > E_{\text{Hg}} > E_{\text{Te}}.$$

Полученный ряд показывает, что при совместном присутствии Se^{4+} и Hg^{2+} первоначально восстанавливается селен, а избыток восстановителя расходуется на восстановление ртути. В присутствии же Te^{4+} сначала восстанавливается ртуть, а потом теллур с одновременным образованием теллурида.

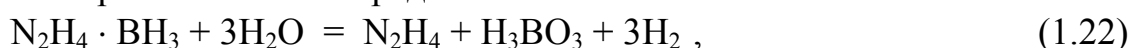
Восстановленные ртуть и селен (теллур) взаимодействуют между собой, образуя селенид (теллурид) по реакциям:



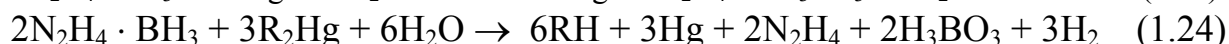
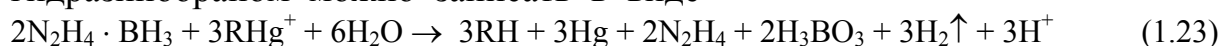
Вероятность образования теллурида на семь порядков величины превышает вероятность образования селенида, чем объясняется более сильное влияние теллура по сравнению с селеном.

Применение гидразинборана для восстановления ртути (III). Гидразинборан восстанавливает ртуть (II) из неорганических соединений в кислой и щелочной средах, а из фенильных и алкильных соединений только в кислой среде.

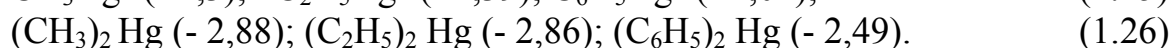
В кислой области гидразинборан является более сильным восстановителем, чем SnCl_2 , который в этих условиях не восстанавливает ртутьорганические соединения. Эти данные находятся в соответствии со значениями окислительно-восстановительных потенциалов SnCl_2 (+ 0,15 В) и гидразинборана (- 0,30 В). Преимущества гидразинборана по сравнению с боргидридом натрия состоят в том, что гидразинборан позволяет дифференцировать фенильные и алкильные соединения ртути, в то время как NaBH_4 поностью их восстанавливает в условиях бурно протекающей реакции. С учетом гидролиза, характерного для гидразинборана в кислой среде



уравнения реакций восстановления органических соединений ртути гидразинбораном можно записать в виде



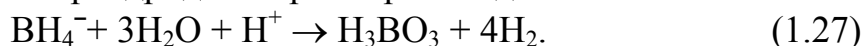
Различную степень восстановления ртути из ее алкильных и фенильных соединений можно объяснить следующим образом. В результате систематических электрохимических исследований установлено, что ртутьорганические соединения легче восстанавливаются при увеличении полярности связи R – Hg. Ниже приведены значения потенциалов полуволн $E_{1/2}$ (В):



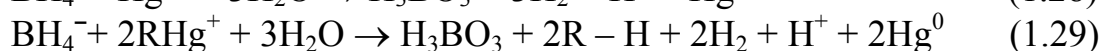
Видно, что в рядах как моно-, так и дизамещенных ртутьорганических соединений легче восстанавливаются фенильные формы, чем алкильные.

Боргидрид натрия в качестве восстановителя ртути (III). Боргидрид натрия NaBH_4 является более сильным восстановителем, чем гидразинборан $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{BH}_3$ и хлорид олова SnCl_2 . При этом NaBH_4 полностью восстанавливает и неорганические и органические формы ртути.

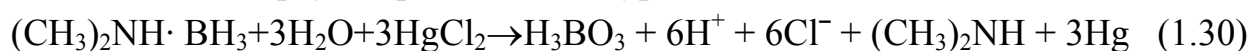
Гидролиз боргидрида натрия происходит по схеме:



Восстановление соединений ртути происходит по уравнениям:

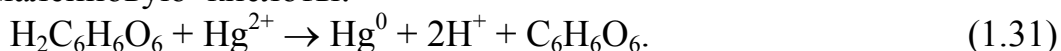


Диметиламиноборан. Диметиламиноборан (ДМАБ) обладает хорошей стабильностью и значительной скоростью восстановления. Восстановление ртути происходит по уравнению:



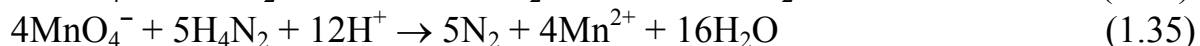
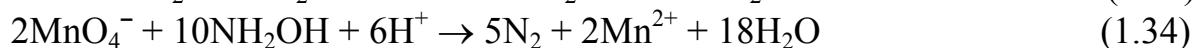
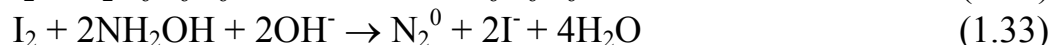
ДМАБ можно использовать в широком диапазоне кислотности – от 5М H_2SO_4 до 5М NaOH . Мешают сильные окислители: MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а также ионы металлов, восстанавливающиеся до элементарного состояния (Au, Pt) и связывающие свободную ртуть в амальгаму. В щелочной среде исключается влияние Pt, Se, Te.

Для восстановления ртути используют также аскорбиновую, диоксималеиновую кислоты:



Для восстановления избытка окислителя (I_2 , KMnO_4 и др.), остающегося после разложения анализируемых проб используют чаще всего гидроксилламин, гидразин, аскорбиновую кислоту.

При этом протекают следующие реакции:



Варьируя различные восстановители и способы обработки проб, можно дифференцированно определять неорганические, фенильные и алкильные формы ртути при их совместном присутствии. Рассмотрим одну из методик определения различных форм ртути в природных водах.

Прямое определение неорганических, арильных и алкильных форм ртути в природных водах. Методика анализа представлена на схеме 1.13. После отбора пробы воды и общепринятой мембранной фильтрации для разделения растворенных и взвешенных форм ртути допускается консервирование воды 0,2 М HNO_3 на срок, не более 7 дней.

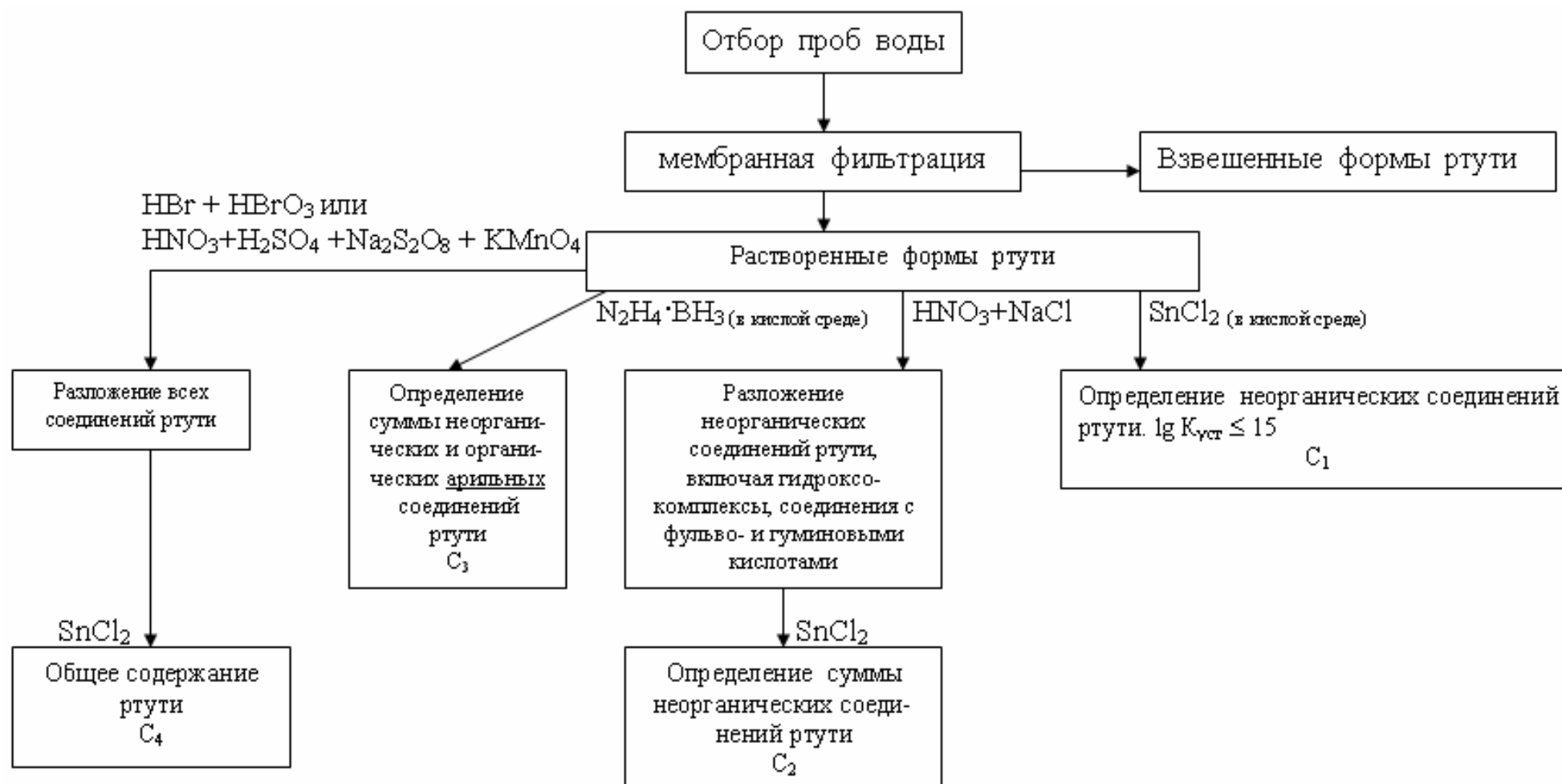
Для определения ртути, связанной в комплексы, $\lg K_{\text{уст}}$ которых ≤ 15 (C_1), используют восстановление SnCl_2 в солянокислой среде. Определение суммы неорганических и органических форм ртути, включая ее гидроксокомплексы с фульво- и гуминовыми кислотами (C_2), проводят после предварительной обработки смесью $\text{NaCl} - \text{HNO}_3$ с помощью SnCl_2 в сернокислой среде.

С помощью гидразинборана определяют сумму неорганических и арильных соединений ртути (C_3). Разница между C_3 и C_2 соответствует содержанию арильной ртути.

После разрушения пробы воды окислительной бромид-броматной смесью или смесью окислителей ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{KMnO}_4$) со SnCl_2 или гидразинбораном определяют общее содержание ртути (C_4). Разница между C_4 и C_3 соответствует содержанию алкильных форм ртути.

Для раздельного определения суммарного содержания всех неорганических и суммы всех органических форм ртути удобно воспользоваться следующей схемой. Неорганическую ртуть определяют после обработки пробы воды $\text{NaCl} + \text{HNO}_3$ с восстановлением хлоридом олова (II), а общую ртуть определяют после разложения окислительными смесями пробы воды и восстановления всей ртути SnCl_2 . По разности между этими определениями судят о содержании органических соединений ртути.

Но даже при определении общего содержания ртути в водах способ подготовки проб зависит от типа исследуемой воды. Так, ИСО 5666 устанавливает методы анализа общей ртути в воде беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией и состоит из трех частей.



$C_2 - C_1 \rightarrow$ содержание неорганических форм ртути, связанных в комплексы с $\lg K_{уст} \leq 15$ (гидроксокомплексы, комплексы с фульво- и гуминовыми кислотами), $C_3 - C_2 \rightarrow$ содержание арильных форм ртути, $C_4 - C_3 \rightarrow$ содержание алкильных форм ртути.

Схема 1.13 - Анализ природных вод при определении различных форм ртути

Эти части отличаются друг от друга способами подготовки проб для устранения мешающего влияния органических веществ в зависимости от их концентрации в различных типах вод.

Часть 1 устанавливает метод анализа путем минерализации анализируемых проб перманганатом калия в сернокислой среде, а затем персульфатом калия при 95°C с целью удаления всех органических соединений. Метод применим к природным, промышленным, сточным водам и водам, предназначенным для хозяйственно-бытовых нужд.

Часть 2 устанавливает метод анализа путем минерализации ультрафиолетовым облучением (рис.1.14) с целью разрушения органических веществ и ртуторганических соединений и приведения всей ртути в двухвалентное состояние. Метод применим к питьевым водам и водам, предназначенным для приготовления напитков и пищевых продуктов.

Часть 3 устанавливает метод анализа путем минерализации бромом при 45°C . Метод применим к пресным, соленым и питьевым водам, а также к другим типам вод, содержащим небольшое количество органических веществ.

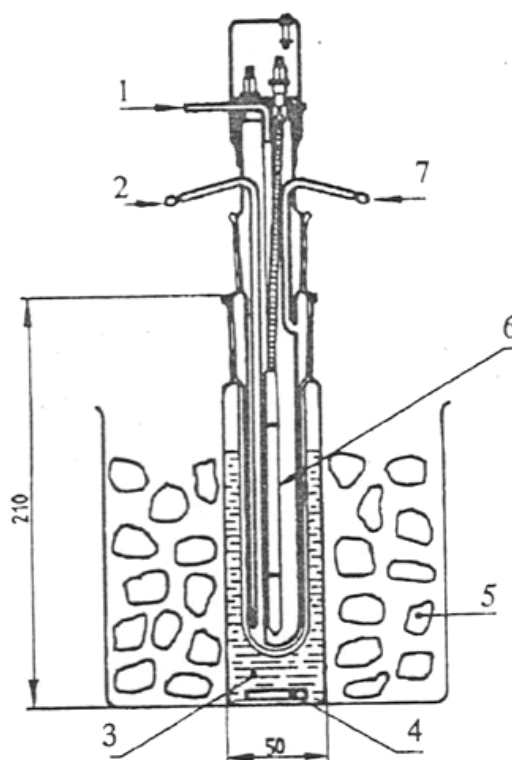


Рисунок 1.14 - Установка для ультрафиолетового облучения вместимостью 100 мл пробы

1 – впуск очищенного газа; 2 – подвод охлаждающей воды (необязательный); 3 – анализируемая проба воды; 4 – магнитный стержень; 5 – ледяная баня; 6 – ультрафиолетовая лампа среднего давления; 7 – выпуск воды.

При анализе воды любого типа сразу после отбора проб следует привести рН каждой исследуемой пробы к значению, меньшему или равному 1, добавляя концентрированную азотную кислоту. Если анализ проводят через некоторое время после отбора проб воды, то кроме азотной кислоты, прибавляют один из консервирующих агентов (в зависимости от дальнейшего способа минерализации): перманганат калия, дихромат калия или бром. Если определение растворимых и нерастворимых соединений ртути проводят отдельно, исследуемые пробы сразу после отбора соответственно разделяют (путем фильтрования через фильтр с порами 0,45 мкм или центрифугированием).

Для определения фонового и надфоновое содержания ртути в объектах окружающей среды необходимо ее предварительное концентрирование. Наиболее часто используют амальгамирование и сорбцию в поглотительные растворы.

Амальгамирование. Способность ртути образовывать устойчивые амальгамы со многими металлами успешно используют для ее концентрирования. Применяют как золотую, серебряную, платиновую, родиевую проволоку, так и золото, нанесенное на железо, песок и т.д. При последующем определении атомно-абсорбционным методом холодного пара десорбцию проводят нагреванием коллектора до 800 °С. Атомарную ртуть переносят в кювету атомно-абсорбционного прибора током воздуха, азота или гелия.

Исследована сравнительная эффективность улавливания и десорбции ртути древесным углем, серебром и золотом при анализе атмосферного воздуха. По сравнению с углем и серебром золоту отдается предпочтение. Так, сорбция на серебре и угле зависит от скорости потока, времени взаимодействия, природы соединений ртути и присутствия мешающих веществ. Кроме того, термическая десорбция с активного угля незначительна. Доказано, что на золотой проволоке сорбируются все формы ртути, включая металлоорганические. Этот вариант концентрирования используется для накопления ртутных паров из воздуха и газов, из растворов и вод после восстановления ртути, из твердых проб (почва, растения, пищевые продукты, горные породы и т.д.) после пиролиза.

Процесс амальгамирования и десорбции паров ртути в процессе анализа может осуществляться несколько раз. Так, для определения среднесуточной концентрации паров ртути исследуемый воздух аспирируют в течение 24 часов через пробоотборный амальгаматор, представляющий собой кварцевую трубку с посеребренными стеклянными шариками (рис. 1.15). Для определения концентрации ртути пробоотборный амальгаматор присоединяют к измерительному амальгаматору, через систему подают азот и помещают пробоотборный амальгаматор в трубчатую печь, нагретую до 300 °С. Освобождающуюся

ртуть потоком азота переносят на измерительный амальгаматор, представляющий собой кварцевую трубку со спиралью из серебряной проволоки. Для проведения анализа измерительный амальгаматор соединяют последовательно с кюветой спектрофотометра, на выходе кюветы устанавливают патрон с активированным углем для поглощения паров ртути после измерения.

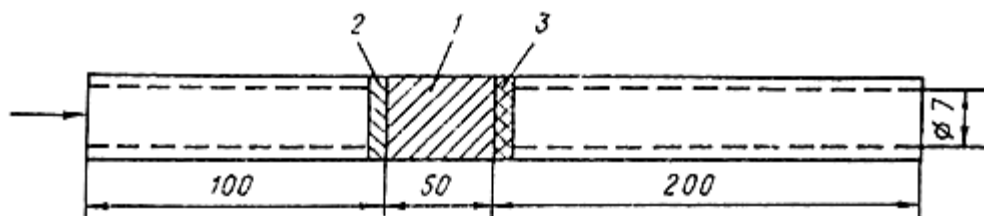


Рисунок 1.15 – Амальгаматор:

1 – сорбент, содержащий серебро; 2 – стекловата; 3 – перегородка из пористого стекла

Пропускают через систему поток очищенного от ртути воздуха или азота. Вводят измерительный амальгаматор в предварительно нагретую до 500 °С трубчатую печь. При нагревании измерительного амальгаматора происходит выделение ртути и поступление ее в кювету спектрофотометра, при этом фиксируется максимальное значение абсорбции. Измерительный амальгаматор градуируют путем внесения в него с помощью шприца дозированных количеств паров ртути. Устройство для градуировки амальгаматора приведено на рис. 1.18. Для градуировки используют насыщенные пары ртути, находящиеся в равновесии с металлической ртутью в замкнутом сосуде при строго фиксированной температуре. Массу ртути, внесенную в амальгаматор, вычисляют, используя данные табл.1.7.

Таблица 1.7 - Зависимость массовой концентрации (р) насыщенного пара ртути в воздухе от температуры (t)

t, °С	р, нг/мл	t, °С	р, нг/мл	t, °С	р, нг/мл
12	6,75	18	11,30	24	18,50
13	7,36	19	12,30	25	20,10
14	8,05	20	13,40	26	21,80
15	8,80	21	14,50	27	23,50
16	9,60	22	15,80	28	25,50
17	10,50	23	17,10	29	29,70

Примечание. Концентрацию насыщенных паров ртути для промежуточных температур рассчитывают путем линейной интерполяции.

Низких пределов обнаружения ртути в объектах окружающей среды позволяет достичь применение универсальной приставки, в комплект которой входит биспиральный золотой коллектор (рис. 1.16, 1.17).

Метод основан на образовании амальгамы на поверхности золотой проволоки, намотанной на нихромовую спираль, которая помещена в кварцевую трубку, быстрой десорбции ртути прямым импульсным нагревом проволоки до 750-800 °С при пропускании через нее электрического тока или разрядом конденсаторов. Поглощенная ртуть при этом возгоняется и ее пары поступают в измерительную кювету прибора. Биспиральный золотой коллектор позволяет определять ртуть с большей чувствительностью (рис.1.19), чем при использовании других поглотителей на основе благородных металлов.

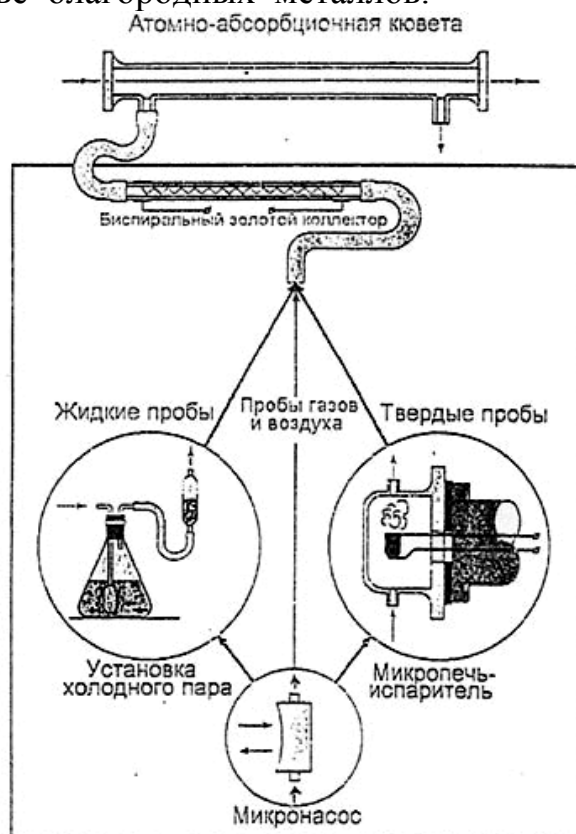


Рисунок 1.16 - Универсальная приставка для определения ртути

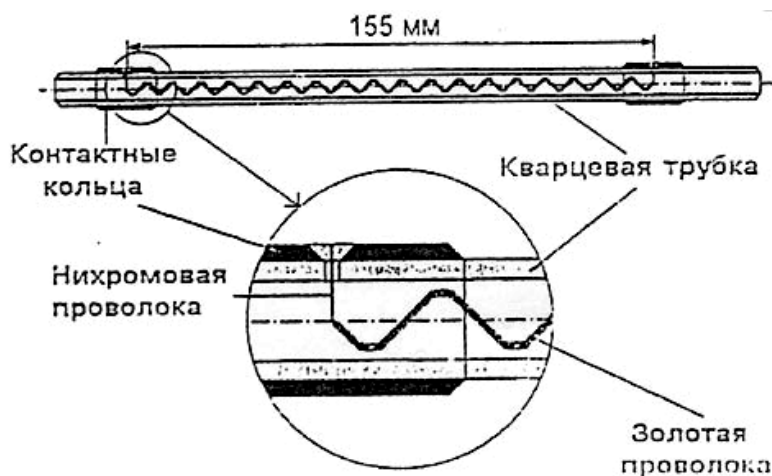


Рисунок 1.17 - Биспиральный золотой коллектор

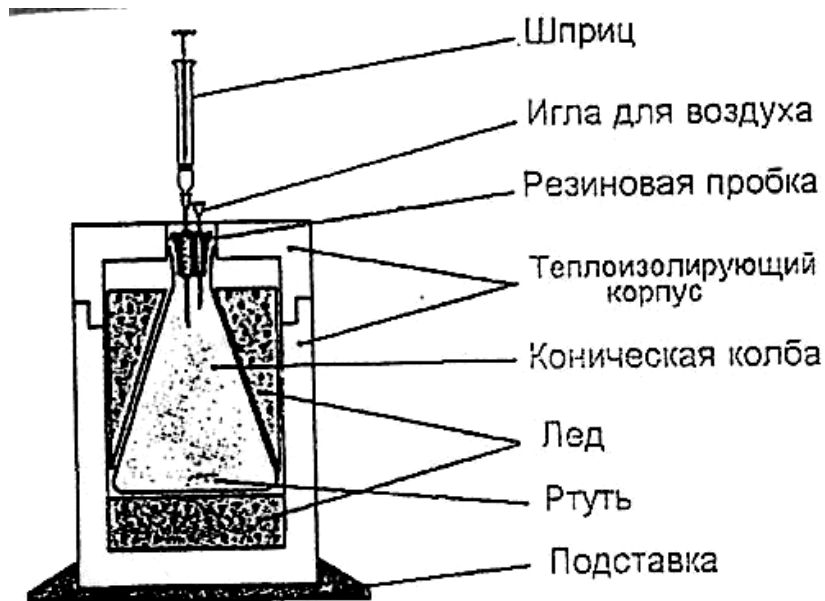


Рисунок 1.18 - Устройство для градуировки амальгаматора

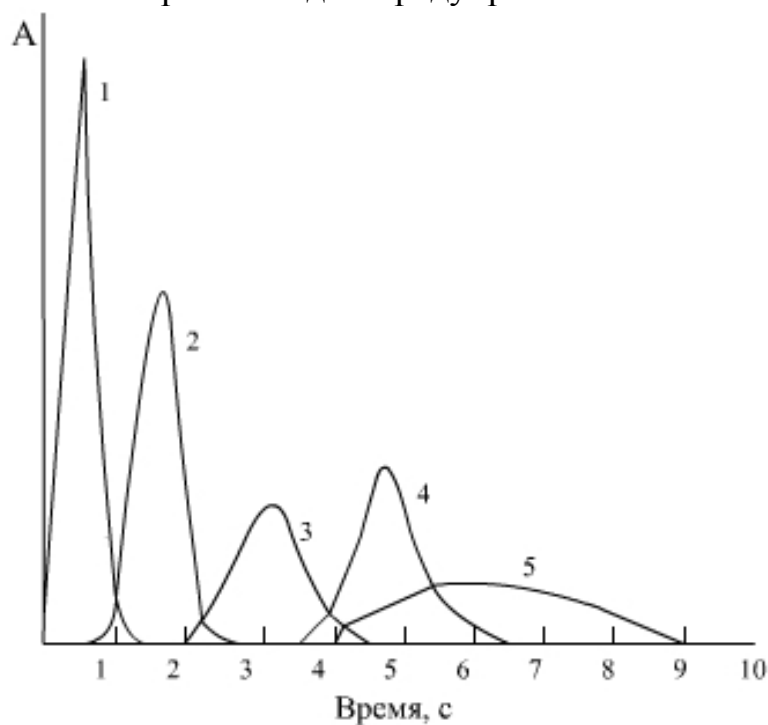


Рисунок 1.19 - Сравнение абсорбционности ртути A при ее атомно-абсорбционном определении с помощью концентрирования на различных коллекторах:

1 – биспиральный золотой коллектор; 2 – золотой сорбент; 3, 4, 5 – коллекторы с внешним нагревом: серебряный (3), золотой (4), платиновый (5).

Аналитические характеристики атомно-абсорбционного метода определения ртути с концентрированием на биспиральном золотом коллекторе :

Предел обнаружения	$1 \cdot 10^{-12}$ г
Диапазон определяемых содержаний	$3 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-8}$ г

Относительное стандартное отклонение 0,03 – 0,20

Предел обнаружения:

газы (объем пробы 1 л)	$1 \cdot 10^{-10}$ г/л
жидкости (объем пробы 1 мл)	$1 \cdot 10^{-9}$ г/л
твердые пробы (масса 1 г)	$1 \cdot 10^{-9}$ г/кг

Хемосорбционное концентрирование (концентрирование поглотительными растворами). После восстановления ртути до металла ее пары выдувают потоком газа и поглощают небольшим объемом поглотительного раствора. В качестве поглотительных растворов чаще всего используют подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия или раствор иода в иодиде калия. При этом происходят следующие реакции:

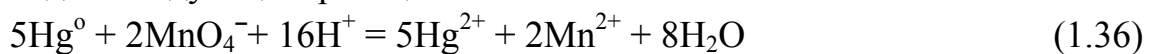


Схема установки для концентрирования ртути приведена на рис. 1.20, 1.21. Поглощенную при концентрировании ртуть восстанавливают до металла одним из перечисленных выше восстановителей. При определении ртути в воздухе отбор проб включает в себя стадию концентрирования. Исследуемый воздух объемом 60 – 80 л аспирируют через небольшой объем (5 мл) поглотительного раствора в течение определенного времени (20 мин). Соединения ртути, присутствующие в воздухе, при этом окисляются, переходят в растворимые соединения ртути и концентрируются в поглотительном растворе. Таким методом возможно определение ртути в воздухе в диапазоне 0,16 – 17 нг/л, т.е. на уровне ниже ПДК для неорганической ртути (50 нг/л).

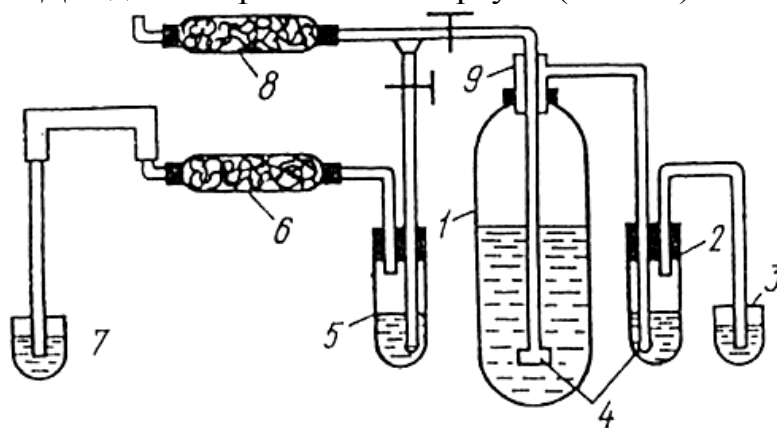


Рисунок 1.20 - Схема установки для концентрирования ртути :
1-реакционный сосуд; 2,4- пористые насадки; 3- поглотительная смесь для паров иода; 5- пробирки с иодом; 6- хлоркальциевая трубка; 7- поглотитель паров ртути; 8- угольный фильтр; 9- головка со шлифом.



Рисунок 1.21 - Схема аэратора - барботера

Разновидностью данного метода концентрирования является применение сорбционных трубок, содержащих стеклянные шарики или силикагель с нанесенным на них пленочным хемосорбентом – раствором CrO_3 в 40%-ной H_2SO_4 . Хемосорбент наносится путем погружения сорбционных трубок в поглотительный раствор. Удаление несорбированного избытка раствора для обработки трубок производят с помощью установки, представленной на рис. 1.22. Для определения разовой концентрации паров ртути исследуемый воздух аспирируют через сорбционную трубку со скоростью до 4 л/мин в течение 20 минут. Отобранные пробы закрывают заглушками, упаковывают в полиэтиленовый пакет и транспортируют к месту проведения анализа. Срок хранения отобранных проб - 30 суток при комнатной температуре.

При выполнении измерений на анализаторах поглощенную ртуть растворяют в сорбционной трубке при помощи серной кислоты. Отбирают аликвоту полученного раствора, определяют концентрацию ртути методом холодного пара и вычисляют содержание ртути в воздухе (с) по формуле:

$$c = \frac{m \cdot V_o}{V_a \cdot V_p}, \quad (1.38)$$

где c – концентрация ртути в воздухе, мкг/л;

m – масса ртути, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_a – объем аликвоты раствора, взятого на анализ, мл;

V_o – общий объем раствора для анализа, мл;

V_p – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, л.

Диапазон измерения массовой концентрации ртути в атмосферном воздухе может быть значительно расширен путем изменения объема аликвоты раствора, взятой на анализ.

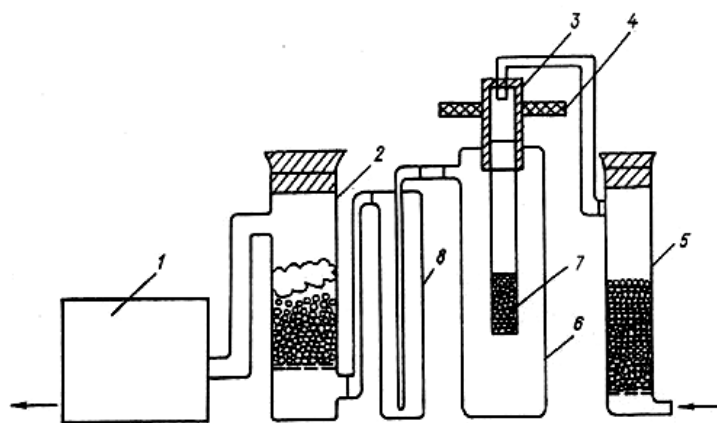


Рисунок 1.22 - Установка для удаления несорбированного избытка раствора из сорбционных трубок

1 - аспиратор; 2- аэрозольный фильтр; 3- резиновая муфта; 5- фильтр для очистки воздуха; 6- приемник; 7- сорбционная трубка; 8- брызгоотбойник.

При определении содержаний ртути, особенно следовых, в экологических объектах важное значение имеет проведение холостого опыта, так называемый анализ нулевой пробы. Для этого используют сорбционные трубки (поглотительные растворы, коллекторы), обработанные одновременно с трубками (поглотительными растворами, коллекторами), которые применялись для отбора проб. Их проводят через все стадии анализа, кроме отбора проб. Полученную концентрацию ртути в нулевой пробе вычитают из концентрации ртути в анализируемой пробе.

Пары ртути легко сорбируются на коммуникациях, в связи с чем соединительные шланги от реактора к кювете должны быть выполнены из поливинилхлоридного пластика и иметь минимальную длину. Ввиду того, что поглотительные растворы легко сорбируют пары ртути из воздуха, их хранят в склянках с притертыми пробками. Поглотительный раствор иода более устойчив, чем раствор перманганата калия. Первый из них можно хранить в течение 3-х месяцев, а второй не более трех суток в холодильнике.

Определение содержания ртути в твердых пробах. При анализе горных пород, почв, твердых пищевых продуктов и различных биологических объектов возможны 2 основных варианта подготовки проб при атомно-абсорбционном определении ртути, различающихся способом разложения проб: мокрая и сухая минерализация.

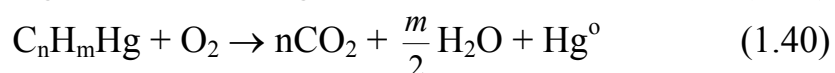
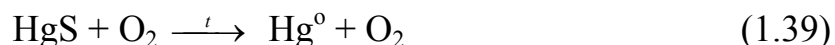
Мокрая минерализация заключается в кислотной или щелочной деструкции проб с применением окислителей для перевода соединений ртути в нелетучие растворимые формы и устранения мешающего влияния основы. Чаще всего используют смеси или последовательное прибавление H_2SO_4 , HNO_3 , KMnO_4 . При щелочной

деструкции применяют 45%-ный раствор NaOH. Для снижения пенообразования применяют н-октанол или н-деканол.

Кислотная минерализация проб характеризуется весьма длительным нагревом, большим расходом реактивов и весьма небезопасна в исполнении. Более простым, экономичным и быстрым является метод Surma-Aho. Важным достоинством этого метода, наряду с возможностью анализа в полевых условиях, является раздельное определение неорганических и метилированных форм ртути. Полное разложение биологических тканей происходит в два этапа: щелочной гидролиз при нагреве на водяной бане в течение 30 минут и последующее добавление азотной кислоты и хлорида натрия, приводящее к нагреву реакционной смеси и полному растворению образцов. Весь процесс разложения происходит в обычных стеклянных пробирках. Скорость деструкции зависит от характеристик анализируемых образцов. Так, при анализе мышечных тканей рыб в зависимости от их жирности осветление кислотного деструктата происходит в течение 10-30 минут, при анализе печени – в течение одного часа. Такая же продолжительность кислотной стадии деструкции (1 час) требуется при анализе вяленых образцов мышечных тканей. Необходимым условием для быстрой и эффективной деструкции образцов является их предварительная гомогенизация или тщательное измельчение. Раздельное определение неорганических и органических форм ртути основано на различии в восстановительной способности хлорида олова (II) в кислой и щелочной средах. В кислой среде восстанавливается неорганическая ртуть, а в щелочной среде – неорганическая и органическая.

Основным недостатком мокрой минерализации проб является ее длительность и возможность загрязнения реактивов ртутью, что требует их дополнительной очистки.

Определение ртути в твердых пробах с термической пробоподготовкой. Термическая деструкция проб практически исключает применение химических реактивов, поэтому устраняется загрязнение проб ртутью, находящейся в реактивах. Метод основан на том, что при сжигании твердых проб образуется неустойчивый при высокой температуре оксид ртути (II), который разлагается с выделением металлической ртути.



Процесс измерения содержания ртути в твердых пробах состоит из двух операций: 1) термическая возгонка ртути из пробы в печи при 700°C и поглощение паров ртути сорбентом, 2) восстановление химически связанной ртути в сорбенте до металлической, перевод ее в

газовую фазу потоком воздуха с последующим прокачиванием воздуха с парами ртути через измерительную кювету. Выполнение определения проводят следующим образом (рис. 1.23).

Навеску пробы 1 в тарированной стальной ложечке помещают в кварцевую трубку печи 2, где происходит возгонка ртути. Пары ртути через фильтры 3 и 4 поступают в сосуд (пробирку) с жидким сорбентом 5. Сорбентом является раствор иода с KI. Из сосуда 6 через реометр 7, кран 8, тройник 9, буферную емкость 10 воздух откачивают насосом 11 в атмосферу. Затем в сосуд 6 добавляют восстановитель - хлорид олова (II). Восстановленную до металлической ртути из сосуда 14 с потоком воздуха через фильтр 16 прокачивают в измерительную кювету 17.

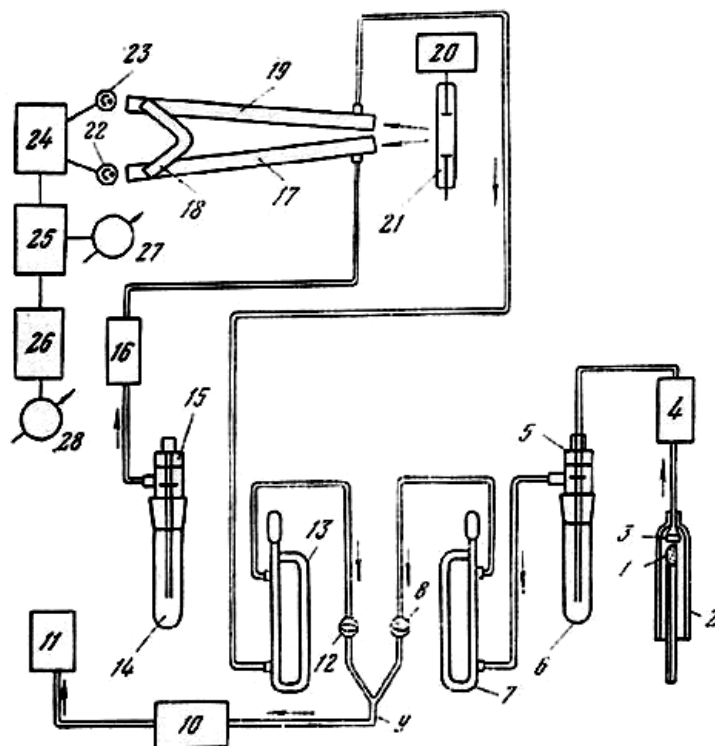


Рисунок 1.23 - Блок-схема РАФ-1М

При выходе из кюветы воздух проходит через поглотитель (оксид серебра) 18 и, свободный от паров ртути, поступает в кювету сравнения 19. Из кюветы сравнения через реометр 13, кран 12, буферную емкость 10 воздух откачивается в атмосферу. Применяемая в приборе измерительная схема сравнения позволяет исключить из схемы монохроматор. Источником излучения с длиной волны 253,7 нм является ртутная лампа ПРК-4, которая питается от высокочастотного генератора 20. От источника излучение проходит по измерительной кювете 17 и кювете сравнения 19. Прошедший через кюветы свет направляется на фотоэлементы 22 и 23 (Ф-1 или Ф-4). Фотоэлементы соединены в мостовую схему, сигнал с которой через преобразователь поступает на усилитель переменного тока 24. Усиленный сигнал измеряется

микроамперметром 27, который проградуирован в единицах концентрации ртути. Кроме того, имеется интегрирующий каскад 26 с выходом на микроамперметр 28, проградуированный в массовых содержаниях ртути.

Вместо жидкостного иодидного сорбента имеется возможность поглощать пары ртути, возогнанной из пробы или из воздуха, на золотом сорбенте. Золотой сорбент выполнен в виде тонкой спирали, намотанной из проволоки диаметром 0,05-0,075 мм на нихромовую спираль, которая помещена в кварцевую трубку. После сорбции паров ртути нихромовая спираль нагревается электрическим током, поглощенная золотом ртуть возгоняется, и ее пары поступают в измерительную кювету прибора. Однако для пищевых продуктов с большим содержанием жира данным методом получают недостаточно воспроизводимые результаты. Для таких проб применяют термическую минерализацию в токе кислорода в присутствии песка, оксида магния и пентаоксида ванадия (катализатор). Выделяющиеся пары ртути улавливают раствором иода с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л в 1%-ном иодиде калия. Ртуть определяют атомно-абсорбционным методом после ее восстановления. Установка для термической минерализации проб представлена на рис. 1.24.

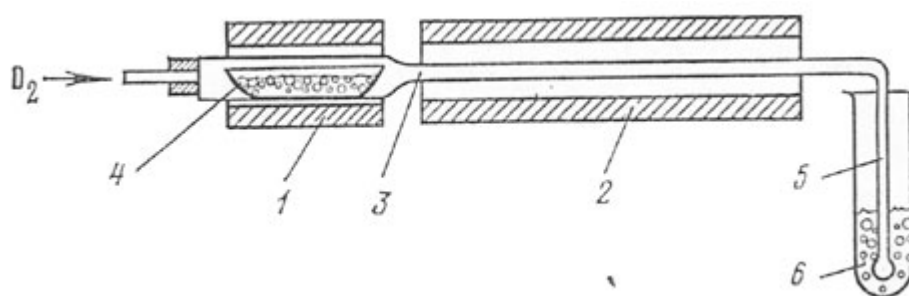


Рисунок 1.24 - Схема установки для термической деструкции проб: 1 - печь для микроанализа СУОЛ- 0,15.06/12 МП; 2 - печь СУОЛ- 0,15.2/12 МП; 3 - кварцевая трубка длиной 60 см; 4 - кварцевая лодочка; 5 - стеклянная трубка с ситчатым концом; 6 - пробирка со шлифом

Образец сжигают в кварцевой лодочке 7×13 см, помещенной в широкую часть кварцевой трубки длиной 60 см, состоящей из двух частей – широкой (диаметром 1,7 см и длиной 20 см) и узкой (0,6 и 40 см соответственно). Трубку подогревают до 800°С двумя микропечами типа СУОЛ-0,15 длиной 6 и 20 см. Нагреваемая в печи узкая часть трубки служит для дополнительного сжигания твердых частиц (дыма), выделяющихся при нагревании образца. К концу кварцевой трубки присоединяют согнутую под прямым углом стеклянную трубку, заканчивающуюся сетчатым дном. Трубку опускают в поглотительный раствор. В течение всего периода сжигания подается кислород. Поглощенную ртуть определяют атомно-абсорбционным методом

“холодного пара”, используя в качестве восстановителя диоксималеиновую кислоту или хлорид олова (II) в щелочной среде. Этот метод применим к анализу объектов животного, растительного происхождения, почв и т.д.

В почвах содержится значительно меньше органических веществ, поэтому термическое выделение ртути значительно упрощается. Отпадает необходимость применения V_2O_5 и MgO . Для полного озоления пробы во время нагревания достаточно пропускания над образцом воздуха, а не кислорода. Отпадает необходимость нагревания узкой части трубки для сжигания. Предел обнаружения ртути данным методом составляет $1 \cdot 10^{-7} \%$. Продолжительность анализа не превышает 10 минут.

1.4. Оптические системы

Оптические схемы атомно-абсорбционных спектрометров такие же, как в атомно-эмиссионных спектрометрах. Коммерческие атомно-абсорбционные приборы – одноэлементные анализаторы. Для выбора аналитической линии используют монохроматор, представляющий собой подвижную плоскую дифракционную решетку (схема Черни-Тернера). Усилия конструкторов направлены на создание многоэлементных приборов с использованием эшелле полихроматоров. В отличие от эмиссионных спектрометров, в атомно-абсорбционной спектроскопии требуется значительно меньшая дисперсия. Поэтому обычно используют линзы с небольшим фокусным расстоянием (0,25-0,5 м), дифракционную решетку 1800 штрихов/мм и щель шириной 0,2-1 нм.

Все оптические системы делят на однолучевые и двухлучевые. В двухлучевых приборах свет от источника первичного излучения делится с помощью зеркального модулятора на два луча, один из которых проходит через атомизатор, а второй – минует его (рис. 1.25).

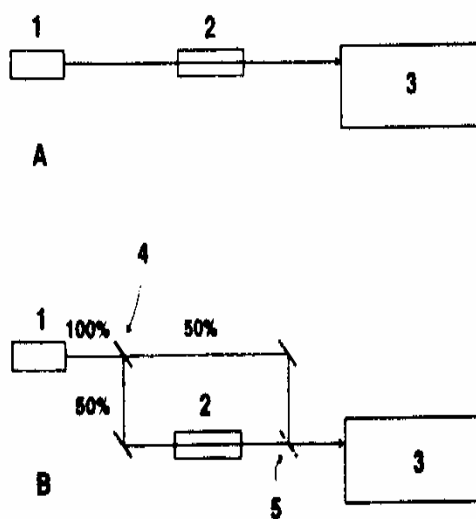


Рисунок 1.25 – Однолучевая (А) и двухлучевая (В) оптические схемы приборов: 1 – источник резонансного излучения; 2– атомизатор; 3 –

монохроматор (дисперсионная система); 4 – модулятор; 5 – полупрозрачное зеркало

Перед входом в монохроматор оба луча сводятся с помощью полупрозрачного зеркала. Двухлучевая схема позволяет устранить неконтролируемые изменения (дрейф) в интенсивности источника первичного излучения. Однако она не компенсирует дрейф чувствительности самого атомизатора. После монохроматора излучение попадает на детектор, в качестве которого в атомно-абсорбционной спектроскопии используется фотоэлектроумножитель (ФЭУ). В пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии постоянный сигнал интегрируется за период времени несколько секунд. В электротермической – сигнал имеет вид пика, измерение которого выполняют как по высоте, так и по площади.

1.5. Госповерка атомно-абсорбционных спектрометров

Порядок метрологического обеспечения атомно-абсорбционных спектрометров установлен государственными стандартами, выполнение которых обязательно для любой лаборатории, а особенно, для аккредитованной. Прибор снабжается технической документацией (паспорт, формуляр, свидетельство и т.п.), включающей наименование, обозначение типа и завода изготовителя, заводской номер, а также документ, удостоверяющий его метрологическую пригодность, т.е. свидетельства о госповерке. Спектрометр должен эксплуатироваться в соответствии с требованиями, установленными нормативно-технической документацией, инструкциями по эксплуатации, хранению и ремонту. Госповерка проводится для установления пригодности средства измерения, прошедшего государственные испытания. Госповерку проводят один раз в год территориальные органы государственной метрологической службы, в частности, областной центр стандартизации, метрологии и сертификации Госстандарта Украины. Периодическая поверка проводится в соответствии с методическими указаниями, разработанными для данного атомно-абсорбционного спектрометра, и включает в себя: проведение внешнего осмотра, определение основной абсолютной погрешности и определение среднеквадратического отклонения случайной составляющей погрешности спектрометра. При проведении поверки применяют набор нейтральных светофильтров с известным пропусканием T (%), прошедших метрологическую аттестацию в органах государственной метрологической службы, и поверочные растворы. При проведении внешнего осмотра устанавливают полноту комплектации прибора, наличие механических повреждений, неисправностей регулировочных и соединительных элементов, соответствие маркировки спектрофотометра техническому описанию и инструкции по эксплуатации. Определение основной погрешности спектрофотометра по каналу измерений оптической плотности и ее

преобразования в электрический сигнал проводят по линии кальция (422,7 нм) или меди (324,8 нм). Для этого устанавливают соответствующие лампы с полым катодом, проводят настройку спектрофотометра по двухлучевой схеме в соответствии с инструкцией. Последовательно вводят в световой пучок рабочего луча аттестованные светофильтры и проводят измерение абсорбционности (оптической плотности) по цифровому индикатору прибора, учитывая, что $A_{\max}=0,999$. Пересчитав пропускание светофильтров T на величину абсорбционности (оптической плотности) ($A = -\lg T$), определяют абсолютную погрешность Δ для каждого светофильтра:

$$\Delta = A_{\text{изм.}} - A_{\text{аттест.}} \quad (1.42)$$

Основная погрешность Δ не должна превышать величины $\pm (0,005 \pm 0,045 A_{\text{аттест.}})$ для всех светофильтров.

Для определения основной абсолютной погрешности спектрофотометра готовят серию градуировочных растворов путем последовательного разбавления стандартного раствора меди (II) с концентрацией 2,5; 5,0 и 10 мкг/мл, а также четыре анализируемых раствора для проверки основной погрешности с концентрацией 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 мкг/мл. Для приготовления этих растворов можно использовать поверочные растворы государственных стандартных образцов состава водных растворов солей металлов, аттестованных органами Госстандарта Украины. Настраивают спектрофотометр в соответствии с инструкцией и проводят фотометрирование вначале градуировочных растворов, а затем анализируемых. Записывают показания цифрового индикатора прибора и одновременно проводят запись на самописце КСП 4. Обработывают данные измерений методом наименьших квадратов и получают уравнение градуировочного графика $A = a + b \cdot C$ (Cu^{2+}), либо строят градуировочный график на миллиметровой бумаге. По графику определяют концентрацию меди в анализируемых растворах и рассчитывают основную погрешность $\Delta_i = |C_{\text{найд.}} - C_{\text{ист.}}|$, где $C_{\text{найд.}}$ – найденные по графику значения концентрации определяемого элемента в мкг/мл; $C_{\text{ист.}}$ – истинные значения концентрации в мкг/мл. Основная погрешность не должна превышать значения $\pm (0,01 \cdot C_{\text{ист.}} / A + 0,06 \cdot C_{\text{ист.}})$, где $C_{\text{ист.}}$ – истинная концентрация определяемого элемента; A – абсорбционность (оптическая плотность) по цифровому индикатору прибора. Аналогично определяют основную абсолютную погрешность для электротермического атомизатора.

И, наконец, проводят определение среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности спектрофотометра. Производят двадцатикратное фотометрирование анализируемых растворов меди, приготовленных, как указано выше, и получают последовательность показаний A_{li} , где A_{li} – показание абсорбционности (оптической плотности), относящейся к i -тому измерению первой серии.

Через 0,5 часа снова производят двадцатикратное фотометрирование тех же растворов и получают последовательность показаний A_{2i} . Рассчитывают среднее значение абсорбционности (оптической плотности)

$$A_{1cp} = \frac{\sum_{i=1}^{20} A_{1i}}{20} \text{ и } A_{2cp} = \frac{\sum_{i=1}^{20} A_{2i}}{20} \quad (1.43)$$

с точностью до трех знаков после запятой. Находят абсолютную величину отклонения каждого показания первой серии от среднего значения показаний этой же серии по формуле:

$$\Delta_{1i} = |A_{1i} - A_{1cp}|. \quad (1.44)$$

Определяют коэффициенты K по формулам:

$$K_1 = \frac{A_1 - A_0}{C_1 - C_0}, \quad K_2 = \frac{A_2 - A_1}{C_2 - C_1} \text{ и } K_3 = \frac{A_3 - A_2}{C_3 - C_2}, \quad (1.45)$$

где C_1, C_2, C_3 – концентрации анализируемых растворов меди (II), C_0 – нулевой раствор (дистиллированная вода), A_0, A_1, A_2, A_3 – соответствующие значения абсорбционности (оптических плотностей), найденные при определении основной абсолютной погрешности.

Далее вычисляют величину среднего квадратического отклонения:

$$S = \frac{1}{Ki} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{20} \Delta_{1i}^2}{19}}, \quad (1.46)$$

где K_i – коэффициент на интервале оптической плотности, соответствующей A_{1cp} . Если A_{1cp} точно соответствует границе между интервалами с различными K_i , то выбирается меньший коэффициент K_i . Вычисляют изменение значения сигнала за 0,5 часа следующим образом:

$$\Delta = \frac{|A_{1cp} - A_{2cp}|}{Ki} \quad (1.47)$$

Если A_{1cp} и A_{2cp} попадают на интервалы с различными K_i , то выбирается меньший коэффициент K_i . Значение среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности должно быть не более $1/3$ соответствующего значения основной абсолютной погрешности, а изменение сигнала за 0,5 часа не должно превышать 0,5 от предела допускаемого значения основной погрешности.

Результаты поверки оформляются протоколом. По результатам поверки выдается свидетельство о государственной поверке средств измерения сроком на 1 год.

Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Принцип атомно-абсорбционной спектроскопии.
2. Принцип работы лампы с полным катодом и ее основные преимущества.

3. Почему в атомно-абсорбционной спектроскопии используют горелки с длинной щелью?
4. Опишите различные стадии электротермической программы.
5. Почему в атомно-абсорбционной спектроскопии не нужны дисперсионные системы с высоким разрешением?
6. Можно ли методом атомно-абсорбционной спектроскопии определить одновременно 2-3 элемента в их смеси? Что для этого необходимо?
7. Почему метод атомно-абсорбционной спектроскопии используется для определения щелочных металлов реже, чем эмиссионная пламенная фотометрия?
8. Приведите принципиальную схему атомно-абсорбционной спектрофотометра. Какие марки отечественных приборов вы знаете?
9. Какие элементы можно определять методом атомно-абсорбционной спектроскопии и в каких количествах? Можно ли использовать этот метод для определения S, N, Cl, C?
10. Почему пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия менее чувствительна, чем электротермическая?
11. Перечислите основные способы определения концентрации в количественном атомно-абсорбционном анализе.
12. Для определения примеси Na в образце методом атомно-абсорбционной спектроскопии навеску образца 1,0000 г растворили и объем довели в мерной колбе до 100,0 мл. По градуированному графику нашли 11,3 мкг/мл натрия. Рассчитайте массовую долю натрия в образце (%).
13. Два образца нефти, стандартный и анализируемый, массой по 1,000 г разбавили метилизобутилкетонem и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрометра. Абсорбционность A линии ванадия для стандартного образца с содержанием ванадия 0,01 % составила 0,740 и для образца с неизвестным содержанием 0,520. Вычислить массовую долю ванадия в нефти (%).
14. Альдегиды можно определить косвенным атомно-абсорбционным методом по реакции окисления ионами серебра с образованием 2-х молей металлического серебра на каждый моль альдегида. Серебро затем растворяют в HNO_3 и определяют атомно-абсорбционным методом. Интервал определяемых концентраций серебра составляет 2-20 мкг/мл. Определите соответствующий ему интервал количеств альдегида (в микромолях) при условии, что объем пробы составляет 10 мл.
15. Массовая доля железа в алюминиевом сплаве колеблется в пределах 0,1-0,5 %. Какую навеску сплава следует взять для атомно-абсорбционного определения железа, если чувствительность

определения этого элемента 10 мкг/мл? Конечный объем раствора сплава для анализа составляет 50 мл.

16. Для определения молибдена навеску стали 0,2000 г растворили по ГОСТ и объем довели в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. При атомно-абсорбционном определении для этого раствора получена абсорбционность $A = 0,250$. Градуировочная зависимость при этом имеет вид $A = 0,020 + 99,8x$; где x – концентрация молибдена, мг/мл. Рассчитайте массовую долю молибдена в стали (%).
17. Опишите приготовление градуировочных растворов для атомно-абсорбционного определения железа в цветном сплаве при его массовой доле 0,1-1,0 %, если стандартный раствор железа имеет концентрацию 1,0043 мг/мл, навески исследуемого сплава 0,2000 г, мерные колбы вместимостью 100,0 мл.
18. Рассчитайте массу добавки для проверки правильности результатов атомно-абсорбционного определения магния в баббите БК–2. Масса пробы 0,5000 г, объем фотометрируемого раствора 50,00 мл, массовая доля магния в сплаве 0,025 %.

Тестовые задания

1. Установите соответствие: определяемый компонент – наиболее рациональный метод анализа:

Компонент	Метод
Металлы и сплавы	А. Индикаторные трубки
Газовые загрязнения атмосферы	Б. Ионметрия
Нитраты и другие анионы в воде	В. Фотометрия
Микроколичества фосфора и кремния в стали	Г. Атомно-абсорбционный метод

2. Природная вода по предварительным данным содержит большое количество солей натрия. Предложите наиболее рациональный метод количественного определения натрия в воде и укажите правильный ответ:
 - а) с помощью цинкуранилацетата;
 - б) дуговым атомно-эмиссионным методом;
 - в) эмиссионным пламенно-фотометрическим методом;
 - г) потенциометрическим методом с ионселективным электродом.
3. Предложите наиболее рациональный метод идентификации металлов в веществах неизвестного состава и укажите правильный ответ:

- а) атомно-абсорбционный;
- б) пламенно-фотометрический;
- в) атомно-эмиссионный;
- г) атомно-флуоресцентный.

4. Установите соответствие факторов, влияющих на величину аналитического сигнала при использовании методов спектрального анализа:

- | | |
|-------------------------|--|
| 1. Атомно-эмиссионный | А. Температура пламени источника возбуждения |
| 2. Атомно-абсорбционный | Б. Концентрация определяемого элемента |
| | В. Толщина слоя поглощения |
| | Г. Строение атома определяемого элемента |

5. Установите соответствие атомных спектральных методов анализа и используемых источников излучения:

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| 1. Атомно-абсорбционный | А. Электрическая дуга |
| 2. Атомно-эмиссионный | Б. Электрическая искра |
| 3. Атомно-флуоресцентный | В. Лампа с полым катодом |
| | Г. Пламя |

6. Установите соответствие метода атомной спектроскопии и способа введения пробы в атолизатор:

- | | |
|---|--|
| 1. Дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия | А. Проба помещается в полый катод |
| 2. Эмиссионная пламенная фото- метрия | Б. Анализируемый раствор распыляется в пламя |
| 3. Пламенный атомно- абсорбционный метод | В. Анализируемый раствор наносят на нагретую поверхность |
| 4. Электротермический атомно- абсорбционный метод | |

7. Сформулируйте принцип атомно-абсорбционного метода. Метод основан на:

- 1) поглощении света молекулами;
- 2) поглощении света свободными атомами;
- 3) излучении света возбужденными атомами и ионами.

8. Предложен образец сточной воды химического предприятия. Вам необходимо выбрать наиболее чувствительный метод определения фоновых количеств кадмия в сточной воде и указать правильный ответ:

- 1) эмиссионная пламенная фотометрия;

- 2) пламенный атомно-абсорбционный метод;
 - 3) электротермический атомно-абсорбционный метод.
9. Выберите оптимальный метод атомизации для пламенно-фотометрического определения щелочных элементов:
- 1) электротермический атомизатор;
 - 2) пламя пропан – воздух;
 - 3) пламя закись азота – ацетилен.
10. Выберите метод атомизации для наиболее чувствительного атомно-абсорбционного определения редкоземельных элементов:
- 1) пламя ацетилен – воздух;
 - 2) пламя закись азота – ацетилен;
 - 3) электротермический атомизатор.
11. Выберите метод атомизации для определения ртути на фоновом уровне:
- 1) пламя ацетилен – воздух;
 - 2) в холодных парах;
 - 3) электротермический атомизатор.
12. Укажите, какие ионы мешают пламенному атомно-абсорбционному определению кальция:
- 1) PO_4^{3-} ;
 - 2) Cl^- ;
 - 3) NO_3^- .
13. Укажите металлы, которые не мешают атомно-абсорбционному определению ртути методом холодного пара:
- 1) металлы, образующие амальгамы;
 - 2) металлы, образующие комплексные соединения;
 - 3) металлы, не реагирующие с металлической ртутью.
14. Выберите параметр, который используют для качественного атомно-абсорбционного анализа:
- 1) абсорбционность;
 - 2) частота излучения;
 - 3) интенсивность излучения;
 - 4) частота поглощения.

Раздел 2. Метрологические характеристики атомно-абсорбционного метода

Атомно-абсорбционный анализ принадлежит к числу относительных методов, для которых концентрация определяемого элемента оценивается по градуировочной кривой, построенной по стандартным растворам (эталонам). В ее основе лежит закон Бугера-Ламберта-Бера $A = klc$, т.е. линейной зависимости величины абсорбционности A от концентрации элемента c в атомных парах и, соответственно, в растворах, вносимых в атомизатор. Графическое отображение этой зависимости – калибровочный (градуировочный) график (рис. 2.1). На оси ординат откладывают разностный аналитический сигнал – разность сигналов в испытуемом и холостом опытах.

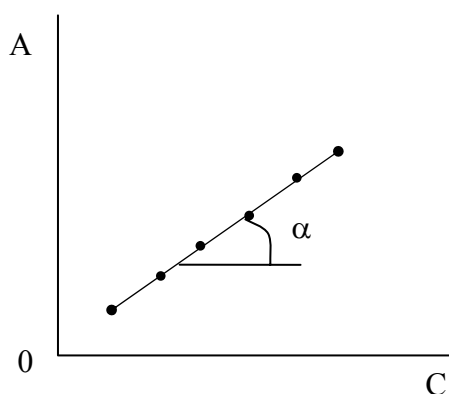


Рисунок 2.1 – Градуировочный график

Чувствительность. Чувствительность метода определяется наклоном линейной части калибровочной кривой $k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{dA}{dc}$. В отличие от молекулярных абсорбционных методов график линеен в пределах $A = 0,1 - 0,4$.

Чем круче ход градуировочного графика, тем больше чувствительность, тем контрастнее изменяется аналитический сигнал при одном и том же изменении концентрации. В атомно-абсорбционной спектроскопии для характеристики чувствительности определения введен специфический термин – характеристическая концентрация $C_{\text{хар}}$. Это концентрация элемента в растворе, соответствующая 1 % поглощения или 99 % пропускания. Абсорбционность при этом составляет $A = -\lg T = -\lg 0,99 = 0,0044$. Характеристическая концентрация обычно выражается в мкг/мл.

Пламенная атомизация в среднем	► $C_{\text{хар}} = 0,01 - 10$ мкг/мл
Электротермическая атомизация	► $C_{\text{хар}} = 0,0001 - 0,1$ мкг/мл, т.е. на 2-3 порядка ниже

Чувствительность определения зависит от вероятности данного электронного перехода, от типа атомизатора (пламенный или электротермический).

ский), от эффективности атомизации. Вообще, возможности варьирования чувствительности в рамках данного типа и конструкции атомизаторов ограничены. Поэтому значения характеристических концентраций для различных приборов с пламенным атомизатором меняется всего лишь в 2-5 раз, а для приборов с электротермическими атомизаторами – в пределах порядка.

В последнем случае для характеристики чувствительности используют понятие «характеристическая масса». Характеристическая масса элемента, вызывающая абсорбционность, равную 0,0044, вычисляется по формуле:

$$m_{\text{хар}} = \frac{C \cdot V \cdot 0,0044}{Q_A}, \quad (2.1)$$

где C – концентрация, г/мл;
 V – объем вводимой дозы, мл;

$Q_A = \int_0^t A(t) \cdot dt$ – интегральное значение абсорбционности.

Если регистрирующая система спектрометра не позволяет фиксировать интегральное значение абсорбционности, то характеристическую массу можно определить по формуле:

$$m_{\text{хар}} = \frac{C \cdot V \cdot 0,0044}{A}, \quad (2.2)$$

где A – показания самопишущего прибора.

Характеристическая масса обычно выражается в пикограммах. Величина характеристической массы является объективной характеристикой чувствительности. Ее теоретическое значение для большинства элементов рассчитал Б.В. Львов. Так, в электротермических атомизаторах характеристическая масса A_s составляет 14 пг, Cu – 2,4 пг, Cd – 0,45 пг, Hg – 68,8 пг (лучшая чувствительность достигается атомизацией в холодных парах), Pb – 11 пг, Se – 30 пг.

Повышению чувствительности способствуют следующие факторы:

1. Хорошее разрешение аналитической резонансной линии и других близких по длине волны линий (это достигается уменьшением ширины щели монохроматора).
2. Увеличение количества и дисперсности аэрозоля, вносимого в атомизатор в единицу времени (например, добавлением органических растворителей, нагреванием раствора или применением специальных конструкций распылителя и распылительной камеры).
3. Оптимизация условий атомизации – соотношение горючий газ – окислитель, рабочая высота пламени, введение специальных добавок.
4. Использование более узкополосных источников (высокочастотные безэлектродные лампы, лампы повышенной яркости) или применение малых токов при работе с лампой с полым катодом и газоразрядной лампой.

Для некоторых элементов, соединения которых трудно атомизируются в воздушно-ацетиленовом пламени (Ba, Ca, Cr, Mo, Sn), чувствительность можно повысить применением 3-х щелевой горелки или более узкого светового пучка. Иногда при определении высоких концентраций элементов чувствительность необходимо уменьшить или, как говорят, «заглубить» прибор.

Уменьшение чувствительности достигается:

1. Разбавлением раствора. Это будет к тому же устранять матричные эффекты.
2. Использованием нерезонансных более слабых аналитических линий. Эти линии нередко имеют лучшее соотношение сигнал/шум и более широкую область определяемых концентраций, чем наиболее чувствительные резонансные линии. Так, в табл. 2.1 приведена $C_{\text{хар}}$ для железа на различных аналитических линиях.

Таблица 2.1 – Чувствительные линии железа

Аналитическая линия железа, нм	248,3	252,3	271,9	302,1	296,7	372,0	386,0	382,4
$C_{\text{хар}}$, мкг/мл	0,08	0,3	0,5	0,7	1,0	1,0	2,0	30,0

3. Чувствительность легко можно уменьшить применением более короткой горелки или ее поворотом на 90°. При этом линейность калибровочной кривой, как правило, улучшается, но увеличивается матричный эффект и ухудшается воспроизводимость.

Чувствительность электротермических атомизаторов зависит от некоторых дополнительных факторов:

- конструкции печи (пиролитическое покрытие, скорость нагревания);
- природы, расхода и движения инертного газа;
- температурной программы (температур отдельных стадий и скорости нагревания);
- формы химического соединения определяемого элемента и вводимых добавок;
- объема пробы.

Предел обнаружения. Возможность определения очень малых содержаний ограничивается не только величиной аналитического сигнала, но и уровнем шумов, на фоне которых этот сигнал измеряется. На рис 2.2 приведены записи двух равных сигналов с хорошим и неблагоприятным соотношением сигнал/шум. Видно, что характеристическая концентрация у сигналов а и б одинакова. Но вот уменьшить концентрацию во 2-ом случае уже нельзя, т.к. соответствующий сигнал неотличим от флуктуаций фона.

Пределом обнаружения называется минимальная концентрация элемента, которую можно обнаружить с заданной статистической достоверностью.

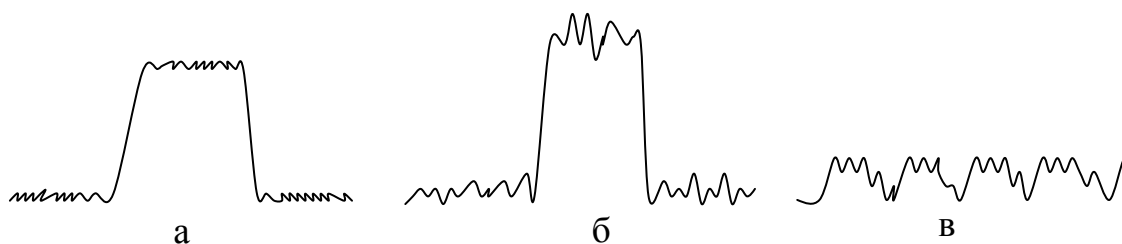
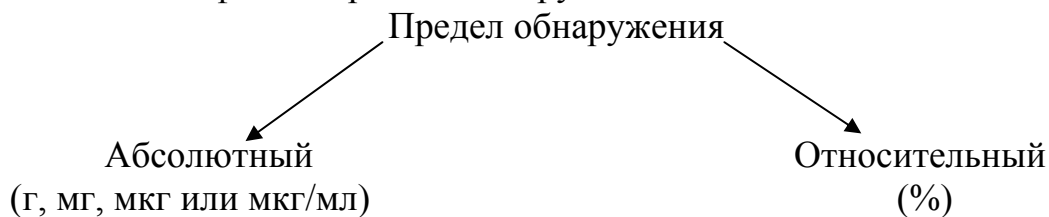


Рисунок 2.2 – Атомно-абсорбционный сигнал

а – хорошее соотношение сигнал/шум; б – плохое соотношение сигнал/шум; в – сигнал и фон на пределе обнаружения.



Обычно заданная доверительная вероятность достаточно высока ($P = 0,95$ или $P = 0,99$). Предел обнаружения может быть задан и минимальным аналитическим сигналом A_{\min} , который можно уверенно отличать от сигнала контрольного (холостого) опыта – $A_{\text{фон}}$.

В атомно-абсорбционном методе пределом обнаружения считают концентрацию элемента, при определении которой аналитический сигнал равен утроенному значению стандартного отклонения флуктуаций фона S_0 фона. Это так называемый трехсигмовый 3σ – критерий. Трехсигмовый критерий обеспечивает статистическую достоверность обнаружения 0,997.

Способы определения предела обнаружения на «чистых» растворах:

1. Многократное измерение абсорбционного сигнала нулевого раствора. Снимают 15-20 показаний цифрового регистрирующего устройства A_i . Рассчитывают значение стандартного отклонения фона

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{A} - A_i)^2}{n-1}} \quad (2.3)$$

Далее рассчитывают предел обнаружения, как $C_{\min, p} = \frac{3S_0}{S}$, где S – коэффициент чувствительности.

2. В течение 30-60 секунд записывают «шумовую дорожку» на самописце, после чего оценивают предел обнаружения по градуировочной кривой как концентрацию, соответствующую сигналу, который равен утроенному значению стандартного отклонения сигнала нулевого раствора.

Пределы обнаружения некоторых элементов на атомно-абсорбционном спектрометре Сатурн-3 для «чистых» растворов приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2 – Пределы обнаружения элементов при использовании спектрометра Сатурн-3

Элемент	Предел обнаружения	
	пламя, мкг/мл	графитовая трубчатая печь, мкг/л
Al	0,15	
V	0,08	
Bi	0,10	3,0
W	2,0	
Ga	0,05	5,0
Ge	0,20	30
Fe	0,015	
Au	0,03	
Ir		40
In	0,07	1,5
Cd	0,007	0,05
K	0,005	
Ca	0,004	
Co	0,025	0,6
Mg	0,0007	
Mn	0,004	0,05
Cu	0,004	0,5
Mo	0,06	
Na	0,0015	
Ni	0,02	4,0
Nb	10	
Sn	1,0	5,0
Pt	0,4	8,0
Pd		1,5
Hg	0,4	
Rh		2,0
Pb	0,05	0,5
Ag	0,004	0,1
Sb	0,06	2,0
Tl	0,06	0,5
Ta	10	
Te	0,45	1,0
Ti	0,4	
Rb	0,01	0,4
Cr	0,005	0,8
Cs	0,006	3,0
Zn	0,004	
Zr	4,0	

В монографии М.Э. Брицке приводится методика оценки предела обнаружения из так называемых скедастических кривых. Это зависимости стандартного S и относительно стандартного отклонения S_r сигнала абсорбционности определяемого элемента от его концентрации.

Для многих аналитических методов, в том числе и для атомно-абсорбционного анализа, графики зависимости S и S_r от концентрации имеют вид, показанный на рис. 2.3.

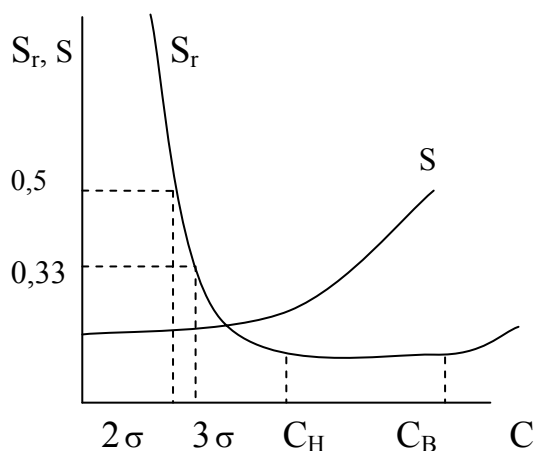


Рисунок 2.3 – Вид зависимости стандартного отклонения S и относительного стандартного отклонения S_r от концентрации определяемого элемента: 2σ и 3σ – концентрации, соответствующие пределам обнаружения по 2σ и 3σ - критерию; C_H и C_B – границы диапазона рабочих (оптимальных) концентраций.

Видно, что относительное стандартное отклонение S_r в довольно большом диапазоне концентраций имеет почти постоянное значение, близкое к минимальному, которое для современных приборов высшего класса обычно не превышает 0,01-0,02. Этот диапазон называют диапазоном «рабочих концентраций», а его границы указывают в инструкциях и проспектах приборов. При уменьшении концентрации определяемого элемента в растворе S_r возрастает, особенно резко вблизи предела обнаружения. Наиболее выгодно работать именно в диапазоне концентраций, в котором S_r постоянно и близко к минимальному.

По 2σ -критерию предел обнаружения – это концентрация, сигнал для которой равен удвоенной величине стандартного отклонения S_o . Тогда

$$S_r = \frac{S_o}{2S_o} = 0,5 \quad (2.4)$$

По 3σ -критерию

$$S_r = \frac{S_o}{3S_o} = 0,33 \quad (2.5)$$

Откладывая на оси ординат значение S_r , равное соответственно 0,5 и 0,33, по скедастической кривой определяют величину предела обнаружения. Видно, что при определении предела обнаружения по 3σ -критерию погрешность ниже (около 33 %), т.е. это более надежный критерий.

Способы снижения предела обнаружения:

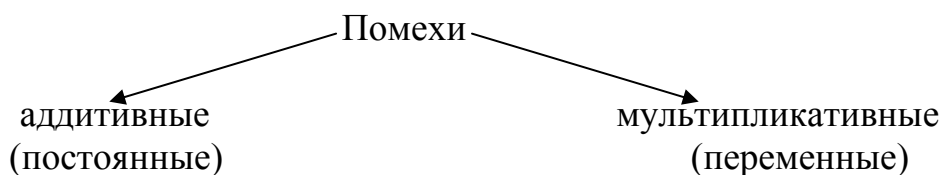
1. Использование максимальной яркости свечения источника (но без самообращения соответствующей линии).
2. Максимально возможная ширина щели, но не приводящая к перекрытию другими близкими линиями.
3. Минимизация неселективного поглощения.
4. Усреднение сигнала и умеренное подавление шумов (демпфирование).
5. Общая оптимизация соотношения сигнал/шум.

Для спектрометров с большими потерями света (например, двухлучевые с усложненной оптической схемой) снизить предел обнаружения можно, если перейти на однолучевой режим.

Воспроизводимость. Воспроизводимость атомно-абсорбционного метода определяется:

- 1) случайными погрешностями анализа, возникающими на всех предшествующих стадиях аналитического процесса;
- 2) погрешностями, возникающими при атомно-абсорбционных измерениях.

Воспроизводимость зависит от помех различного типа. Любое влияние на аналитический сигнал, вызывающее его ухудшение, называется помехой. Различают 2 вида помех.



Присутствие какого-либо постороннего компонента в пробе приводит к сложению аналитического сигнала с сигналом, обусловленным этим компонентом. Градуировочный график параллельно смещается. Метод добавок не устраняет аддитивные помехи.

Какой-нибудь компонент пробы не дает сам сигнал. Но он усиливает или ослабляет аналитический сигнал. Изменяется угол наклона (чувствительность) градуировочного графика без его параллельного смещения. Мультипликативные помехи могут быть связаны с влиянием основного компонента, смещением равновесия в газовой фазе и т.д. Метод добавок устраняет мультипликативные помехи.

Суммарная воспроизводимость атомно-абсорбционных измерений согласно закону сложения погрешностей может быть представлена:

$$S = \sqrt{S_{\text{ист.}}^2 + S_{\text{атом}}^2 + S_{\text{электр.}}^2}, \quad (2.6)$$

где $S_{\text{ист.}}$ – стандартное отклонение флуктуаций источника;
 $S_{\text{атом.}}$ – стандартное отклонение флуктуаций атомизатора;

$S_{\text{электр.}}$ – стандартное отклонение электронного регистрирующего устройства.

Причем, как правило, $\sqrt{S_{\text{ист}}^2 + S_{\text{электр}}^2} < S_{\text{атом.}}$, т.е. основным источником шумов является атомизатор. Пламя – это динамическая система, геометрия и стехиометрия которой меняется в известных пределах, и для которой характерны локальные температурные перепады, завихрения и т.д. Флуктуации собственного поглощения пропорциональны величине абсорбции пламени и могут быть снижены применением более окислительного пламени, выбором оптимальной рабочей высоты пламени, подходящего растворителя и уменьшением концентрации в растворе основных компонентов пробы. Стабильность атомизации зависит от конструкции горелки, режима горения (наиболее стабильное горение наблюдается у стехиометрического пламени), стабильности работы системы распылитель – горелка и процессов атомизации определяемого элемента. При прочих равных условиях трудно-атомизируемые металлы более чувствительны к флуктуациям пламени и определяются с худшей воспроизводимостью.

Флуктуации источника $S_{\text{ист.}}$ зависят от конструкции и питающего тока лампы. Так, лампы с полым катодом для As, Bi, Te, Se, Sn работают менее стабильно. Единственный параметр, которым аналитик может управлять – это ток лампы. При более высоком токе воспроизводимость улучшается (в особенности для легколетучих металлов и элементов, соединения которых легко атомизируются – Ag, Cd, Cu, Zn, щелочные металлы.) Но при этом уменьшается время жизни лампы, несколько снижется чувствительность и сужается линейная часть градуировочного графика.

Для однолучевого спектрометра шум и дрейф светового потока после включения лампы в течение 15 – 30 минут значительно уменьшается. Для двухлучевых приборов шум источника вообще большой роли не играет. Шум, связанный с нестабильностью электронной схемы $S_{\text{электр.}}$, как правило, низок. Наиболее существенный вклад вносит фотонный шум фотоумножителя, пропорциональный корню квадратному из интенсивности светового потока (как от источника, так и от атомизатора). Поэтому шум фоновой эмиссии фотоумножителя становится значительным при определении элементов с сильным излучением в пламени (Ca, Ba, Cs, K, Li, Na, Rb) или элементов, чьи линии расположены в области спектра со значительной собственной эмиссией пламени, или радикалов, образующихся при пиролизе макрокомпонентов. Например, абсорбционный сигнал нестабилен при определении бария в светящемся сильно восстановительном воздушно-ацетиленовом пламени или при избытке в растворе кальция и лантана из-за значительной эмиссии радикалов CaOH^\bullet и LaO^\bullet и самого пламени вблизи линии бария с длиной волны 553,6 нм.

Правильность. Правильность аналитического метода характеризуется отклонением среднего результата большого числа определений от истинного (надежно установленного) содержания элемента в пробе. Правиль-

ность тем выше, чем меньше систематическая погрешность метода. Причиной систематических ошибок, специфичных для атомно-абсорбционного анализа, являются:

- временной дрейф нулевой линии (особенно для однолучевых спектрометров);
- временной дрейф чувствительности;
- влияния, вызванные различием валового состава проб и стандартных растворов.

Эффективность атомизации зависит от многих факторов, некоторые из которых могут постепенно и неконтролируемо меняться во времени. Это, в свою очередь, приводит к дрейфу чувствительности измерения.

Интенсивность светового потока, ширина эмиссионной линии, соотношение интенсивностей аналитической и соседних линий заметно дрейфуют в первые 10-30 минут после включения лампы. Электронные блоки также подвержены определенному временному дрейфу. От нагревания постепенно меняются размеры щели горелки и длина волны, на которую настроен монохроматор. В дрейфе этих параметров определенную роль играют и неизбежные вибрации компрессора. При длительном распылении растворов с высоким содержанием солей на щели горелки откладываются соли и углерод; это заметно меняет давление и расход распыляющего газа, а также соотношение горючего газа и окислителя.

Дрейф чувствительности, приводящий к систематической погрешности, следует по возможности исключать. Это достигается рациональной методикой измерения: проведением серии измерений за короткий промежуток времени, частым чередованием измерений пробы, стандартного раствора и растворителя, частым распылением нулевого раствора и проверкой положения нулевой линии.

Для электротермических атомизаторов наблюдается дрейф чувствительности, вызываемый:

- накоплением продуктов пиролиза предшествующих проб (углерод, труднолетучие соли);
- заражением (особенно для труднолетучих и карбидообразующих элементов);
- ухудшением контакта между графитовой трубкой и токоподводами;
- изменением свойств поверхности печи (пиролизного покрытия, пористости), механическими повреждениями поверхности кончиком дозатора;
- постепенным уменьшением толщины стенок в результате возгонки и окисления графита и др.

Дрейф чувствительности можно исключить, применяя помимо рациональной методики измерения еще и метод стандартных добавок, который типичен при работе с электротермическими атомизаторами. Радикальное решение проблемы воспроизводимости и правильности электротермических методов дает программное управление температурой с обратной свя-

зью, регистрация интегральной абсорбционности и автоматизация дозировки пробы.

Влияния посторонних компонентов, присутствующих в анализируемых пробах, также могут приводить к систематическим погрешностям.

Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. В чем разница понятий «чувствительность» и «предел обнаружения»?
2. Рассчитайте характеристические концентрации при атомно-абсорбционном определении элементов, используя следующие данные:

Элемент	Концентрация	Измеренные параметры поглощения или пропускания
Ni	10 мкг/мл	$A = 0,292$
Sn	100 мкг/мл	$T = 80 \%$
Ag	0,0185 моль/л	$A = 0,151$

3. Вычислите характеристическую концентрацию германия при его атомно-абсорбционном определении, если при концентрации 100 мкг/мл абсорбционность германия составляет $A = 0,352$.
4. Характеристическая концентрация марганца при его атомно-абсорбционном измерении в пламени ацетилен-воздух составляет 0,05 ppm. Вычислить молярную концентрацию Mn (II).
5. Вычислить характеристическую массу таллия при его электротермическом определении, если при введении 20 мкл раствора таллия (I) с концентрацией $3,75 \cdot 10^{-6}$ г/л интегральная абсорбционность составила $Q_A = 0,110$.
6. Перечислите приемы, повышающие чувствительность атомно-абсорбционного определения железа в 0,01 М растворе азотной кислоты в пламени ацетилен-воздух.
7. Как можно уменьшить чувствительность при атомно-абсорбционном определении кальция в питьевой воде?
8. От каких факторов зависит величина предела обнаружения в атомно-абсорбционном методе?
9. Перечислите причины возникновения фона (шума) при пламенном и электротермическом атомно-абсорбционном измерениях.
10. Как количественно можно охарактеризовать правильности и воспроизводимость результатов атомно-абсорбционного анализа?
11. Способы проверки правильности результатов атомно-абсорбционного метода.
12. Перечислите возможные способы снижения предела обнаружения пламенного атомно-абсорбционного определения меди в кислотных минерализатах биологических тканей.
13. Какими приемами устраняются причины систематических погрешностей, специфичных для атомно-абсорбционного анализа?

14. При госповерке атомно-абсорбционного спектрометра была проведена серия измерений стандартного раствора меди (II) и получены следующие значения абсорбционности A : 0,242; 0,244; 0,238; 0,232; 0,240; 0,246; 0,246; 0,240; 0,230; 0,242. Через полчаса повторили измерение: 0,244; 0,246; 0,250; 0,241; 0,240; 0,252; 0,254; 0,248; 0,240; 0,246. Оцените погрешность измерения сигнала. Является ли разница результатов двух измерений статистически значимой?
15. При атомно-абсорбционном определении массовой доли натрия в стандартном образце предприятия (СОП) баббита кальциевого БК2 с аттестованным содержанием натрия $0,200 \pm 0,007 \%$ были получены следующие результаты (%): 0,195; 0,199; 0,206; 0,204. Содержит ли методика систематическую погрешность?

Раздел 3. Техника и методика работы на атомно-абсорбционных приборах

Общий порядок подготовки прибора к работе, принцип и очередность подготовительных и рабочих операций для приборов разных моделей примерно одинаковы. Процедура подготовки атомно-абсорбционного спектрометра к работе обычно указывается в инструкции к конкретному прибору. При подготовке к работе в первую очередь проверяется подключение прибора к электрическим, газовым сетям, системе водяного охлаждения, наличие вытяжной вентиляции над прибором. При атомизации проб в пламени и в электротермических атомизаторах выделяются токсичные пары и тепло. Вытяжная вентиляция должна удалять газы и пары со скоростью не меньше 5 л/с.

После установки в прибор необходимой лампы (источник резонансного излучения – лампа с полым катодом или высокочастотная безэлектродная лампа) прибор включают в электросеть и для стабилизации режима предварительно прогревают схемы питания и источники излучения. Это особенно важно при работе на однолучевых приборах. В зависимости от прибора и лампы время прогрева составляет от 10 до 30 минут. Устанавливают оптимальную величину тока через лампу, которая обычно составляет две трети от максимальной, указанной на лампе. Во время прогрева лампы необходимо установить необходимый размер (ширину) входной щели монохроматора, вывести на входную щель монохроматора аналитическую линию определяемого элемента. Высокая чувствительность и точность измерений обеспечивается при тщательной установке источника резонансного излучения и атомизатора на оптической оси, а изображение источника сфокусировано на входной щели монохроматора. Монохроматор и осветительная оптика обычно отъюстированы при изготовлении, а для юстировки источника резонансного излучения и атомизатора предусмотрена возможность регулировки пространственного положения щели горелки или оси трубки относительно оптической оси прибора. Установка источника резонансного излучения на оптическую ось осуществляется перемещением лампы в двух взаимно перпендикулярных направлениях с помощью регулировочных винтов. Контроль юстировки источника проводят по углу отклонения стрелки на шкале прибора. Когда катод источника резонансного излучения установлен на оптической оси, угол отклонения стрелки максимальный. Если работа проводится с коррекцией фона, необходимо включить в сеть лампу корректора фона, которая обычно отъюстирована при изготовлении прибора. Когда обе лампы прогреются, необходимо сбалансировать их сигналы в соответствии с инструкцией к прибору.

Юстировка щели горелки или трубки электротермического атомизатора осуществляется также путем изменения пространственного положения насадки горелки или трубки атомизатора с помощью регулировочных винтов. Положение горелки регулируется сначала без

пламени, по «зайчику» от источника характеристического излучения с помощью листа бумаги. «Зайчик» должен располагаться симметрично над щелью горелки при перемещении вдоль всей длины, а центр «зайчика» — выше среза горелки на 5–7 мм. Окончательно положение горелки относительно оптической оси можно уточнить юстировочными винтами при распылении в пламя раствора, содержащего определяемый элемент. При этом добиваются максимального значения аналитического сигнала.

Подготовка к работе горелки и распылителя. Прежде чем зажечь пламя, целесообразно проверить работу горелки и распылителя. На горелке должна быть насадка, соответствующая составу горючей смеси, с которой предполагается работать. Для работы с пламенем смеси закись азота–ацетилен можно применять только специальную насадку, более короткую, чем для пламени воздух–ацетилен. Высота водяного столба в сосуде гидрозатвора должна быть не меньше 10–15 см.

Характер работы по юстировке распылителя зависит от его конструкции (регулируемой или жесткой). Распылители жесткой конструкции отрегулированы при изготовлении так, чтобы обеспечить оптимальную эффективность распыления. Проверка работы распылителя жесткой конструкции сводится к следующему: проверяется, не засорился ли капилляр, через который подается раствор в распылитель, и не уменьшилась ли эффективность распыления. Распылитель нежесткой конструкции можно регулировать в процессе эксплуатации с целью получения требуемой скорости и максимального аналитического сигнала или только с целью изменения скорости (медленная скорость распыления необходима при анализе небольших объемов раствора).

Если при контроле распылителя обнаружено, что засорился капилляр, то его необходимо прочистить с помощью тонкой проволоки. Распылитель, распылительную камеру и горелку необходимо поддерживать в чистом состоянии. Частота промывки зависит от насыщенности солями анализируемых растворов. Отложения органических соединений, углерода и солей можно удалить струей воды и с помощью мочалок, щеток и нейтральных моющих средств, применяемых для мытья посуды. Нельзя чистить поверхность насадки и щель горелки металлическими предметами, т.к. можно оставить царапины на поверхности, которые нарушают ламинарность газового потока через щель горелки и таким образом ухудшают характеристики пламени. Щель горелки можно чистить кусочком твердой бумаги или картона.

Окончательная проверка работы распылителя и горелки проводится при распылении контрольного раствора в пламя. Прежде, чем зажечь пламя, необходимо установить в подводящей газовой системе требуемое инструкцией давление газов. При этом подают в горелку сначала воздух, а затем горючий газ (в частности, ацетилен). Чтобы предотвратить проскок пламени в горелку, лучше перед поджиганием пламени устанавливать скорость потока газов несколько выше нормальной. Это особенно важно при

работе с газовой смесью закись азота–ацетилен имеющей высокую скорость горения. При гашении пламени также необходимо превышение скорости потока газов над скоростью горения пламени. Поэтому газы включают в определенном порядке: сначала горючий газ, затем газ–окислитель. Если после поджига пламя отрывается от горелки, это означает, что скорость потока газовой смеси высока по сравнению со скоростью горения. С помощью вентиля в газораспределительном блоке следует отрегулировать соотношение скоростей потоков горючего газа и окислителя (воздуха) так, чтобы обеспечить спокойное горение пламени.

Дальнейшую подготовку к работе системы распылитель – горелка лучше проводить при распылении в пламя контрольного раствора, для которого известна величина аналитического сигнала при оптимальных условиях распыления и атомизации. Удобно для этой цели приготовить растворы с такой концентрацией определяемого элемента, для которой величина абсорбционности составляет 0,1 – 0,2 и не выходит за пределы прямолинейной части градуировочного графика. Если полученная величина аналитического сигнала меньше контрольной, то проводят контрольную проверку оптимальности выбранных условий (юстировка источника характеристического излучения, горелки, условий распыления, соотношение газов в горючей смеси и др.). Только после такой проверки можно сделать заключение о снижении эффективности распыления в системе распылитель – горелка.

В процессе эксплуатации, когда используется обогащенное пламя и распыляются богатые солями (~ 10 мг/мл) растворы, быстро образуется осадок солей и копоти на краях горелки. Устранить этот нагар лучше при выключенном пламени.

Атомизация растворов в пламени при полном испарении частиц аэрозоля обеспечивает идентичность состава атомных паров в поглощающем слое и состава растворов. Стабильность аналитического сигнала достигается за счет динамического равновесия в поглощающем слое, когда скорость поступления атомов из аэрозоля равна скорости выноса их потоком газов в пламени. Время, затраченное на установление динамического равновесия, зависит от конструктивных особенностей системы распылитель – горелка (обычно необходимо 3 – 5 с). За это время расходуется около 1 мл раствора. Если в одном растворе необходимо измерить концентрацию нескольких элементов, то расходуются большие объемы раствора, т.к. атомно – абсорбционный аналитический сигнал измеряется для каждого элемента последовательно из новой дозы раствора.

При работе в режиме электротермической атомизации необходимо:

- установить атомизатор вместо горелки; с помощью винтов, перемещающих его по горизонтали и вертикали, произвести его юстировку таким образом, чтобы через печь проходило максимальное количество света от источника излучения;
- включить блок управления и ввести необходимую программу. Выбору

программы нагрева электротермического атомизатора посвящен раздел 5.6 данной книги;

- открыть баллон с защитным газом и подать на прибор необходимое давление;
- открыть водопроводный кран и установить необходимый расход охлаждающей воды через атомизатор;
- включить блок питания атомизатора;
- произвести прогон программы без включения питания;
- произвести очистку кюветы обжигом при температуре, большей или равной той, которая установлена в программе для атомизации соединений определяемого элемента, до тех пор, пока сигнал при обжиге не станет незначимым;
- из раствора пробы отбирают специальной пипеткой – дозатором аликвоту раствора 20–30 мкл и вводят ее внутрь трубки через отверстие в середине боковой стенки;
- запускают установленную программу нагрева и фиксируют аналитический сигнал.

Если диапазон определяемых содержаний соответствует сравнительно большому сигналу наиболее удобно считывать показания цифрового вольтметра или регистрировать его показания на цифropечатающем устройстве. В пламенном варианте обычно фиксируют среднее значение сигнала за несколько секунд. Такой способ регистрации позволяет быстро проводить измерения при проведении массовых анализов однотипных проб. При работе с электротермическими атомизаторами важно, чтобы детектор, усилитель и система регистрации показаний имели малую постоянную времени (порядка 0,1 – 0,2 с).

При определении относительно низких концентраций, когда величина сигнала не превышает 0,010 – 0,020, более точные измерения можно проводить с использованием регистрации сигнала на ленте потенциометра, причем сигнал может быть «растянут» с помощью делителя напряжения (расширение шкалы). Масштаб выбирается по желанию оператора, причем критерием выбора служит величина флуктуации фона. Расширение шкалы сопровождается повышением уровня шумов. Нет смысла увеличивать масштаб шкалы потенциометра, если уровень флуктуации («шумовая дорожка») более 2 – 3 мм.

Повышение точности в этом случае можно достигнуть за счет усреднения сигнала: увеличение времени записи и постоянной времени прибора (демпферирование). Увеличение постоянной времени позволяет несколько уменьшить амплитуду флуктуаций, однако при этом снижается скорость записи и увеличивается количество распыляемого раствора.

Наличие микропроцессора (или модуля связи, преобразующего снимаемый со спектрометра сигнал в цифровой код и по последовательному интерфейсу передающего его на ЭВМ) позволяет производить расчет

концентраций при произвольной форме градуировочного графика (линейной и нелинейной). Большие возможности имеет микропроцессор при обработке импульсных сигналов, получаемых при работе с электротермическими атолизаторами. Импульсный характер поступления атомных паров в поглощательную ячейку определяет форму сигнала, и поэтому сигнал при записи на подвижную ленту имеет форму пика с одним или несколькими максимумами. Площадь, ограниченная кривой, определяется абсолютной величиной содержания элементов в анализируемом растворе. Если запись пика имеет малую ширину и одну вершину, то аналитическим сигналом может служить высота пика.

Система регистрации фиксирует интенсивность модулированного излучения, прошедшего через атолизатор в присутствии паров анализируемой пробы (I) и без них (I_0). Уменьшение интенсивности модулированного излучения после прохождения его через поглощающую ячейку с парами анализируемой пробы обусловлено селективным поглощением света свободными нейтральными атомами, а также не-селективным поглощением света на резонансной частоте другими химическими соединениями и рассеянием излучения на мелких частицах, присутствующих в атолизаторе. Работа по однолучевой схеме с корректором устраняет эти помехи. Чтобы учесть возможные флуктуации интенсивности обоих источников света, в последних моделях атомно-абсорбционных спектрометров предусматриваются двухлучевые осветительные системы для обоих источников.

Регистрация выходного сигнала осуществляется стрелочными приборами, самописцами, цифровыми устройствами с выдачей результата измерения на цифровом табло или на цифропечатающем устройстве. Каждое из этих регистрирующих устройств обладает определенными достоинствами и также не свободно от недостатков.

Наиболее просты в работе стрелочные приборы. Однако во многих случаях невозможно с достаточной надежностью оценить среднее положение стрелки. Это связано с флуктуациями сигнала из-за изменения концентрации газов и паров в пламени, т.к. анализируемое вещество проходит через пламя в виде отдельных частичек. При выполнении измерений с высоким коэффициентом усиления для определения малых концентраций элемента колебания стрелки становятся нерегулярными и значительными по амплитуде. Для уменьшения амплитуды шумов применяют демпфирование регистрирующих устройств. Однако при значительном демпфировании показания прибора искажаются.

Регистрация выходного сигнала с помощью самописцев имеет ряд преимуществ по сравнению со стрелочными приборами. Сигнал при атомизации в пламени или электротермическом атолизаторе имеет динамический характер, и запись на движущейся ленте приобретает вид пиков, форма которых зависит от кинетики атомизации, инерционности самописца, скорости движения ленты, величины сигнала и интервала

измеряемого напряжения. При этом фиксируются все колебания сигнала, а также дрейф фона. Обычно применяются малоинерционные самописцы, у которых время пробега шкалы меньше 1с. На самописце имеется возможность менять скорость движения ленты и интервал измеряемых напряжений. Техника регистрации спектров поглощения при импульсном испарении в электротермических атомизаторах сложнее, чем при равновесном, т.к. надо регистрировать быстро меняющийся сигнал. Поэтому для записи сигнала при импульсном испарении проб применяются самописцы с временем пробега шкалы около 0,1с. Запись сигнала малоинерционным самописцем позволяет проводить исследование формы сигнала при атомизации в электротермических атомизаторах и других случаях импульсной атомизации проб.

Атомно–абсорбционные приборы в ряде случаев снабжены цифровыми вольтметрами с выдачей результата на световом табло или цифропечатающем устройстве. Цифровая регистрация позволяет избежать ошибок неправильного отсчета положения стрелки или высоты пика на ленте. Кроме того, при цифровой регистрации можно получить средний сигнал или провести интегрирование сигнала за определенное время. Процесс усреднения проводится в таком порядке: выполняются десятки или сотни мгновенных замеров величины сигнала в процессе распыления раствора в пламя в течение нескольких секунд. Пересчетное устройство суммирует все результаты замеров и вычисляет среднее. При интегрировании проводится непрерывное суммирование сигнала в течение определенного времени (несколько секунд). Усредненный сигнал поступает на световое табло или на цифропечатающее устройство. Если регистрирующая система имеет мини-ЭВМ, то появляется возможность регистрировать сигнал либо в единицах абсорбционности (оптической плотности), либо в единицах концентрации. Если регистрация проводится в единицах концентрации, то необходимо ввести в память ЭВМ данные об образцах сравнения. Практически все атомно–абсорбционные спектрометры могут работать в эмиссионном варианте, т.е. выделять спектральные линии, излучаемые атомами и ионами в атомизаторе, регистрировать и измерять их интенсивность. Показания измерительных приборов пропорциональны интенсивности излучения и выражены в произвольных единицах. В атомно–абсорбционном спектрометре сигнал с фотоумножителя поступает на специальный усилитель, который работает как синхронный детектор и как линейный усилитель модулированных сигналов. Чтобы использовать его для усиления и регистрации интенсивности излучения пламени или другого атомизатора, необходимо это излучение модулировать до входа в фотоумножитель или после него с такой же частотой, на какую усилитель настроен. Такое преобразование излучения осуществляется специальным модулятором, включающимся в работу при переключении рукоятки на передней панели прибора в положение «эмиссия».

При работе на атомно–абсорбционных спектрометрах в эмиссионном

варианте необходимо учитывать, что спектры эмиссии богаче линиями по сравнению со спектрами поглощения атомов и вероятность спектральных наложений в спектрах излучения значительно выше.

Связь между величиной абсорбционности и концентрацией описывается уравнением $A=klC$. Метод атомно–абсорбционной спектрометрии относительный и поэтому для установления вида зависимости A от C используют стандартные растворы, в которых концентрация определяемого элемента известна. Концентрация определяемого элемента в стандартных растворах устанавливается в диапазоне ожидаемых изменений содержания его в растворах анализируемых проб. При введении в атомизатор стандартных растворов измеряют величину сигналов и строят градуировочный график в координатах показания прибора – концентрация. При этом учитывают холостой опыт и по оси ординат откладывают разностный аналитический сигнал (разность сигналов в испытуемом и холостом опытах). Обычно ось концентраций (независимые переменные) выбирается в качестве оси абсцисс.

При этом используют следующие основные способы определения концентрации анализируемого элемента в пробе.

1. Метод градуировочного графика.

Он основан на использовании водных градуировочных растворов определяемого элемента, концентрация которых известна (надежно установлена). Если методика предполагает использование буферных добавок к анализируемому раствору, то их вводят и в градуировочные растворы в одинаковой концентрации. Следует также стараться поддерживать одинаковую концентрацию кислоты в пробах и градуировочных растворах. После распыления градуировочных растворов (обычно трех – четырех) проводят измерение растворов проб (8 – 10), после чего проверяют хотя бы одну точку градуировочного графика. Расхождение между величинами сигналов градуировочного раствора не должно превышать утроенного стандартного отклонения для данного уровня концентраций. По окончании измерений проверяют всю калибровочную кривую. Большинство атомно–абсорбционных методик требуют проведения двух измерений. Для исключения возможных погрешностей рекомендуется распылять растворы проб сначала в одном порядке, затем – в обратном. Обычно градуировочный график имеет вид прямой, выходящей из начала координат. Для больших величин абсорбционности A (порядка 0,3 и более) наблюдается искривление графика – уменьшается чувствительность аналитического сигнала. Иногда градуировочный график отклоняется вверх от оси концентраций. Обычно это связано с ионизацией определяемого элемента.

2. Метод добавок.

При анализе нетипичных проб с матрицей неизвестного состава используют метод добавок. В этом случае в качестве стандартных растворов служат анализируемые, которые готовятся к анализу по следующей

программе. Берут 3 – 4 одинаковые порции анализируемого раствора. К каждой порции добавляют объемы раствора – добавки, содержащие различные концентрации определяемого элемента. В первой пробе обычно определяемый элемент отсутствует (C_0 добавки = 0). Во второй его содержание – C_1 ; в третьей C_2 и т.д. Для всех растворов измеряют величину абсорбционности и строят градуировочный график, типичный вид которого показан на рис. 3.1.

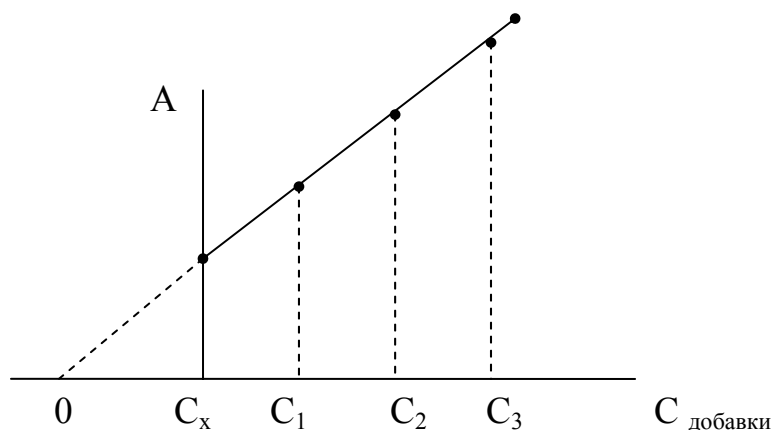


Рисунок 3.1 - Градуировочный график при работе по методу добавок

В методе добавок проблема холостого опыта еще более актуальна. По оси ординат также следует откладывать разностный сигнал A . Через полученные точки проводят прямую до пересечения с осью абсцисс в точке 0. Эта точка будет началом координат, а отрезок $0 - C_x$ будет соответствовать концентрации определяемого элемента в растворе пробы.

Метод стандартных добавок справедлив при выполнении следующих условий:

- линейность градуировочного графика во всем диапазоне определяемых концентраций;
- влияние матричных эффектов остается постоянным при изменении отношения концентрации определяемого элемента к матрице образца;
- идентичность формы химического соединения определяемого элемента в анализируемом растворе и в добавке;
- определение свободно от спектральных влияний;
- неселективные помехи скорректированы.

Использование метода добавок целесообразно при анализе проб неизвестного состава или со сложной матрицей, а также при проверке правильности вновь разрабатываемых методик при отсутствии стандартных образцов. Недостатками метода является его большая трудоемкость и худшая воспроизводимость – величина относительного стандартного отклонения S_r в 2–3 раза больше по сравнению с методом градуировочного графика.

3. Метод ограничивающих растворов.

Для повышения точности результата анализа может быть использован

метод ограничивающих растворов. Он заключается в следующем. По методу градуировочного графика определяют содержание элемента в растворе C_x . Готовят 2 градуировочных раствора с меньшим (C_1) и большим (C_2) содержанием аналита, чем определено в исследуемом растворе. Распыляют растворы в такой последовательности: C_1 , C_x , C_2 , регистрируя соответствующие им величины абсорбционности (A_1 , A_x , A_2). Точное содержание элемента в исследуемой пробе определяют по формуле:

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1) \cdot (A_x - A_1)}{A_2 - A_1}$$

Чем ближе будут между собой содержания аналита в градуировочных растворах C_1 и C_2 , тем точнее будет определено его содержание в пробе. Метод ограничивающих растворов применяется как в пламенном, так и в электротермическом анализе. В последнем случае его использование может позволить сократить количество измерений, продолжительность которых больше, чем для пламенного метода.

Раздел 4. Повышение точности пламенного атомно-абсорбционного анализа

Если один или несколько посторонних компонентов присутствуют в анализируемой пробе, но отсутствуют в градуировочных растворах, то чувствительность определения элемента может быть неодинаковой. Это явление называют в атомно-абсорбционном анализе помехами (влияниями) и являются источниками значительного ухудшения точности результатов анализа. При введении в пламя раствора анализируемого образца протекают различные физико-химические и химические процессы, ведущие к формированию аналитического сигнала. Эти процессы подвержены различным помехам, классификация которых предложена Д. Цалевым. На рис. 4.1 приведены основные процессы, происходящие при введении анализируемого раствора в пламя, и возможные помехи, возникающие на определенных стадиях. Рассмотрим более подробно помехи в пламени и способы их устранения.

Помехи при получении и переносе аэрозоля. В подавляющем большинстве современных спектрофотометров для получения аэрозолей используют пневматическое распыление.

Средний диаметр капель в аэрозоле обратно пропорционален скорости газа относительно жидкости и зависит от физических свойств распыляемого раствора. Диаметр капель уменьшается от 65 до 10 мкм при изменении скорости газа от 50 до 350 м/с. Вязкость и плотность растворителя незначительно влияют на размер капель; уменьшение вязкости и плотности растворителя приводит к росту скорости потребления раствора и способствует росту сигнала. Различие в величине поверхностного натяжения органических жидкостей и воды проявляется в дисперсности аэрозоля; размер капель для органических жидкостей примерно в 1,5-2 раза меньше, чем для воды. Аэрозоль из метилизобутилкетона содержит 65% фракции капель с размером менее 5 мкм, а водный аэрозоль – 35%. Кроме того, эффективность распыления составляет 18,6% для метилизобутилкетона и 6,8% для воды. Благодаря этим факторам значительно снижается предел обнаружения элементов при распылении в пламя органического растворителя.

Для повышения эффективности распыления используют также другие приемы: нагревают водный раствор или газ-носитель перед их поступлением в распылитель, нагревают непосредственно распылительную камеру. Однако при этом ухудшается воспроизводимость измерений.

Порошок графита, добавленного в анализируемый раствор в виде суспензии или коллоидного раствора при определении железа и кадмия, изменяет форму и размер частиц сухого аэрозоля.



Рисунок 4.1 - Процессы, определяющие формирование аналитического сигнала в пламени и классификация помех

В присутствии графита частицы приобретают форму сферы размером ~ 5 мкм, в отличие от частиц в форме стержней, если раствор не содержал графитового порошка. Кроме того, несколько возрастает доля частиц сухого аэрозоля малого размера (менее 1 мкм), что является причиной увеличения чувствительности. Добавление 0,08% графитового порошка также устраняет влияние SO_4^{2-} -иона на аналитический сигнал Ca, Ba, Mg независимо от кислотности среды и природы катионов основы (H^+ , K^+ , NH_4^+).

Время пребывания аэрозоля в пламени определяется скоростью газовых потоков и составляет 10^{-4} с. При кинетическом режиме испарения скорость испарения капель или частиц сферической формы зависит от их размеров. Время, необходимое для полного испарения, равно

$$t = \frac{d_o^2}{k}, \quad (4.1)$$

где d_o – первоначальный диаметр капли;

k – константа, характеризующая скорость испарения.

Квадратичная зависимость скорости или времени испарения капель от их размеров обуславливает быстрый рост степени атомизации раствора при повышении эффективности распыления. Процесс испарения капель аэрозоля можно разбить на 2 стадии: сначала идет испарение растворителя, затем твердого остатка. Размер частиц сухого остатка капель аэрозоля определяется выражением

$$r = \bar{r}_{\text{капли}} \left(\frac{C}{100\rho} \right)^{1/3}, \quad (4.2)$$

где $\bar{r}_{\text{капли}}$ – средний радиус капли;

C – содержание растворенного вещества, мас.%;

ρ – плотность растворителя.

Следовательно, чем больше содержание растворенного вещества, тем больше размер капель, крупнее сухие частицы, медленнее идет испарение аэрозоля. Требование полного испарения капель аэрозоля накладывает ограничения на концентрацию вещества в растворах. Неполное испарение частиц аэрозоля насыщенных растворов приводит к искривлению градуировочных графиков.

Скорость испарения частиц аэрозоля при равных размерах зависит от температуры плавления солей, составляющих частицу, скорости удаления паров от ее поверхности, температуры пламени и режима испарения. В высокотемпературных средах процесс испарения частиц не всегда соответствует кинетическому режиму, возможно термическое разрушение частицы на осколки. При этом пары выбрасываются из частиц в виде отдельных струй. Из капли расплава возможно фракционное испарение, какое наблюдается при испарении из кратера графитового электрода. В ряде случаев возможна сублимация, т.е. испарение из твердого состояния. В наличии такого механизма испарения убеждает присутствие в пламени свободных атомов элементов, которые находятся в частицах аэрозоля в виде термостойких соединений, имеющих температуру плавления выше температуры пламени. Если процесс испарения отличается от кинетического, то время полного испарения частиц определяется уравнением

$$t = \frac{d_o}{k} \quad (4.3)$$

При таком режиме испарения предельная концентрация вещества в растворе может быть больше. В итоге всех процессов испарения в пламени одновременно присутствуют различные соединения, остатки капель и сухие частицы.

Помехи при переносе аэрозоля устраняются относительно просто. В стандартные растворы обычно вводят макрокомпонент, уравнивая его содержание в стандартных растворах и пробах с точностью до 10%. Так, в градуировочные растворы при определении Ca, Na, Zn в кальциевых баббитах по ГОСТ 9519.3-77 вводят фоновый раствор нитрата свинца. Аналогично поступают при определении Ag, Cu, Zn, Bi, Sn, Fe, Mg, Ca в металлическом свинце марок C0, C1, C2, C3C и C3 по ГОСТ 26880.1 – 86. При анализе биологических жидкостей их разбавляют, а иногда, наоборот, вводят в градуировочные растворы глицерин для уравнивания вязкости анализируемых и градуировочных растворов. Применяют также метод добавок.

Еще одной помехой является неравномерное распределение аэрозоля в пламени. Более 80% свободных атомов сосредоточены в узкой центральной зоне пламени шириной 2-3 мм, краевые же зоны оказываются практически “пустыми”, хотя температура их выше. В ряде случаев это дает выигрыш в чувствительности. Так, в присутствии солей или нелетучих кислот в пламени ацетилен-закись азота капли аэрозоля становятся кинетически более инертными, их поперечная диффузия в пламени уменьшается, при этом увеличивается содержание аэрозоля (а, следовательно, и свободных атомов) в узкой центральной зоне над осью горелки. Этот механизм, в частности, объясняет повышение чувствительности определения алюминия в присутствии серной кислоты. Подобный эффект отмечается главным образом для пламени закись азота-ацетилен. Эти помехи можно устранить методом добавок или уравниванием содержания макрокомпонента в пробах и стандартных растворах.

Помехи в конденсированной фазе. Основные причины помех в конденсированной фазе связаны с тем, что время пробега частиц аэрозоля от основания горелки до области оптической оси очень мало (порядка 10^{-3} с). В присутствии мешающих компонентов, которые химически связывают или физически блокируют испарение определяемого элемента, этого времени недостаточно для полного протекания процессов атомизации. Тип помехи можно установить из вида функциональной зависимости “абсорбционность определяемого элемента – концентрация мешающего компонента C_m ”. Наиболее характерные зависимости представлены на рис. 4.2. Блокировка – физическое влияние, связанное с изменением скорости испарения определяемого элемента в присутствии большого избытка матрицы. Физическая блокировка приводит к очень медленному монотонному уменьшению сигнала.

Как правило, в присутствии высоких содержаний матрицы скорость испарения и, следовательно, чувствительность определения понижаются по сравнению со стандартными растворами.

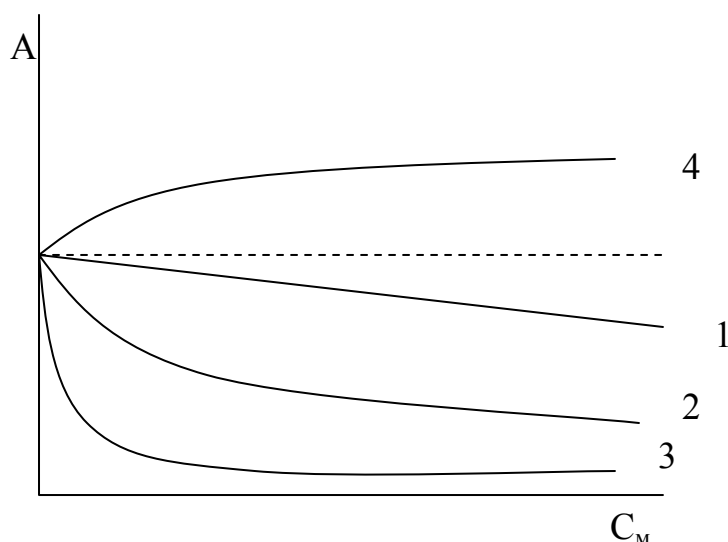


Рисунок 4.2 - Характерные зависимости абсорбционности от концентрации мешающего компонента с различным механизмом помех в конденсированной фазе:

1-физическая блокировка; 2-образование труднолетучих сплавов;
3-образование химических соединений; 4-подавление преждевременного восстановления.

Например, при определении легкоатомизирующихся меди, серебра и свинца в растворе, содержащем 2% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ образуется нелетучая фаза Al_2O_3 , и чувствительность понижается из-за затрудненного испарения определяемых элементов из частиц сухого аэрозоля. Труднодиссоциирующими соединениями в пламени являются также CaO , MgO , V_2O_5 , Nb_2O_5 , AlPO_4 и др. Блокировку можно в значительной степени подавить рациональным выбором растворителя и оптимизацией аппаратных параметров. Подходящими растворителями являются кислоты (HCl , HClO_4 , CH_3COOH , HNO_3), а также раствор аммиака, т. к. соли указанных кислот сравнительно легколетучи. Наоборот, при использовании нелетучих H_2SO_4 и H_3PO_4 , а также едких щелочей, допускается значительно более низкая концентрация матрицы. Эффект блокировки можно скомпенсировать уравниванием концентрации макрокомпонентов в пробах и градуировочных растворах. Применяется и метод добавок.

При образовании труднолетучих сплавов или твердых растворов (рис. 4.2, кривая 2) эффект значителен, но кривая не имеет резкого перегиба, характерного для химических помех. Образование сплавов характерно для платиновых металлов, хрома и молибдена.

Наиболее многочисленны химические помехи (кривая 3, рис. 4.2). Они вызваны образованием в пламени труднолетучих соединений определяемого и мешающего компонента. Кривая при этом имеет четкий перегиб, помеха проявляется уже при малых концентрациях мешающего компонента. Часто место перегиба определяется стехиометрией

образующегося труднолетучего соединения. Химические помехи специфичны. В самом общем виде образующееся соединение представляет собой смешанный оксид формулы $A_xB_yO_z$. Некоторые из подобных соединений изучены методами молярных отношений, изомолярных серий и рентгеноструктурным анализом. В пламени могут образовываться следующие соединения : $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $BaTiO_3$, $MgAl_2O_4$, $CaSiO_3$, $MgZrO_3$, $AlLaO_3$, AlV_2O_4 , $CaO \cdot 2MoO_3$, $Ca_2Fe_2O_3$, $CaAl_4O_7$. Химическим помехам подвержены многие определяемые элементы (Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Y, La, PЗЭ, Sn, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo). Мешающими элементами обычно являются B, Al, Si, Ti, Zr, P, V, Mo, W.

Уменьшить или устранить помехи в конденсированной фазе можно, используя следующие приемы.

1. Оптимизация аппаратурных параметров.

Высота светового пучка над горелкой определяет время пробега частицы, поэтому при большей рабочей высоте пламени помехи уменьшаются. Например, при определении Ni и Ca в пламени ацетилен-воздух влияние многих элементов уменьшается при увеличении высоты светового пучка над горелкой. Кроме того, для многих элементов в окислительном пламени (избыток воздуха) помехи уменьшаются или полностью устраняются благодаря высокой температуре пламени, отсутствию преждевременного восстановления и карбидообразования в конденсированной фазе. Напротив, в восстановительном воздушно-ацетиленовом пламени наблюдаются химические помехи даже для таких легкоатомизирующихся элементов, как Co, Fe, Mn, Ni, Cr и др.

2. Повышение дисперсности аэрозоля. Это может быть достигнуто настройкой распылителя, а также оптимизацией положения импактора (стеклянный или танталовый шарик, установленный в смесительной камере на выходе из распылителя, который обеспечивает дополнительное разбивание более крупных капель аэрозоля на более мелкие). Дисперсность аэрозоля, как отмечалось выше, может быть увеличена добавкой органического растворителя. Например, депрессирующее влияние фосфат-иона на определение кальция можно устранить добавкой 50% ацетона.

3. Использование высокотемпературных пламен. Некоторые депрессирующие помехи, проявляющиеся в низкотемпературных пламенах, можно устранить переходом к пламени закись азота-ацетилен.

4. Введение специальных добавок спектрохимических буферов. Буфер вводят как в растворы проб, так и в градуировочные и холостые растворы. По механизму действия буферы делятся на защитные, испаряющие, освобождающие.

Защитные добавки разделяют определяемый и мешающий компоненты в частице аэрозоля. Иногда в качестве защитных добавок используют органические реагенты, которые связывают мешающий элемент в устойчивые растворимые комплексы. В качестве испаряющих

добавок используют легколетучие, термически неустойчивые соединения, такие как NH_4Cl , HBF_4 , NH_4ClO_4 , Na_2SO_4 и др., которые испаряются и попадают в пламя даже при низких температурах и по этой причине улучшают дисперсность сухого аэрозоля, либо же взаимодействуют с определяемым элементом, переводя его в летучие соединения (например, в хлориды, хлораты, фториды, сульфиды и т.п.). Освобождающие добавки обладают специфическим химическим действием и прежде всего устраняют причину подавления атомизации определяемого элемента, связанную с образованием между определяемым и мешающим компонентами труднолетучих химических соединений. Резкого разделения между защитными, испаряющими и освобождающими добавками нет, они оказывают комбинированное действие и особенно эффективны при совместном использовании. Смеси защитных, испаряющих и освобождающих добавок позволяют уменьшить общее количество вводимого буфера и, следовательно, снизить величину сигнала холостой пробы. Примеры освобождающих, испаряющих и защитных добавок приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Спектрохимические добавки-буферы

Определяемые элементы	Мешающий компонент	Добавка	Механизм действия добавки
Cr, Mo	Fe и легирующие компоненты стали (Ni, V и др.)	гидроксиламин, гидразин	испаряющая+освобождающая
Mo	Cr, Fe, Ni, Co, V	формамид, мочеви́на, этаноламин, гидроксиламин	освобождающая
V	компоненты стали	8-оксихинолин	защитная
Si	Ca	8-оксихинолин	защитная+освобождающая
Cr, Fe, Pb, Au	многие катионы и анионы	KCN	освобождающая
Fe	H_2PtCl_6 , K_2PdCl_4 , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	аминосulfосалициловая и sulfосалициловая кислоты	защитная+освобождающая
Mn, Cr, Ni	Mo, Rh, H_3PO_4 , Si, Ge, V, As, Sb	цианоацетиальдегид-гидразон	освобождающая+защитная
Co, Ni, Cu	W	додецилсульфат натрия	защитная

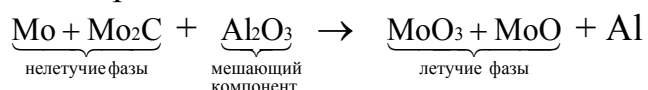
Rh	ЭДТА, 8-оксихинолин, сульфосалициловая к-та, пирогаллол, глицерин	бутиламин + HClO_4	защитная + испаряющая
Ca	лимонная, винная, щавелевая к-ты	HBr , HCl , HI	освобождающая + испаряющая
Mg	Si	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{HNO}_3$	
Ca, Mg, Sr, Ba	SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Si, Al, Ti.	HClO_4 + глицерин	защитная
Ca, Mg, Sr, Ba	Al, Cr, PO_4^{3-} , Si	SrCl_2 или LaCl_3	освобождающая
Fe, Mn, Cr, Co, Ni	Si, Ca, Mg	Cs + La	освобождающая + подавление ионизационных помех
Fe, Mn	Si	CaCl_2 или BaCl_2	освобождающая
Mo, V	Ca	AlCl_3	освобождающая
Sr	Al, Si, PO_4^{3-}	ЭДТА	защитная
Cr, Mo	Ca, Fe	1 – 2 % NH_4Cl	испаряющая
Cr, Mo, W	многие элементы	Na_2SO_4	испаряющая
Ca	оксикарбоновые кислоты	HI	испаряющая
Ca	W	диэтилентриаминпентаукусная к-та + NH_4OH	испаряющая + защитная
Sr	Cu, Ni, PЗЭ	ЭДТА + CsCl + NH_4Cl	испаряющая + защитная
Yb	H_2SO_4 , H_3PO_4	сульфосалициловая кислота + додецилсульфат Na	защитная
Os, Pt, Ru	благородные металлы	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CdSO}_4 + \text{глицерин}$	защитная
Mg, Al	Si	HBF_4	испаряющая + освобождающая
Mo	Ca + $\text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AlCl}_3$	испаряющая + освобождающая
Cr	многие элементы	$\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	испаряющая + защитная
PЗЭ	взаимные влияния	NH_4ClO_4	испаряющая + защитная

Из данных табл. 4.1 следует, что химическим влияниям подвержены многие элементы (Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Y, La, PЗЭ, Sn, Zr, V, Nb,

Ta, Cr, Mo, Fe, благородные элементы). Мешающими элементами обычно являются В, Al, Si, Ti, P, Zr, V, S, Mo, W. Введение значительного количества (0,5-2%) освобождающей добавки может само по себе создать нежелательный матричный эффект или другие методические осложнения (высокие сигналы холостой пробы, недостаточная растворимость реагента в применяемом растворителе, засорение щели горелки, увеличение стоимости анализа и др.). Поэтому особенно эффективно применение смесей различных по действию добавок – спектрохимических буферов.

И, наконец, еще один тип помех в конденсированной фазе – косвенные влияния (рис. 4.2, кривая 4). В восстановительном воздушно-ацетиленовом пламени и пламени ацетилен-закись азота возможны влияния, при которых трудноатомизируемые элементы увеличивают сигналы других элементов. Предложено следующее объяснение этого влияния. Элементы, более трудно летучие в металлическом состоянии или в форме карбидов, чем в виде оксидов, определяются в восстановительном пламени с низкой чувствительностью. Это связано с тем, что еще в твердых аэрозольных частицах происходит восстановление элемента до нелетучих продуктов. Присутствие оксидов других элементов способствует процессу окисления определяемого элемента до более летучего оксида. В этом случае испарение аэрозольных частиц преобладает над процессом восстановления и получения нелетучих фаз.

Так, в присутствии кислородных соединений алюминия в восстановительном пламени повышается чувствительность определения Ti, V, Mo и др. благодаря протеканию следующего высокотемпературного процесса:



Отдельно рассматриваются в пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии помехи в газовой фазе. В их основе лежат сравнительно легко учитываемые равновесные процессы, а именно – влияние на диссоциацию в пламени соединений определяемого элемента, влияние на образование определяемым элементом новых молекулярных соединений в газовой фазе (ассоциация), влияние на равновесие процесса ионизации. Действие первых двух процессов ограничено, оно проявляется главным образом при определении щелочных и щелочноземельных элементов в низкотемпературном пламени. В этом случае избыток в пробе галогенид- и гидроксид-ионов сдвигает равновесие между галогенидами и гидроксидами металлов в пламени. Наличие влияний в газовой фазе доказано экспериментально методом двух распылителей; они проявляются как при раздельном, так и при совместном внесении в пламя определяемого и мешающего компонента.

Для достижения максимальной чувствительности и правильности анализа необходимо, чтобы степень ионизации определяемого элемента была минимальна и постоянна как в анализируемых пробах, так и в стандартных растворах. Степень ионизации зависит от температуры пламени, потенциала ионизации и концентрации определяемого элемента, а также от концентрации электронов. Последняя зависит от содержания посторонних компонентов (прежде всего – от легкоионизируемых металлов), от стехиометрии и рабочей высоты пламени. Ионизационные помехи возможны в следующих случаях :

- в воздушно-пропановом пламени при определении Cs и Rb;
- в воздушно-ацетиленовом пламени – для всех щелочных металлов, а также для Ba и Sr;
- в пламени ацетилен – закись азота для всех элементов.

В последнем случае полностью или в значительной степени ионизированы щелочные и щелочноземельные металлы, частично – алюминий, галлий, индий, таллий и редкоземельные элементы и слабо (до 10-15%) – большая часть остальных элементов, в частности, Cu, Mg, Si, Ti, Pb, V, Cr, Mo, Mn и др. В окислительной части пламени (внутренний конус ацетиленово-воздушного пламени) концентрация электронов значительно выше, чем в восстановительном пламени. Это ведет к сдвигу равновесия процесса ионизации $M \leftrightarrow M^+ + e^-$ влево. Так, для стронция степень ионизации составляет 7% в восстановительном пламени и 20% в окислительном.

Ионизацию можно подавить добавлением в анализируемые и стандартные растворы ионизационного буфера. Для этой цели используют хлориды калия, цезия, лития и лантана (0,1-1 мас.%).

Спектральные помехи. Спектральные помехи при атомно-абсорбционных измерениях возникают вследствие:

- 1) наложения линий;
- 2) близкого расположения линий;
- 3) неселективного поглощения света.

Из-за малой спектральной ширины абсорбционных линий и их небольшого количества вероятность наложения линий довольно мала. Эти помехи в атомно-абсорбционной спектроскопии незначительны в сравнении с эмиссионными методами. Все же некоторые совпадения резонансных аналитических линий со слабыми линиями мешающих элементов возможны, например, Al 308,216 нм - V 308,211 нм; Fe 271,903 нм – Pt 271,904 нм; Au 242,79 нм – Fe 242,82 нм; Ga 403,307 нм - Mn 403,307 нм; Zn 213,856 нм – Fe 213,859 нм; Hg 253,652 нм - Co 253,65 нм.

Эти помехи дают о себе знать только при значительном избытке мешающего компонента. Спектральных помех можно избежать использованием другой линии поглощения или химическим отделением мешающего компонента. При использовании некоторых многоэлементных

ламп или широких щелей монохроматора, а также ламп с недостаточно чистым материалом катода спектральные помехи, аналогичные описанным выше, становятся более вероятными. Так, при атомно-абсорбционном определении хрома в растворах, содержащих железо, с многоэлементной (Ag, Cr, Ni, Ca, Fe) лампой с полым катодом могут быть получены неверные данные вследствие спектральных помех. Многоэлементная лампа излучает спектр железа. Известно, что рядом с линией хрома 357,9 нм расположена линия железа 358,1 нм. При широкой щели монохроматора свет от линии железа 358,1 нм попадает на фотокатод, и поэтому результаты определения хрома зависят от концентрации железа в растворе. При работе с одноэлементной лампой и более узкой щелью монохроматора (0,2 нм) присутствие железа в растворе до 2 мг/мл не влияет на результаты определения хрома, т.к. исключается спектральная помеха - поглощение атомов железа на линии 358,1 нм. Некоторое снижение результата определения хрома с одноэлементной лампой в присутствии 4 мг/мл железа объясняется образованием и неполным испарением крупных частиц сухих остатков после высыхания капель раствора с большим содержанием железа.

Вообще спектральные помехи чаще наблюдаются при определении элементов, дающих многолинейчатые спектры. Спектральная помеха приводит к завышению результатов анализа, как в рассмотренном случае определения хрома, когда атомы сопутствующего элемента поглощают излучение с длиной волны, близкой к резонансной линии определяемого элемента. Если близко к аналитической линии определяемого элемента расположены линии или полосы излучения сопутствующих элементов, то результаты анализа будут занижаться в зависимости от концентрации сопутствующих элементов. Такой эффект наблюдается при регистрации аналитического сигнала никеля по линии 232,0 нм с широкой щелью, т.к. при этом не отделяется излучение нерезонансных линий никеля 231,1 и 232,1 нм. Только узкая щель монохроматора выделяет резонансную линию никеля 232,0 нм. В табл. 4.2 приведены некоторые данные о спектральных помехах при атомно-абсорбционных измерениях.

Таблица 4.2 – Спектральные помехи при атомно-абсорбционных измерениях

Элемент	Аналитическая линия, нм	Спектральная помеха, элемент, длина волны, нм	Рекомендации по устранению
Ba	553,6	полоса поглощения CaOH·	узкая щель, корректор фона, выбор оптимальной области пламени, удаление большого количества кальция
Co	240,7	Co 241,0 неабсорбционная линия	узкая щель, корректор фона

Si	251,6	Fe	удаление Fe, корректор фона
Li	670,6	молекулярная полоса поглощения в присутствии Sr, рассеянный свет	узкая щель, корректор фона, светофильтр до 600 нм
Mn	279,5	279,98 и 280,1 Mn слабые абсорбционные линии	узкая щель, корректор фона
Cu	324,7	Fe 324,8 Ni 324,85	одноэлементная лампа, узкая щель, корректор фона
Ni	232,0	Ni 231,7 и 232,1 неабсорбционные линии	узкая щель, корректор фона
Rb	780,0	рассеянный свет	корректор фона, светофильтр до 700 нм
Pb	217,0	Pb 217,6 неабсорбционная Cu 217,8; 216,5 Ar 217,5	узкая щель узкая щель, одноэлементная лампа наполнение лампы неоном
Ag	328,1	Cu 327,1	узкая щель, одноэлементная лампа
Sb	231,5 217,58 217,02	Ni 231,096 Pb 217,0	узкая щель, корректор фона, одноэлементная лампа
Cr	357,9	Fe 358,1	узкая щель, одноэлементная лампа, корректор фона
Zn	213,86	Fe 213,8 Cu 213,85	одноэлементная лампа, узкая щель, корректор фона
Cs	852,1	рассеянный свет	светофильтр до 700 нм, узкая щель

Характер спектральных помех от близко расположенных резонансных линий одного элемента зависит от ширины щели монохроматора. Например, раздельная регистрация линий резонансного триплета марганца возможна только с узкой щелью, как это показано на рис. 4.3.

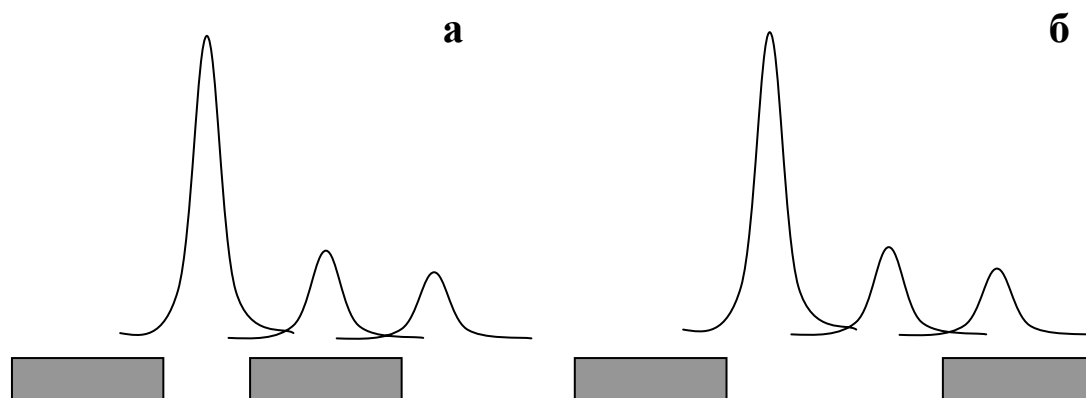


Рисунок 4.3 – Выделение резонансной линии марганца 279,4 нм монохроматором с узкой (а) и широкой (б) щелями

Низкий предел обнаружения марганца обеспечивается при работе по наиболее сильной в поглощении линии 279,4 нм из триплета: 279,4; 279,8 и 280,1 нм. Но воспроизводимость результатов измерений плохая из-за сильного ограничения светового потока узкой щелью. Расширение щели повышает воспроизводимость аналитического сигнала, но одновременно снижается коэффициент чувствительности, т.к. широкая щель монохроматора пропускает излучение слабых в поглощении линий триплета 279,8, 280,1 нм (рис. 4.3, б).

Неселективное поглощение (background) – основная спектральная помеха в атомно-абсорбционном анализе. Неселективное поглощение (неатомное, фоновое) представляет собой сумму нескольких эффектов. Это поглощение и рассеяние света атомами, молекулами и мелкими частицами в поглощающем слое. В коротковолновой части спектра значительную роль играет рассеяние света, которое завышает результаты измерения атомно-абсорбционного сигнала. При наличии рассеяния света градуировочные графики смещаются вверх относительно оси абсцисс. Для исключения влияния рассеянного света необходимо использовать растворы с низкой концентрацией солей и выравнивать состав градуировочных растворов с анализируемыми.

Молекулярное неселективное поглощение, играющее основную роль в неселективном поглощении света, связано с электронными переходами в молекулах и радикалах, являющихся продуктами пиролиза матрицы SO^\bullet , SO_2 , SO_3 , PO^\bullet , NO^\bullet , CaO , CaOH^\bullet , MgOH^\bullet , NaCl , KBr , KI и др. Молекулярная абсорбция сильно зависит от длины волны (спектры поглощения). Особенно значительна величина неселективного поглощения в электротермических полужакрытых атомизаторах вследствие их малого объема и высокой плотности паров матрицы. Основные явления, приводящие к фоновому поглощению, это – рассеяние излучения дымом (туманом), возникающем при пере конденсации матрицы в холодных зонах графитовой трубки электротермического

атомизатора, рассеяние излучения частицами графита, поступающим со стенок графитовой трубки при температуре 2000-3000°C, поглощение молекулами, которые испаряются или образуются в период атомизации образца. Неселективная абсорбция электротермических атомизаторов отличается, к тому же, плохой воспроизводимостью сигнала и поэтому особенно нуждается в автоматической корректировке. Для пламенных методов допускается последовательное измерение суммарного и неселективного поглощения. Неселективная абсорбция может ухудшить не только правильность, но и воспроизводимость и предел обнаружения. Поэтому при подборе условий анализа неселективное поглощение необходимо минимизировать. Это достигается разбавлением растворов, рациональной подготовкой проб и оптимизацией аппаратных параметров. Под рациональной подготовкой в данном случае понимается введение испаряющих добавок, растворение вещества в относительно летучих кислотах, надлежащая обработка пробы для изменения ее состава. Из аппаратных параметров неселективное поглощение зависит от рабочей высоты пламени, стехиометрии и температуры пламени. Для электротермических методов характерно еще и влияние температуры, а также времени пиролиз и атомизации, расхода инертного газа, вводимые добавки и др.

Измеряемый аналитический сигнал складывается из двух величин – селективное (атомное) и неселективное (неатомное) поглощение. Все аппаратные методы коррекции основаны на измерении суммарного сигнала и вычислении (ручном или автоматическом) величины атомной абсорбции как их разности. Величину неселективного поглощения можно измерять следующими способами:

- 1) при помощи “нулевого” раствора, не содержащего определяемого элемента, но содержащего все компоненты, создающие неселективную абсорбцию и влияющие на нее. Это – наилучший, но практически трудно осуществимый метод;

- 2) по соседней нечувствительной линии. После измерения суммарного поглощения по резонансной линии измеряется неселективное поглощение соседней нерезонансной линии определяемого элемента, инертного газа или другого элемента. Если подходящая линия в спектре лампы отсутствует, неселективное поглощение можно измерять с другой лампой с полым катодом. Линия для коррекции должна быть нечувствительна, достаточно стабильна и вызывать такое же по величине неселективное поглощение, как и резонансная линия;

- 3) последовательной или автоматической регистрацией аналитического или фонового сигнала с источником непрерывного спектра;

- 4) при помощи эффекта Зеемана;
- 5) при помощи эффекта Смита-Хифти;
- 6) другими методами.

При работе со сплошным источником через пламя или графитовую печь поочередно пропускают резонансное излучение и излучение сплошного спектра дейтериевой лампы. В первом случае измеряется суммарное (резонансное и неселективное) поглощение, а во втором – неселективное, и в качестве результата выдается их разность. В области длин волн 190-350 нм в качестве источника сплошного спектра используется дейтериевая лампа, в области 350-770 нм – галогенная лампа. При использовании корректора фона необходима точная юстировка обоих световых пучков, обеспечивающая их прохождение через одну и ту же область атомизатора. Существует предельная величина неселективного сигнала, выше которой компенсация с помощью дейтериевого корректора невозможна. Эта величина разная для различных типов приборов, например, для прибора “Сатурн – 3П1” она порядка 30% шкалы. При работе с корректором фона возрастает шум, ухудшаются воспроизводимость и предел обнаружения. При компенсации неселективного сигнала с тонкой структурой спектра возможны систематические погрешности. Автоматический корректор компенсирует усредненное значение неселективного сигнала в данном спектральном интервале, которое может не совпадать с его значением на длине волны резонансной линии. Так, при определении золота в хлориде индия автоматический дейтериевый корректор “перекомпенсирует” неселективный сигнал. Правильность работы корректора можно проверить, производя измерения со щелями различной ширины: значения атомной и неселективной абсорбции при этом не должны меняться.

Ряд трудностей, возникающих при работе с дейтериевым корректором, может быть успешно преодолен при использовании для компенсации неселективных помех эффекта Зеемана (рис. 4.4).

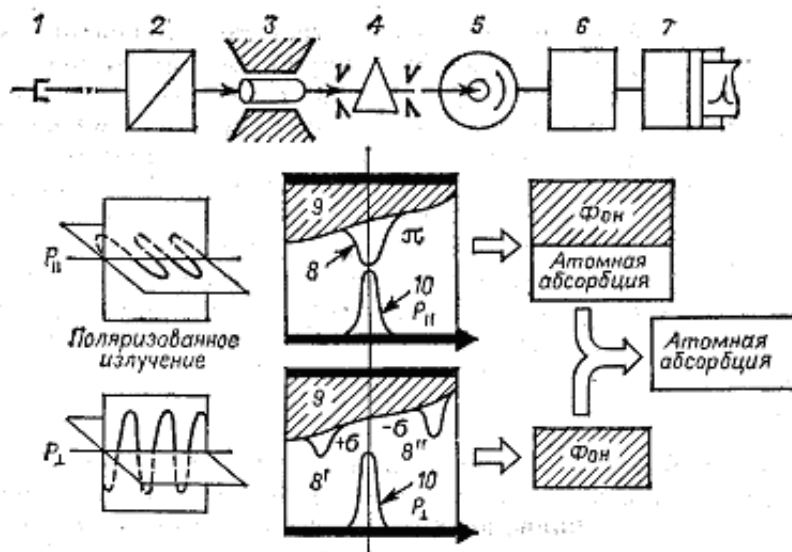


Рисунок 4.4 – Схема учета неселективного поглощения на основе эффекта Зеемана:

1 – лампа с полым катодом; 2 – вращающийся поляризатор; 3 – атомизатор между полюсами магнита (5-15 кГс); 4 – монохроматор; 5 – фотоумножитель; 6 – усилитель; 7 – регистрирующее устройство; 8 – контур π -компоненты линии поглощения; 8', 8'' – контуры $\pm\sigma$ -компонент линии поглощения; 9 – неселективное поглощение; 10 – контур эмиссионной линии.

В постоянном магнитном поле абсорбционная линия расщепляется на три компоненты: π ($\Delta M=0$) и $\pm\sigma$ ($\Delta M=\pm 1$), причем π -компонента не смещается относительно центра линии, но поляризована в направлении, параллельном направлению магнитного поля, а $\pm\sigma$ компоненты смещены относительно центра линии и поляризованы перпендикулярно магнитному полю. Соответственно, когда с помощью вращающегося поляризатора на атомизатор от лампы с полым катодом поступает излучение, поляризованное параллельно магнитному полю, будет регистрироваться суммарное поглощение π -компоненты и фона, а когда поступает излучение, поляризованное перпендикулярно магнитному полю, в атомизаторе фиксируется только неселективное поглощение, причем строго на той же длине волны, что и сигнал атомной абсорбции. Разность этих двух измерений дает значение полезного сигнала.

В последнее время предпочтение отдают продольному Зеемановскому корректору. Поперечная Зеемановская система коррекции использует магнитное поле, направленное перпендикулярно оптической оси (на рис. 4.4 направление магнитного поля показано жирными стрелками). В результате для блокирования π -компоненты при измерении неселективного поглощения через атомизатор дополнительно пропускают поляризованное излучение (параллельное \rightarrow и антипараллельное \uparrow магнитному полю). Это значительно снижает количество света в системе, что, в свою очередь, ухудшает аналитические характеристики. Продольная Зеемановская система коррекции (рис. 4.5, б) использует магнитное поле, направление которого параллельно оптической оси. Из рис. 4.5 видно, что расщепление абсорбционной линии упрощается. Отсутствие π -компоненты устраняет необходимость использования поляризаторов, уменьшающих световой поток. При включенном магнитном поле на резонансной линии измеряется только неселективное поглощение. При этом достигается не имеющее аналогов соотношение сигнал / шум.

Зеемановская коррекция фона позволяет компенсировать неселективное поглощение до уровня 2,0 единиц абсорбционности (оптической плотности). Кроме того, она обеспечивает коррекцию как непрерывного фонового поглощения, так и линейчатого.

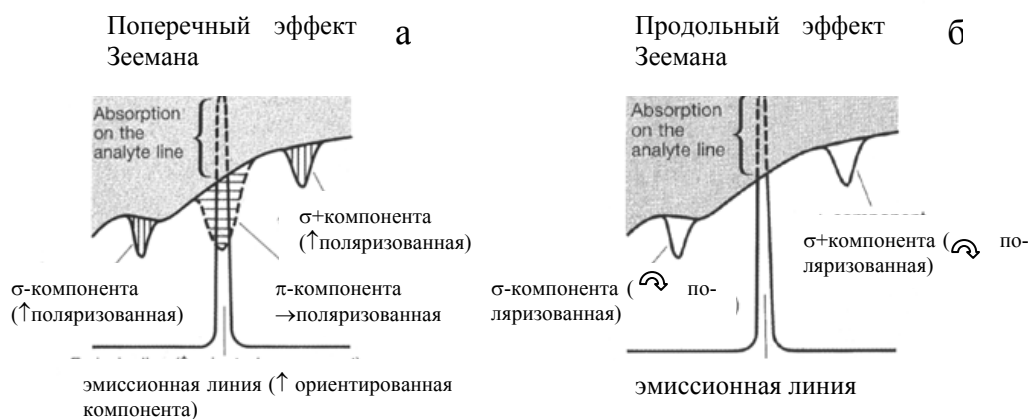


Рисунок 4.5 - Поперечный (а) и продольный (б) эффект Зеемана

Преимуществом этого способа коррекции является то, что обеспечивается условие равенства интенсивностей и юстировки 2-х лучей, возможна компенсация неселективного поглощения во всем диапазоне длин волн, компенсируются большие величины неселективного поглощения, в том числе в спектрах поглощения с тонкой структурой.

Возможно, единственным недостатком использования эффекта Зеемана для коррекции фонового поглощения является небольшое ухудшение линейности градуировочных графиков и незначительная потеря чувствительности для некоторых элементов. Это компенсируется точностью фоновой коррекции и значительным улучшением соотношения сигнал / шум по сравнению с коррекцией с помощью источника непрерывного спектра. Результатом этого является улучшение воспроизводимости, правильности и пределов обнаружения для реальных образцов.

Корректор Смита-Хифти связан с так называемым “эффектом самообращения” резонансной линии, который выражается в том, что при достаточно большом парциальном давлении атомов исследуемого элемента в колбе лампы испущенное возбужденными атомами излучение поглощается невозбужденными атомами, причем в большей степени поглощается центральная часть спектральной линии излучения. Поэтому форма спектральной линии резонансного излучения, выходящего из лампы в условиях самообращения, имеет провал (минимум) на центральной частоте резонансного перехода и максимумы слева и справа от этой частоты. Ширина и глубина центрального минимума зависят от величины тока питания лампы. При этом используют импульсное питание источника резонансного излучения токами различной величины. При достаточно больших токах можно достичь того, что в некоторой окрестности центральной частоты интенсивность выходящего излучения будет равна нулю. Это является необходимым условием использования эффекта самообращения для учета неселективного поглощения. Достигается это следующим путем. На лампу с полым катодом попеременно подают то слабый (обычно от

нескольких мА до 30 мА), то сильный ток (до 150-300 мА). При слабом токе форма спектральной линии выходящего из лампы резонансного излучения имеет обычный вид с максимумом на центральной частоте атомного перехода. Поэтому фотоприемник регистрирует суммарный сигнал, обусловленный резонансным поглощением определяемого элемента и неселективным фоновым поглощением. При сильном токе в лампе в атомизаторе поглощается излучение, в спектре которого из-за эффекта самообращения интенсивность равна нулю как раз в некоторой окрестности центральной частоты атомного перехода. Если ширина этой частоты спектра больше спектральной ширины линии резонансного излучения, возникающего при слабом токе, то фотоприемник в этом случае регистрирует сигнал абсорбции, соответствующий только неселективному фоновому поглощению. Измерительная система прибора выдает разность сигналов, соответствующих слабому и сильному току, т.е. сигнал, связанный с поглощением света только атомами определяемого элемента. Этот способ коррекции фона имеет те же плюсы, что и эффект Зеемана, однако здесь эффективность коррекции зависит от качества источника излучения. Кроме того, при такой работе ламп с полым катодом значительно сокращается время их жизни, особенно для легколетучих элементов, таких как свинец, кадмий, цинк и др.

Таким образом, в этом разделе были рассмотрены основные причины ухудшения точности результатов атомно-абсорбционного измерения, а также помехи, ведущие к появлению систематических и случайных погрешностей. В реальных условиях аналитический сигнал испытывает влияния не одной, а целого ряда помех, которые принято называть матричным эффектом. Матричный эффект – это влияние валового состава анализируемого вещества на абсорбционный сигнал определяемого элемента. Матричный эффект – это совокупность нескольких различных по своей природе эффектов: переноса вещества, ионизации, химических влияний и др. Например, при распылении 1-2%-ных растворов солей возникает опасность спектральных помех – рассеяния и молекулярного поглощения. Независимо от этого может проявиться эффект блокировки и химические влияния, а также сдвиги равновесия реакций ионизации в пламени. Обобщая вышеизложенные данные о способах устранения отдельных видов помех в пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии, перечислим методы повышения точности результатов в порядке их усложнения:

1. Разбавление раствора – ослабляет действие всех помех, кроме ионизационных, однако неэффективно при сильных химических помехах.
2. Уравнивание содержания основного компонента в градуировочных растворах и пробах. Применяют для учета влияния матричного эффекта в том случае, когда известен матричный состав проб.

3. Оптимизация аппаратных условий. В первую очередь это относится к стехиометрии пламени, рабочей высоте наблюдения. Важным параметром является ток лампы, спектральная ширина щели монохроматора.

4. Введение освобождающих спектрохимических буферов, испаряющих и защитных добавок и их смесей. Это основной метод устранения помех в конденсированной фазе.

5. Использование высокотемпературного пламени ацетилен – закись азота. Метод относится к элементам, определяемым в воздушно-ацетиленовом пламени с относительно низкой чувствительностью и большими помехами (Ca, Sr, Ba, Cr, Mo, Sn), а также к элементам, определяемым в низкотемпературном пламени с сильными мешающими эффектами (платиновые металлы, магний, мышьяк, селен). В некоторых случаях высокая температура полностью устраняет помехи, однако чаще приходится использовать и другие рассмотренные средства.

6. Метод добавок.

7. Добавление органических растворителей. При рациональном включении этого метода в аналитическую процедуру можно сравнительно простыми средствами добиться значительного эффекта. Часто используют 20-50%-ный раствор ацетона, 8-50 % раствор этанола, 2% - ный раствор глицерина и различные смеси.

8. Буферирование. Ионизационные буферы используют, как правило, при атомизации в пламени ацетилен – закись азота.

9. Химическое разделение.

В табл. 4.3 приведены примеры различных типов помех и способы их устранения. В табл. 4.4 указаны оптимальные условия определения элементов.

Таблица 4.3 - Некоторые помехи при пламенном атомно-абсорбционном определении химических элементов и способы их устранения

Элемент	Тип пламени	Помехи	Устранение
Ag	воздух-пропан и воздух-ацетилен	H ₂ SO ₄ и H ₃ PO ₄ снижают сигнал Ag вследствие изменения вязкости анализируемых растворов	приводят в соответствие содержание кислот в пробах и градуировочных растворах
Al	ацетилен-закись азота	ионизация	добавляют 2000 мг/л KNO ₃ . Можно использовать La
As	воздух-ацетилен	Al, Cr, Mn, Mo, Pb, Sn понижают сигнал As на 8-10 %	приводят в соответствие матрицы эталонов и растворов
B	ацетилен-	влияние Na при	регулируют пламя до

	закись азота	очень высоком отношении Na : В	нейтральной стехиометрии (красный конус высотой 1 см) с последующей потерей чувствительности
Ba	ацетилен-закись азота	ионизация	добавляют 2000 мг/л KCl или NaCl в градуировочные растворы и в пробу
Ba	воздух-ацетилен	полоса CaOH· в присутствии большого количества Ca	используют пламя C ₂ H ₂ – N ₂ O или измеряют абсорбцию по ионной линии Ba 455,4 нм
Ba	воздух-ацетилен	PO ₄ ³⁻ , Si, Al понижают сигнал Ba	добавляют 2000 мг/л La во все пробы и эталоны или используют пламя C ₂ H ₂ – N ₂ O
Be	ацетилен-закись азота	Na и Si в концентрации 1000 мг/л сильно снижают сигнал Be; Al снижает сигнал Be на 25 %. Азотная, серная, тетрафторборная и уксусная кислоты увеличивают сигнал Be.	добавляют 1,5 г/л фторида
Ca	воздух-ацетилен	Na, K, Li, Mg увеличивают сигнал Ca на 5-10 %. Al, Be, Cr, Fe, Ti, Zr, V, SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , HCl, HNO ₃ , HF снижают сигнал Ca.	добавляют Sr до концентрации 5000 мг/л или La (10000 мг/л).
Ca	ацетилен-закись азота	ионизация Ca (10-20 %)	добавляют более легко ионизируемый элемент, например, K ⁺ (2000-5000 мг/л). Пламя закись азота - ацетилен предпочтительно
Cd	воздух-ацетилен	минимальные	
Co	воздух-ацетилен	минимальные. Fe при концентрации 1% увеличивает сигнал Co на 25% при его содержании 10 мкг/мл.	

	воздух-пропан	многочисленные	
Cr	воздух-ацетилен то же	Co, Ni и особенно Fe понижают сигнал Cr PO_4^{3-} понижают сигнал хрома	используют окислительное пламя воздух-ацетилен, предпочтительно закись азота-ацетилен. Можно добавить NH_4Cl . Вводят соединения Ca. Вводят соединения Ca
Cr	закись азота-ацетилен	второстепенные межэлементные влияния	
Cu	воздух-ацетилен	никаких существенных помех не наблюдается. Очень большой избыток некоторых элементов, например, Fe и Zn снижают сигнал Cu.	применяют окислительное воздушно-ацетиленовое пламя или закись азота-ацетилен.
Fe	воздух-ацетилен	Si понижает сигнал Fe. Лимонная кислота при концентрации 200 мг/л понижает сигнал Fe на 50%.	добавляют CaCl_2 Добавляют H_3PO_4 , выбирают оптимальную высоту горелки. Используют пламя закись азота-ацетилен.
K	воздух-ацетилен	ионизация	добавляют Na, Li или Cs
Li	воздух-ацетилен	ионизация. Щелочные металлы влияют на сигнал Li	добавляют избыток K.
Mg	воздух-пропан воздух-ацетилен закись азота-ацетилен то же	многочисленные и взаимозависимые помехи Al , Ti , Zn , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SeO_3^{2-} понижают сигнал, Mg, Li – повышает. щелочные металлы увеличивают сигнал Mg на 15%. Ti понижает сигнал Mg	работают с другими пламёнами вводят избыток буфера, например, Sr (1000-5000 мг/л) или La (10000 мг/л). добавляют Sr. добавляют La.
Mn	воздух-ацетилен	помехи редки. Влияют Fe, Ni, Co,	работают в окислительном пламени воздух-ацетилен или

		PO_4^{3-} , ClO_4^-	в пламени закись азота-ацетилен
	воздух-ацетилен	Si понижает сигнал Mn	добавляют Ca
Mo	воздух-ацетилен	Cu, Sr, SO_4^{2-} и особенно Fe понижают сигнал Mo	добавляют NH_4Cl или AlCl_3 , применяют пламя закись азота-ацетилен, в котором исчезает влияние Fe, а другие помехи исключают введением Al (1000 мг/л)
Na	воздух-ацетилен воздух-пропан	ионизация сильные минеральные кислоты понижают сигнал Na.	добавляют KNO_3 или KCl (2000 мг/л); применяют воздушно-пропановое пламя.
Ni	воздух-ацетилен	помехи незначительны; Fe, Co, Cr в растворах HCl и HClO_4 понижают сигнал Ni (на 5%)	применяют окислительное пламя воздух-ацетилен или пламя закись азота-ацетилен.
Pb	воздух-ацетилен	помехи незначительны; влияет большое количество Fe (1% и более)	
Sb	воздух-ацетилен	помехи незначительные; минеральные кислоты снижают сигнал Sb.	градуировочные растворы готовят с учетом содержания ионов в исследуемых растворах.
Si	закись азота-ацетилен	HF , H_3BO_3 и K в значительных количествах понижают сигнал Si	используют менее восстановительное пламя с красным конусом высотой 0,5 см.
Se	воздух-водород	Ba, Pb, Li, Na, Sr понижают сигнал Se на 25,55,12.6 и 15 %, соответственно.	применяют пламя воздух-ацетилен (влияние Na и Sr не устраняется) или пламя закись азота-ацетилен (в этом случае уменьшается чувствительность)

Sn	воздух-ацетилен	возможны	применяют пламя закись азота-ацетилен
Sr	воздух-ацетилен то же закись азота-ацетилен	Al, P, Si влияют на сигнал Sr высокие концентрации многих анионов и катионов понижают сигнал Sr ионизация Sr (до 84%)	добавляют Ca или La применяют пламя закись азота-ацетилен, а в пробы вводят ионизационный буфер. вводят ионизационный буфер
Ti	закись азота-ацетилен	ионизация	вводят KNO ₃ или KCl до концентрации калия 2000 мг/л во всех растворах или применяют воздушно-ацетиленовое пламя
V	закись азота-ацетилен	Al, Ti, Fe и некоторые распространенные элементы увеличивают сигнал V.	готовят градуировочные растворы с учетом содержания в пробах основных ионов
Zn	воздух-ацетилен	несущественны; Si слабо снижает сигнал Zn	

Таблица 4.4 – Условия определения элементов методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (условные обозначения: В – воздух, А – ацетилен, З – закись азота, окисл. – окислительное, восст. – восстановительное).

Эле- мент	Длина вол- ны, нм	Ширина щели монохрома- тора, нм	Другие линии, нм	Тип пламени	Характеристичес- кая концентрация, мкг/мл	Предел линейнос- ти графика, мкг/мл	Энергия диссоциа- ции монооксида, эВ	Энергия иониза- ции, эВ
Ag	328,1	0,5	338,3	В- А,окисл.	0,06	до 4	1,4	7,57
Al	309,3	0,5	308,2 394,4	З-А, восст.	0,8	до 50	4,99	5,98
As	193,7	0,5	197,2 189,0	В-А, слегка восст.	0,8	до 50	4,9	9,81
Au	242,8	0,5	267,6 274,8	В-А, окисл.	0,2	до 2	9,22	
Ba	553,6	0,1-0,2	455,4	В-А, восст. З-А	7,0 0,4		5,95	8,29
Be	234,9	0,5	-	З-А, восст.	0,02	до 15	4,6	9,32
Bi	223,1	0,2	222,8 306,8 227,7	В-А, окисл.	0,4	до 20	3,65	7,29
Ca	422,7	0,5	239,9	В-А, З-А, окисл.	0,06 0,03	до 4	5,0	6,11

Cd	228,8	0,5	326,1	В-А, окисл.	0,02	до 2	3,77	6,11
Ce	520,0	0,14	569,7	З-А	30			6,91
Co	240,7	0,1-0,2	242,5 252,1 341,3	В-А, окисл.	0,08	до 5	3,80	7,86
Cr	357,9	0,2	360,5 425,4	В-А,окисл.	0,05	до 2	4,2	6,76
Cs	852,1	0,5	455,5	В-А, окисл.	0,5	до 15	3,00	3,87
Cu	324,8	0,15	327,4 217,9 222,6 249,2 244,2	В-А, окисл.	0,04	до 4	4,9	7,72
Fe	248,3	0,1	252,3;271,9 302,1;296,7 372,0;386,0 344,1;382,4	В-А	0,08	до 5	4,19	7,87
Ga	287,4	0,2	294,4 417,2 403,3	В-А, окисл.	2,3	до 100	2,5	6,0
Ge	265,2	1,0	259,3 271,0 275,4	З-А, восст.	1,5	до 65	6,5	7,88
Hg	253,7	0,2	-	метод холодно- го пара	0,4 нг			10,43

In	303,9	0,5-1,0	325,6 410,5 271,0	В- А,окисл. З- А,окисл.	0,9 0,10		1,1	5,78
K	766,5	1,0	769,9 404,4	В-А, окисл.	0,04	до 2	2,9	4,34
La	550,1	0,1	418,7 357,4 392,7	З-А,восст.	40	до 2500	7,0	5,61
Li	670,7	0,5	323,3	В- А,окисл.	0,03	до 1,5	3,34	5,39
Mg	285,2	0,2	279,6 202,5	В-А	0,005	до 0,4	4,3	7,64
Mn	279,5	0,2	403,1 222,2 321,7	В-А	0,025	до 3	4,11	7,43
Mo	313,3	0,5	317,0 379,8 320,8	В- А,восст. З-А,восст.	0,5 0,2	до 20	4,98	7,10
Na	589,0	0,5	330,2	В- А,восст.	0,02	до 0,8	2,6	5,14
Ni	232,0	0,1	234,6 341,5 346,2 352,5 339,1;247,7	В- А,восст.	0,1	до 5	4,1	7,61
Pb	217,0 283,3	0,2 0,5	261,4	В- А,окисл.	0,12 0,2	до 15	4,1	7,42

Pd	247,6	0,15	244,8 276,3	В- А,окисл.	0,5			8,33
Pt	265,9	0,2	306,5 217,5 299,8	В- А,окисл.	2,5	до 30		9,0
Rb	780,0	0,5	794,8 420,2	В- А,окисл.	0,5	до 10	2,6	4,18
Sb	217,6	0,2	231,2	В- А,окисл.	1,1	до 50	3,2	8,64
Sn	224,6	0,2	286,3 270,6 303,4	В- А,восст.	2,5		5,1	7,34
Sr	460,7	0,5	407,8	В-А	0,12	до 2,0	4,85	5,69
Tl	276,8	0,5	377,6 238,0	В-А	0,2	до 100		6,11
Y	410,2	0,05	412,8 407,7 414,3	З-А,восст.	3,0	до 50	7,0	6,51
Yb	398,8	0,05	346,4 246,5	З-А	0,25	до 20		6,22
Zn	213,9	0,5	307,6	В-А	0,012	до 1,0	3,94	9,39

Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Нарисуйте блок-схему атомно-абсорбционного спектрометра и охарактеризуйте назначение каждого блока. Чем эта схема отличается от блок-схемы кварцевого спектрографа?
2. В каких единицах измеряют аналитический сигнал в атомно-абсорбционном методе? Укажите способы регистрации сигнала.
3. Перечислите основные способы определения концентрации, применяемые при количественных атомно-абсорбционных определениях.
4. Преимущества и ограничения метода добавок.
5. При электротермическом атомно-абсорбционном определении кадмия в шахтной воде (X) методом добавок были получены следующие данные:

С (мкг/л)	X	X+1	X+3	X+5
A	0,025	0,075	0,18	0,29

Вычислите концентрацию соединений кадмия в воде и сравните с ПДК.
6. Почему состав стандартов, используемых в атомно-абсорбционном методе, должен быть максимально приближен к составу анализируемых проб?
7. При атомно-абсорбционном определении железа в растворе по методу ограничивающих растворов были приготовлены 2 градуировочных раствора с концентрацией Fe (III) 9 мкг/мл и 14 мкг/мл, для которых значение абсорбционности составило $A=0,14$ и $0,23$, соответственно. Определите концентрацию железа в исследуемом растворе, если измеренное значение абсорбционности железа для него составило $A=0,15$.
8. Зачем при атомно-абсорбционном анализе алюминиевых сплавов по ГОСТ в градуировочные растворы вводят фоновый раствор алюминия?
9. Перечислите основные процессы, ведущие к формированию аналитического сигнала в пламенном атомно-абсорбционном методе.
10. Объясните, почему железо уменьшает сигнал Cr (III) в пламени ацетилен-воздух, но мало влияет на сигнал Cr (VI). Как устранить мешающее влияние железа при определении хрома?
11. Железо в больших количествах мешает атомно-абсорбционному определению золота на длине волны линии золота 242,8 нм. Укажите возможные причины этого влияния и способы его устранения.
12. Сравните эффективность современных способов коррекции неселективного поглощения.

Раздел 5. Повышение точности электротермического атомно–абсорбционного метода

5.1. Особенности электротермического способа атомизации

Пламенные способы атомизации дают прекрасные результаты, они просты и широко распространены, позволяют быстро провести измерения. Однако пламенной атомизации присущи некоторые недостатки, ограничивающие её применение при определении фоновых концентраций элементов:

- эффективность пневматической системы распыления обычно не превышает 10 %;
- степень атомизации в пламени зависит от его температуры, от взаимодействия между газами пламени, компонентами матрицы и аналитом – определяемым элементом, от химических помех в пламени;
- зона пламени, в которой обычно имеет место абсорбция, очень незначительна по сравнению со всем пламенем. Следовательно, эффективность процесса поглощения зависит от той части атомов в основном состоянии, которая находится на пути светового луча в данный момент времени. Время пребывания атома в световом потоке чрезвычайно мало ($\sim 10^{-4}$ с) и зависит от скорости газов пламени;
- число атомов участвующих в создании аналитического сигнала, очень мало по сравнению с общим количеством распыленного элемента;
- газы пламени также дают соответственные полосы поглощения и эмиссии, которые могут вызывать влияние и фоновые шумы.

Электротермическая атомизация, использующая атомизатор в виде графитовой трубчатой печи, нагреваемой электрическим током, значительно уменьшает физические и химические ограничения, связанные с процессом пламенной атомизации. В отличие от атомизации в пламени весь дозируемый в графитовый атомизатор объем раствора образца участвует в формировании аналитического сигнала и, следовательно, потери фактически исключаются. Атомный пар определяемого элемента удерживается в полости графитовой печи в течение достаточно длительного интервала времени (несколько секунд). Общий эффект от приведенных выше факторов состоит в значительном увеличении чувствительности при использовании электротермической атомизации.

Другим важным преимуществом электротермических атомизаторов является малый расход образца для анализа. Определение обычно может быть выполнено с использованием 5 мкл (0,005 мл) образца, максимум – 100 мкл (0,1 мл), пламенные методы обычно требуют 2–5 мл.

Наряду с этим следует отметить и недостатки электротермической атомизации:

- она не пригодна для определения тугоплавких металлов (вольфрам, тантал, цирконий);

- электротермическая атомизация является аналитической техникой одного измерения. Фиксированный объем образца анализируется однократно в отличие от пламенной атомизации, где образец распыляется продолжительное время, и в течение периода распыления может быть выполнено несколько измерений. Это приводит к ухудшению воспроизводимости измерений при электротермической атомизации по сравнению с пламенным вариантом;
- при анализе в графитовой печи, в отличие от пламени, обязательно требуется коррекция фона;
- время анализа в несколько раз больше, чем в пламенном атомно-абсорбционном методе, увеличивается и стоимость элемент-определения;
- процесс разработки методик и использование метода электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии требует более высокой квалификации оператора.

5.2. Формирование аналитического сигнала в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии

В электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии связь между аналитическим сигналом и массой определяемого элемента является многоступенчатой и включает по крайней мере 4 промежуточные ступени. В процессе термической атомизации проба переходит в газовую фазу со скоростью $S(\tau)$ ат·с⁻¹ и переносится в объеме атомизатора, формируя нестационарный поглощающий слой с числом атомов $N(t)$. Просвечивание образовавшегося облака атомов линейчатым излучением того же элемента дает на выходе меняющуюся абсорбционность $A(t)$, которая затем в системе регистрации спектрофотометра преобразуется в аналитический сигнал $U(t)$:

$$\begin{array}{ccccccc} m & \xrightarrow{\text{Атомизация}} & S(t) & \xrightarrow{\text{Перенос}} & N(t) & \xrightarrow{\text{Абсорбция}} & A(t) \rightarrow \\ & & & & & & \xrightarrow{\text{Регистрация}} U(t) \end{array} \quad (5.1)$$

Независимо от конструкции атомизатора процессы испарения, выноса атомов из аналитической зоны, прохождения сигнала через регистрирующий тракт прибора представляют собой последовательность стадий, каждая из которых описывается системой дифференциальных уравнений. Тогда, независимо от типа атомизатора сигнал абсорбции A , пропорциональный концентрации атомов определяемого элемента в газовой фазе $N(t)$, описывается интегральной сверткой (5.2)

$$A(t) = \alpha N(t) = \alpha \int_0^t S(\tau) R(t - \tau) d\tau, \quad (5.2)$$

где α - коэффициент пропорциональности между $A(t)$ и $N(t)$;

$S(\tau)$ - функция поступления паров, выражающая количество атомов, выходящих с поверхности испарения в единицу времени. Ее также называют функцией источника или функцией испарения.

$R(t-\tau)$ - функция переноса, описывающая изменение числа атомов в аналитической зоне при мгновенном импульсе испарения.

При реализации соответствующих условий функций $S(\tau)$ и $R(t-\tau)$ могут быть исследованы независимо. Теорию переноса атомов в поглощающем слое, позволяющую установить связь между конструкцией атомизатора и характеристическими параметрами аналитического сигнала, можно считать в общих чертах сформулированной для атомизаторов как открытого, так и полужакрытого типов.

Было показано, что для электротермических атомизаторов с протоком Ag форма аналитического сигнала определяется в основном функцией испарения $S(t)$, а для атомизаторов с диффузионным выносом пара, например, печь Массмана в режиме "газ-стоп" - функцией отклика атомизатора $R(t)$. При использовании ряда упрощающих допущений была получена зависимость, описывающая сигнал от функции переноса $R(t)$:

$$A(t) = \frac{\alpha N_0}{S} R(t) = \frac{\alpha N_0}{S} \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{2k-1} \exp\left[-\frac{(2k-1)^2}{l^2} D^\Gamma t\right] \quad (5.3)$$

где N_0 - полное количество атомов в пробе;

α - коэффициент, связывающий измеряемую абсорбционность с концентрацией металла в поглощающем слое;

S - площадь поперечного сечения внутренней полости печи;

D^Γ - коэффициент диффузии атомов металла в атмосфере постороннего газа;

t - время; l - длина печи.

В свою очередь:

$$D^\Gamma = D_0^\Gamma \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \frac{P_0}{P}, \quad (5.4)$$

где P , T - давление и температура постороннего газа;

m - показатель степени, величина которого для различных комбинаций металл - инертный газ составляет 1,5 - 2;

D_0^Γ - коэффициент диффузии при температуре T_0 и давлении инертного газа P_0 .

При очень больших интервалах времени t формула (5.3) трансформируется:

$$A(t) = \frac{\alpha N_0}{S} R_\alpha(t > 0.15\tau_\alpha) = \frac{\alpha N_0}{S} \exp\left(-\frac{t}{\tau_\alpha}\right), \quad (5.5)$$

$$\tau_\alpha = \frac{l^2}{\pi^2 D^\Gamma}, \quad (5.6)$$

где τ_α - время пребывания атомов в поглощающей зоне, обусловленное диффузией.

Таким образом, аналитический сигнал определяется величиной τ_α . Из выражения (5.5) следует, что $R(t) = 1^{\tau_\alpha}$ при $t < 0.15 \tau_\alpha$, при этом величина $A(t)$

оказывается постоянной. Таким образом, начало реального абсорбционного сигнала определяется только кинетикой испарения, причем если проба испаряется за время τ_s , меньше чем $0,15\tau_\alpha$, то $A_{\max} = (\alpha N_0)/S$. Следует также учитывать, что вынос атомного пара из объема полуоткрытого атомизатора может происходить не только через концы печи, но и через дозировочное отверстие, а также за счет диффузии через графит. Среднее время пребывания атомов металла в графите:

$$\tau_b = b^2/\pi^2 D^T, \quad (5.7)$$

где b - толщина стенки печи;

D^T - коэффициент диффузии металла в твердом веществе.

$$D^T = D_0^T \exp(-E_d/RT), \quad (5.8)$$

где E_d - энергия активации процесса диффузии определяемого металла в графите; T - температура.

Испарение и вынос паров анализируемых веществ происходят при переменной температуре печи и, следовательно, аналитической зоны. В этом случае время пребывания атомов в печи предложено оценивать как

$$\tau_c = d(t_0)/(dT/dt) t_0, \quad (5.9)$$

где $T(t_0)$ - температура, соответствующая моменту (t_0) поступления пара в аналитическую зону.

Для полуоткрытых атомизаторов с протоком Ar на величину τ может повлиять также изменение скорости газа при нагреве атомизатора. Для оценки этого фактора предложено использовать следующую формулу:

$$\tau_d = 300NV/FT, \quad (5.10)$$

где V - объем печи;

F - начальная скорость газа (холодного);

N - коэффициент, зависящий от способа введения газа в печь.

Для печей объемом в несколько мл величина τ_d оценивается в 0,05 - 0,1 с. Эффективное время пребывания атомов в аналитической зоне определяется суммарным воздействием перечисленных выше факторов. Его можно рассчитать:

$$\frac{1}{\tau_{эф}} = \sum_p \frac{1}{\tau_p}, \quad (5.11)$$

где τ_p соответствует каждому отдельно взятому процессу.

Функция $S(\tau)$ описывает испарение металла. При испарении или сублимации скорость поступления частиц в аналитическую зону пропорциональна удельному потоку (j) и поверхности испарения (σ), т.е. для $S(\tau)$ можно записать:

$$S(\tau) = j \cdot \sigma \quad (5.12)$$

В вакууме молярный поток j описывается формулой Герца-Кнудсена

$$j = \frac{\alpha P}{(2\pi MRT)^{1/2}}, \quad (5.13)$$

где P - равновесное давление пара при температуре T ;

M – молярная масса атомов в парах;

R – газовая постоянная;

α – коэффициент испарения, для чистых металлов близкий к единице.

В условиях атомно-абсорбционного метода процесс лимитируется газовой диффузией в Ar. Над поверхностью испарения существует равновесный слой пара толщиной, приблизительно равной длине свободного пробега атомов. Из этого слоя происходит вынос атомов за счет концентрационной диффузии. С учетом этого, функция поступления атомов S зависит от

-площади испарения;

-равновесного давления пара металла P ;

-конструкции атомизатора (градиента давления паров между диффузионным слоем и областью на некотором расстоянии от поверхности) ;

-скорости диффузии.

Рассмотрим эти факторы более подробно. Если поверхность испарения представляет собой чистый металл, то величина P соответствует давлению его насыщенных паров (P^0) при данной температуре. В некотором приближении, выражая P^0 через изменение энтальпии ΔH_T^0 при испарении, можно считать, что

$$\ln P^0 \approx -\Delta H_T^0/RT + \text{const.} \quad (5.14)$$

Зависимость $\ln P^0 = f(1/T)$ для большинства металлов в широком интервале температур представляет собой прямую линию. Что касается площади испарения и градиента концентрации атомов, то для изотермического полуоткрытого атомизатора при большой площади образца, сравнимой с площадью поверхности печи, концентрация пара в аналитической зоне приближается к равновесной. При значительном уменьшении поверхности равновесное давление пара устанавливается только в диффузионном слое над поверхностью испарения площадью σ . Тогда функция поступления паров

$$S = 2\sigma D_0^T P/RTl, \quad (5.15)$$

где l – длина трубчатой печи; σ – площадь испарения.

В электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии поверхностью испарения является, как правило, сухой остаток раствора, распределенный по подложке. Естественно, что структура остатка и состояние поверхности испарения также влияют на функцию поступления паров. Раствор пробы высыхает в виде мелких кристаллов, распределенных на некоторой площади. Отсюда следует значимость таких факторов, как плотность раствора, коэффициент поверхностного натяжения исследуемого металла, смачиваемость, шероховатость поверхности. Большую значимость имеют диффузионные процессы при испарении. Раствор за счет капиллярных сил пропитывает некоторый поверхностный слой и распределяется в порах. При нагреве происходит вынос металла из пор в аналитическую зону, причем в зависимости от пористости механизм выноса различен. Поверхностная диффузия происходит в слое толщиной, близкой к длине свободного пробега атома. Для пористого тела с размером пор < 5 нм этот механизм является опреде-

ляющим. Но средний радиус пор графита, используемого для изготовления атомизаторов, составляет 2500 - 1400 нм. При таком радиусе пор основными механизмами, формирующими поток атомов, являются испарение и свободная диффузия. Энергия активации диффузионного процесса определяется тепловым эффектом взаимодействия $\Delta H_{f,T}$ металла с материалом подложки. Таким образом, независимо от того, рассматривается ли процесс смачивания или растекания, формирование микроструктуры поверхности испарения определяется взаимодействием металла с подложкой. Поскольку при нагреве пробы в атомизаторе одновременно могут изменяться удельный поток вещества за счет изменения температуры и площадь испарения за счет изменения структуры образца и убыли массы при испарении, в дальнейшем функцию поступления стали разделять на два сомножителя:

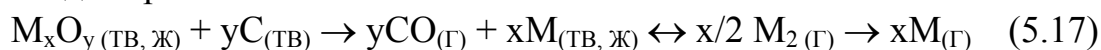
$$S(t,T) = k(T) \cdot N_{\sigma}(t), \quad (5.16)$$

где $k(T)$ - функция, описывающая только температурную зависимость, постоянная при определенной температуре для данного процесса;

$N_{\sigma}(t)$ - количество вещества на поверхности испарения в данный момент времени.

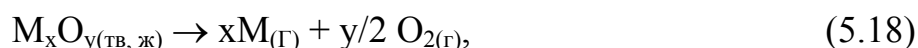
Решающую роль в процессе атомизации играют химические реакции на стадии атомизации. При этом следует учитывать не только реакции атомизации, ведущие к появлению свободных атомов. К различным реакциям приводит наличие O_2 в инертном газе, взаимодействие паров металла со стенкой графитовой печи, влияние продуктов пиролиза, взаимодействие элементов друг с другом и с компонентами матрицы и т.п. Вышеупомянутые факторы свидетельствуют о многообразии и сложности химических процессов. Возможные доминирующие схемы процессов при атомизации веществ не раз обсуждались в литературе, однозначной трактовки механизма атомизации многих элементов в литературе нет.

1. Проба термически разлагается до оксидов металлов, после чего происходит восстановление оксида углеродом на поверхности печи с последующим испарением металла, происходящим зачастую через стадию образования димера



Этот механизм отмечается при испарении достаточно больших количеств пробы (10^{-7} - 10^{-5} г).

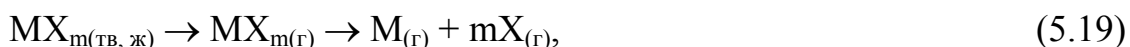
2. Механизм атомизации, происходящий посредством разложения оксидов по реакции



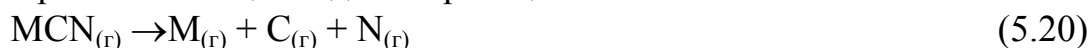
что обычно отмечается при небольших количествах дозируемой в печь пробы 10^{-8} - 10^{-10} г. Ряд авторов полагает, что процесс восстановления углеродом при прочих равных условиях протекает значительно быстрее, чем процесс термической диссоциации оксидов. Механизм углетермического восстанов-

ления оксида сводится к конденсации пара углерода в объеме частицы. По прошествии индукционного периода начинается реакция восстановления.

3. Механизм атомизации, характерный для систем, в которых присутствуют галогениды металлов:



4. В системах с высоким содержанием азота возможна атомизация посредством разложения цианидов по реакции



5. Атомизация путем непосредственного испарения металлов



Можно выделить две основные химические модели, пригодные для количественного описания протекающих химических процессов - термодинамическую и кинетическую.

-Авторы работ первого направления предположили, что температура появления импульса сигнала поглощения соответствует температуре начала восстановления оксида металла углеродом, рассчитываемой для реакции

$MO_{(тв)} + C_{(тв)} = M_{(г)} + CO_{(г)}$ из условия $\Delta G^\circ = 0$, где G° - энергия Гиббса. При определенной температуре ΔG° становится отрицательной. Выше этой температуры реакция термодинамически осуществима. Можно рассчитать для этой температуры ΔG° реакции

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \Delta G^\circ_f M_{(г)} + \Delta G^\circ_f CO_{(г)} - \Delta G^\circ_f MO_{(тв)} - \Delta G^\circ_f C_{(тв)} \quad (5.22)$$

Эта температура соответствует минимальной температуре, при которой наблюдается существенная популяция атомов в графитовой печи. Рассчитаны диапазоны температур, при которых ΔG° становится отрицательной, и температуры появления свободных атомов в газовой фазе для 18 элементов. Делались попытки связать возможный механизм атомизации с соотношением энергий возгонки и диссоциации оксидов в газообразном состоянии. Если термодинамическая вероятность диссоциации газообразного оксида мала, т.е. теплота возгонки меньше теплоты диссоциации, то его переход из твердого состояния в газообразное совершается практически без диссоциации $MeO_{(тв)} \rightarrow MeO_{(газ)}$.

Суть кинетического метода исследования заключается в экспериментальном определении кажущейся константы скорости атомизации элемента (χ) в достаточно широком интервале температур, построении графика Аррениуса $\lg \chi = f(1/T)$ и определении из наклона этого графика энергии активации изучаемого процесса E_a . Найденная величина E_a сопоставляется с величинами тепловых эффектов ΔH°_T наиболее вероятных процессов, ведущих к переходу элемента в газообразное атомарное состояние. Наилучшее согласие экспериментальной величины E_a с одним из расчетных значений ΔH°_T является критерием выбора того или иного механизма процесса атомизации.

Более надежным представляется метод анализа абсолютных скоростей процессов атомизации, т.к. при сопоставлении E_a с расчетными величинами ΔH°_T упускается из виду, что величину E_a надо сравнивать с суммарным тепловым эффектом результирующего процесса атомизации, а не с энергией отдельных его звеньев (энергией диссоциации газообразных оксидов или димеров металлов и т.п.). Предлагаемый метод сводится к сопоставлению экспериментальных значений энергии активации E_a и частотных факторов χ_0 для констант скоростей изучаемых процессов с расчетными величинами этих параметров для предполагаемых схем атомизации. Метод применен для уточнения механизма атомизации кислородсодержащих соединений 15-ти элементов. Установлено, что механизм процесса в значительной степени определяется соотношением температуры плавления оксида металла и температуры атомизации. К группе испаряющихся металлов отнесены Ag, Au, платиноиды, Co, Cu, Fe, Ni, Pb и Sn; к группе термически диссоциирующих карбидов – Mo, V, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Th; к группе термически диссоциирующих оксидов – Ca, Cd, Mg, Zn, Al, Cr, Be, Sr, Ba, Y, Sc, лантаноиды. Кинетические модели различной степени сложности описывают поступление и вынос атомов из печи системой линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Однако сложная функция поступления атомов в печь вряд ли может быть полностью описана константой скорости первого порядка. Тем более, что атомы исследуемого элемента на поверхности атомизатора энергетически неоднородны. Следует отметить, что в литературе практически не рассмотрены высокотемпературные процессы на стадиях предварительной термической обработки. В то же время на этих стадиях происходит формирование тех соединений, из которых впоследствии образуются свободные атомы.

5.3. Термодинамическое моделирование процессов атомизации в атомно – абсорбционной спектроскопии

При компьютерном моделировании возможных процессов образования свободных атомов при высокой температуре используют термодинамическое моделирование термохимических процессов, которое заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом. Под термодинамической системой понимают условно выделенные материальные области, взаимодействие которых с окружающей средой сводится к обмену теплом и работой. Моделирование позволяет прогнозировать состав и свойства сложных гетерогенных, многоэлементных, мультифазных систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений. Это даёт возможность эффективно изучать термохимические процессы в существующих высокотемпературных установках. Систематизировать теоретическую и экспериментальную информацию, оптимизировать условия проведения необходимых процессов, прогнозировать результаты высокотемпературных

взаимодействий, проводить более результативное обучение студентов и специалистов.

Расчет термодинамического равновесия произвольных систем (определение всех равновесных параметров, термодинамических свойств, химического и фазового состава) осуществляется путем минимизации изобарно–изотермического потенциала или максимизации энтропии системы S при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ q . Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики:

1. Из всех допустимых значений количества вещества M_q индивидуальных веществ в термодинамической системе те из них, которые минимизируют термодинамический потенциал системы, соответствуют равновесным значениям.

2. Из всех допустимых значений энергии U_i , вносимой каждым независимым компонентом (атомом), те из них, которые максимизируют суммарный вклад энергии отдельных атомов в систему, соответствуют равновесным значениям.

Одной из наиболее эффективных программ, реализующих такие расчеты, является программный комплекс Астра-4. При создании алгоритма расчета приняты следующие допущения для математической модели: рассматриваются закрытые и изолированные термодинамические системы, в которых границы непроницаемы для обмена веществом, теплом и работой с окружающей средой; анализируются системы в состоянии внешнего и внутреннего термодинамического равновесия (полного или локального); считается, что исследуемая система является гетерогенной, состоящей из нескольких однородных частей (фаз), разделённых видимыми границами; присутствие газовой фазы в системе обязательно; все газообразные индивидуальные вещества (атомы, молекулы, простые и сложные ионы, электронный газ) входят в состав одной газовой фазы; газовая фаза описывается уравнением состояния идеального газа; поверхностные эффекты на границе раздела фаз не учитываются, растворимость газов в конденсированных (жидких и твердых) фазах отсутствует; конденсированные фазы могут отсутствовать; конденсированные фазы образуют однокомпонентные, не смешивающиеся друг с другом фазы либо входящие в состав идеальных конденсированных растворов; индивидуальные вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но входящие в различные фазы, считаются разными компонентами; вещества с одинаковой химической формулой, находящиеся в различных полиморфных модификациях, кристаллическом или жидком состоянии, рассматриваются как один компонент, у которого изменение свойств происходит скачкообразно при температурах превращений; объем конденсированных компонентов пренебрежимо мал.

Равновесие подобных систем в соответствии со вторым законом термодинамики характеризуется максимумом энтропии относительно

термодинамических степеней свободы, к числу которых относятся содержания компонентов равновесной смеси (M_q , моль/кг), температура T и давление P . Удельный объем V , как и внутренняя энергия U , при этом остаются независимыми переменными, т.к. условия равновесия системы относительно окружающей среды могут быть выражены с помощью равенств:

$$\begin{aligned} dV = 0 \text{ и } dU = 0 \text{ или } V = \text{const} \text{ и } U = \text{const} , \\ S = \sum_{i=1}^k [S_i^o - R_o \ln(R_o T M_i / V)] M_i + \sum_{r=1}^R S_r^o M_r + \\ + \sum_N \left\{ \sum_{m=1}^{Nm} [S_m^o - R_o \ln(M_m / M_{Nm})] M_m \right\} \rightarrow S_{\max} , \end{aligned} \quad (5.23)$$

где M_i, M_r, M_m, S_m^o – число молей и стандартная энтропия (при температуре T и давлении 0,1 МПа) в газовой (i), конденсированной (r) фазах и в растворе (m) соответственно;

k, R, N – количество газообразных, конденсированных компонентов и растворов в термодинамической системе соответственно;

M_{Nm} – количество молей вещества в m -м конденсированном растворе; R_o – универсальная газовая постоянная.

U и V также связаны с концентрацией компонентов термодинамической системы, с P и T при помощи соотношений:

$$U - \sum_{i=1}^k U_i M_i - \sum_{r=1}^R U_r M_r - \sum_N \sum_{m=1}^{Nm} U_{Nm} M_{Nm} = 0 \quad (5.24)$$

$$\text{и } V - (R_o T / P) \sum_{i=1}^k M_i = 0 , \quad (5.25)$$

где U_i, U_r, U_{Nm} – полная внутренняя энергия индивидуальных веществ, отнесенная к 1 молю и включающая в себя энтальпию образования индивидуальных веществ.

$$U = \int_{T_o}^T C_{v\varepsilon} dT + \Delta H_r^o(T_o) , \quad (5.26)$$

где $\varepsilon = i, r, m$.

Эти уравнения могут рассматриваться как ограничения или связи, накладываемые на область допустимых значений переменных при установлении химического и фазового равновесия при достижении максимума энтропии S_{\max} системы. Дополнительно накладываются следующие связи (уравнения), ограничивающие условия существования системы: постоянство массы химических элементов и закон сохранения заряда (электронейтральности) всей системы. Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом перечисленных связей путем использования функции Лагранжа. Для вычислений используется метод Ньютона (метод последовательных приближений), который обеспечивает высокую

скорость сходимости результатов на конечных стадиях итерационного процесса.

Программный комплекс Астра-4 предусматривает следующие возможности:

- задание условий равновесия термодинамической системы с окружающей средой любой парой значений термодинамических параметров из числа следующих шести величин: P (давление), V (удельный объем), T (температура), S (энтропия), I (энтальпия), U (внутренняя энергия);

- проведение расчета термодинамической системы произвольного элементного состава;

- включение в число ожидаемых компонентов равновесного состава любых индивидуальных веществ за счет изменения только исходных данных;

- определение равновесного фазового состава системы без предварительного указания термодинамически допустимых состояний.

Таким образом, для определения конкретных параметров состояния системы необходимо задать две её характеристики (например: P и T , V и T , I и P и т.д.), массовые содержания химических элементов в рабочем теле, список потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ с их термодинамическими функциями – энтропией и энтальпией.

В программном комплексе Астра-4 предусмотрена также возможность учета некоторых отклонений от идеальности: исключение из числа компонентов равновесия любых индивидуальных веществ; возможность назначать (фиксировать) концентрации одного или нескольких веществ с последующим расчетом равновесия по оставшейся части системы; рассмотрение неидеальных конденсированных растворов путем задания избыточной энергии Гиббса; учет собственного объема, занимаемого конденсированными фазами.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ. База данных является составной частью программного комплекса. Основу информации в базе данных составляют термодинамические, теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ, систематизированные в Институте высоких температур РАН и Национальном бюро стандартов США, которые опубликованы в ряде справочников, а также свойства, рассчитанные в Московском государственном техническом университете по молекулярным, калориметрическим и спектроскопическим данным. База данных сделана открытой для пользователей и допускает расширение и корректировку информации.

Термодинамическое моделирование в приложении к задачам изучения термохимических процессов в источниках атомизации – пламёнах,

позволяет определять адиабатическую температуру горения и равновесный состав пламён, устанавливать эффективность атомизации и ионизации элементов, степень их связывания в различные молекулярные соединения, переходить к зависимостям аналитического сигнала от стехиометрии пламён, устанавливать относительные пределы обнаружения элементов и др. При моделировании пламени рассматриваются как квазиравновесные термодинамические системы со стационарным расходом горючего газа, окислителя и анализируемого раствора, что позволяет задавать исходный состав термодинамической системы численно равным массовой скорости расхода компонентов (г/мин). Основные допущения: отсутствие поступления кислорода из атмосферного воздуха; давление $P=0,101$ МПа (или заданное); равномерное распределение равновесных компонентов по пламени.

Например, с целью оптимизации процессов атомизации соединений кадмия в пламени ацетилен–воздух было проведено термодинамическое моделирование высокотемпературных процессов превращения кадмия. При расчете использовались следующие исходные данные: расход воздуха – 1270 л/час и химический состав воздуха; расход анализируемого раствора – 1,7 мл/мин; химический состав введенной пробы – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; расход ацетилена. В результате расчета получены данные температуры ацетилен – воздушного пламени и содержание различных компонентов анализа в молях, приведённое к 1 кг аналитической зоны, под которой понимается пламя, имеющее одинаковый химический состав, температуру и свойства. Полученные данные представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Результаты термодинамического моделирования процесса атомизации соединений кадмия в пламени ацетилен – воздух

Расход ацетилена, л/час	115	220	350	440	530
Расчетная температура пламени, К	2398	2184	1959	2004	2058
Содержание компонентов, моль/кг					
Cd	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
Cd_2	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
CdO	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
CdH^+	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$8,2 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
CdOH^+	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$

Видно, что степень атомизации кадмия в наших условиях приближается к 100%. Об этом свидетельствует содержание различных форм кадмия в зоне атомизации. Преобладающим компонентом являются свободные атомы кадмия. Содержание других частиц – димера Cd_2 , оксида CdO, гидрида CdH^+ , гидроксидов – на 3-5 порядков меньше. Степень атомизации незначительно изменяется при увеличении расхода ацетиле-

на от 115 до 530 л/час, следовательно для соединений кадмия в очень широком интервале температур наблюдаются оптимальные условия перевода пробы в атомарное состояние. Исходя из этих результатов можно предположить, что способы повышения чувствительности, описанные в разделе 4, будут незначительно влиять на степень атомизации соединений кадмия и на чувствительность его определения в пламени ацетилен-воздух. Это предположение подтверждают данные термодинамического моделирования процессов атомизации соединений кадмия в 50%-ных водно-органических растворах при расходе ацетилена 530 л/час (табл. 5.2).

Таблица 5.2 – Моделирование процессов атомизации соединений кадмия в присутствии органических растворителей

Компоненты аналитической зоны	Содержание компонентов, моль/кг		
	H ₂ O	ацетон : вода=1:1	этанол : вода=1:1
Cd	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
Cd ₂	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
CdO	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CdOH ⁺	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$
CdH ⁺	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
Cd(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$7,4 \cdot 10^{-13}$

Из данных табл. 5.2 видно, что введение органического растворителя, способствующее получению мелкодисперсного аэрозоля и его эффективному испарению, мало влияет на долю свободных атомов кадмия в пламени. При этом в водно-органических растворах уменьшается, по сравнению с водными, доля кислородсодержащих соединений кадмия CdO, CdOH⁺ и Cd(OH)₂, что, учитывая механизм атомизации, должно привести к увеличению аналитического сигнала. Следует отметить, что присутствие этанола и ацетона незначительно изменяет содержание кадмия в свободном атомарном состоянии.

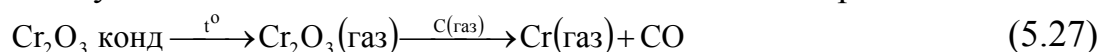
Термодинамическое моделирование позволяет проследить особенности поведения в пламени соединений определяемого элемента в различных степенях окисления. Так, термодинамический расчет содержания свободных атомов хрома в аналитической зоне пламени позволяет проследить влияние окислительно-восстановительных характеристик пламени на степень атомизации соединений хрома (III) и хрома (VI). В табл. 5.3 приведены результаты моделирования.

Видно, что наблюдается зависимость температуры пламени и количества свободных атомов хрома, а, следовательно, и степени атомизации соединений Cr(III) и Cr(VI), от расхода горючего газа C₂H₂. Наблюдается максимум концентрации свободных атомов при расходе ацетилена 220 л/ч независимо от степени окисления хрома в распыляемом растворе.

Таблица 5.3 – Содержание свободных атомов хрома (X) в аналитической зоне пламени ацетилен – воздух в моль/кг
расход воздуха – 600 л/ч

Расход ацетилена, л/ч	180	220	270	300
Температура пламени, К	2229	2116	1992	1941
X при введении в пламя растворов Cr(VI)	0,0184	0,0711	0,0401	0,0225
X при введении в пламя растворов Cr(III)	0,0089	0,0157	0,0131	0,0112

Как показало моделирование, с увеличением расхода C_2H_2 температура пламени снижается, однако доля свободного углерода растет. Следовательно, увеличиваются восстановительные свойства пламени. Баланс этих двух процессов и определяет степень атомизации. Моделирование показало также наличие в пламени значительного количества термостойкого труднодиссоциирующего оксида Cr_2O_3 в виде конденсированной фазы, в то время как значительных количеств карбидов хрома расчет не показал. Следовательно, рост аналитического сигнала с увеличением расхода C_2H_2 можно связать со следующим механизмом атомизации соединений хрома:



Последующее уменьшение аналитического сигнала при увеличении расхода ацетилена обусловлено, по-видимому, уменьшением сублимации Cr_2O_3 в конденсированной фазе на первой стадии атомизации.

Моделирование позволяет предсказать влияние вводимых добавок на величину аналитического сигнала без предварительного экспериментального исследования. Так, моделирование показало, что при атомизации соединений как хрома(III), так и хрома(VI) серная кислота оказывает депрессирующее влияние на содержание свободных атомов хрома в аналитической зоне, т.е. на степень атомизации (табл. 5.4).

Влиянию серной кислоты более подвержен процесс атомизации соединений хрома (III). Депрессирующее влияние H_2SO_4 проявляется значительнее при повышенном расходе ацетилена в восстановительном пламени. Таблица 5.4 – Влияние H_2SO_4 на атомизацию соединений Cr(III), Cr(VI) в пламени ацетилен-воздух

расход воздуха – 600 л/ч

Расход ацетилена, л/ч		180	220	270	300
Содержание атомов хрома (моль/кг) при введении в пламя растворов Cr (VI)	без H_2SO_4	0,0185	0,0710	0,0401	0,0227
	в 0,1 М растворе H_2SO_4	0,0188	0,0300	0,0129	0,0126
Содержание атомов хрома (моль/кг) при введении в пламя растворов Cr (III)	без H_2SO_4	0,0089	0,0157	0,0131	0,0112
	в 0,1 М растворе H_2SO_4	0,0091	0,0142	0,0042	0,0032

Как показывает расчет, оно связано с появлением новой термостойкой конденсированной фазы CrS , доля которой, очевидно, будет расти с увеличением концентрации H_2SO_4 . Однако, несмотря на появление новой конденсиро-

ванной фазы, механизм атомизации не меняется, что подтверждает неизменность положения максимума на зависимости аналитического сигнала от расхода ацетилена.

Экспериментальные исследования величины аналитического сигнала хрома в присутствии H_2SO_4 и Na_2SO_4 подтверждают результаты расчетов. Для соединений Cr(III) и Cr(VI) 0,04 М раствор H_2SO_4 снижает величину аналитического сигнала в 1,5–2 раза. Депрессирующее влияние Na_2SO_4 носит аналогичный характер, хотя и выражено несколько слабее.

Термохимические процессы, происходящие в конденсированной фазе на поверхности электротермического атомизатора, в первую очередь определяют температуру стадии пиролиза изучаемого элемента и форму его основных потерь на данной стадии. При термодинамическом моделировании подобной системы можно применять модель тонкого граничного слоя Ленгмюра, в котором за короткий промежуток времени устанавливается равновесие. При проведении моделирования используют следующий алгоритм.

1. Разбивают граничный слой на зоны, контактирующие и не контактирующие с поверхностью атомизатора, что моделирует присутствие достаточно толстого слоя аналита на поверхности электротермического атомизатора. Состав поверхностного слоя: состав пробы (матрица и изучаемые примеси или просто аналит в оксидной форме), приведенные к условному молю, и моль инертного газа аргона. Состав слоя, контактирующего с поверхностью атомизатора: состав пробы (в оксидной форме), приведенный к условному молю, плюс моль инертного газа, плюс 10 молей вещества материала атомизатора.

2. Выполняют расчет в соответствии с последовательностью термических преобразований вещества в конденсированной фазе пробы: если выясняется, что при каких-то температурах меняется форма существования аналита на поверхности атомизатора (например, оксид элемента преобразуется в карбид или металл), то для расчета равновесного состава системы при более высокой температуре необходимо задавать исходный состав системы с учетом возможных термических преобразований.

3. По результатам расчетов строят графические зависимости $\lg [m_{\text{газ}}(\Sigma \text{Me}) / \Sigma \text{Me}]$ от температуры, где $m_{\text{газ}}(\Sigma \text{Me})$ – содержание изучаемого элемента в газовой фазе. Выбранную по этим графикам наименьшую температуру термодинамической системы, при которой уровень содержания элемента Me в газовой фазе достигает $(0,01-0,0001)\Sigma \text{Me}$, можно принимать за прогнозируемую температуру стадии пиролиза, т.к. это соответствует минимально обнаруживаемому уровню снижения сигнала поглощения. Выясняют, из какого слоя пробы и в какой основной форме идут потери определяемого элемента на стадии пиролиза.

4. Варьирование с помощью термодинамического моделирования химического модификатора, материала поверхности атомизатора или атмосферы

ры позволяет установить условия пиролиза, сдвигающие температуру стадии до необходимого значения.

Так, в табл. 5.5 приведены данные, иллюстрирующие влияние химических металлокомплексных модификаторов – комплексонов Fe(III), Bi(III), Ni(II) – на химический состав конденсированной фазы пробы при электротермическом атомно-абсорбционном определении свинца (II), кадмия(II) и бериллия(I) в обычном температурном диапазоне стадии пиролиза при pH=3.

Таблица 5.5 – Термодинамическое моделирование процессов пиролиза соединений Pb(II), Cd(II), Be(I)

Элемент	Химический модификатор	Температура начала пиролиза, °C	Состав конденсированной фазы в начале пиролиза	Температура конца пиролиза, °C	Состав конденсированной фазы в конце пиролиза
Pb	–	300	PbO, KNO ₃ , KOH, K ₂ CO ₃	1000	PbO, KNO ₃ , KOH, K ₂ CO ₃
	Fe ЭДТА [–]	300	FeOOH, PbO ₂ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	1000	PbO, NaFeO ₂ , K ₂ CO ₃
	Bi ЭДТА [–]	300	Bi, Pb, Na ₂ CO ₃	1000	Bi, Pb, Na ₂ CO ₃
	Ni ЭДТА ^{2–}	300	Ni(OH) ₂ , PbO ₂ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , KNO ₃	1000	Ni, PbO, Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃
Cd	–	300	CdO, KNO ₃ , KOH, K ₂ CO ₃	1000	KNO ₃ , KOH, K ₂ CO ₃
	Fe ЭДТА [–]	300	FeOOH, Cd(OH) ₂ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , KNO ₃	800	Fe ₂ O ₃ , CdO, NaFeO ₂ , KOH, K ₂ CO ₃ , KNO ₃
	Bi ЭДТА [–]	300	Bi, Na ₂ CO ₃ , Cd(OH) ₂	800	Bi, Cd
	Ni ЭДТА ^{2–}	300	Ni(OH) ₂ , Cd(OH) ₂ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , KNO ₃	800	NiO, CdO, Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , KNO ₃
Be		300	Be, BeSO ₄	1000	BeO
	Fe ЭДТА [–]	300	FeS ₂ , BeO, Na ₂ SO ₄	1000	FeS, BeO, Na ₂ S
	Bi ЭДТА [–]	300	Bi ₂ O ₃ , Be(OH) ₂ , BeSO ₄ , Na ₂ SO ₄	1000	BeO, Bi ₂ O ₃ , Na ₂ SO ₄
	Ni ЭДТА ^{2–}	300	NiO, Be(OH) ₂ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , K ₂ SO ₄	1000	Ni, BeO, NaOH, KOH, K ₂ SO ₄

При формировании массива исходных данных учитывали, что свинец и кадмий вводили в раствор пробы в виде нитрата, а бериллий – в виде суль-

фата. Использовали динатриевую соль ЭДТА. Необходимое pH создавали, подщелачивая пробу раствором КОН или подкисляя раствором HNO_3 .

Из данных табл. 5.5 следует, что модификатор в ряде случаев изменяет характер предатомизационного соединения, т.е. изменяет физико-химические процессы, ведущие к образованию свободных атомов определяемого элемента. Так, Bi ЭДТА^- переводит по завершении пиролиза свинец и кадмий в металлическое состояние, а не в оксид. Присутствие модификатора ведет к образованию на стадии пиролиза, наряду с простыми предатомизационными соединениями аналита, продуктов высокотемпературного разложения модификатора – оксидов Bi_2O_3 , NiO , Fe_2O_3 , металлов – Bi , Ni , более сложных соединений – например, ферритов NaFeO_2 и др. Основное действие химических модификаторов – термическая стабилизация аналита и разделение аналита и матрицы – может быть хорошо объяснено образованием смешанных оксидов, интерметаллидов и других соединений, например, ферритов, на предварительной стадии атомизации. Сопоставление экспериментальных данных с данными табл. 5.5 свидетельствует, что увеличение максимально допустимой температуры пиролиза и прирост сигнала наблюдается только в том случае, когда предатомизационные соединения модификатора и аналита представляют собой родственные соединения, т.е. металл-металл, оксид-оксид, а иногда и сульфид-оксид (в случае Be-Fe ЭДТА^-), но не металл-оксид. Можно предположить, что это объясняется физическими факторами (степень дисперсности, смачиваемость вещества расплавами и т.д.), обуславливающими взаимодействие предатомизационных соединений аналита и модификатора. В тех случаях, когда физические факторы способствуют их высокотемпературному взаимодействию, наблюдается выраженный аналитический эффект, т.е. в этом случае модификатор эффективен.

Таким образом, термодинамическое моделирование высокотемпературных процессов пиролиза, атомизации и др. в пламени и электротермических атомизаторах позволяет прогнозировать поведение соединений определяемых элементов, выбирать оптимальные условия определения, способствует поиску более эффективных химических модификаторов.

5.4. Помехи в атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью

Физические помехи в графитовой печи. Влияние физических свойств растворов на правильность результатов в атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью менее существенно, чем в пламенном анализе. Однако, вязкость растворов может влиять на процесс его дозирования в графитовую трубку: растворы с большей вязкостью (например, с высокой концентрацией кислоты) могут оставаться в наконечнике дозатора, не достигая печи. Наоборот, растворы с малой вязкостью могут вытекать из наконечника, не достигая печи. Эти проблемы решаются разбавлением растворов с высокой вязкостью и правильной техникой инъекции раствора в графитовую печь. Поверхностное натяжение и вязкость раствора могут сказываться

ваться на воспроизводимости его распределения внутри графитовой трубки, влиять на степень разбрызгивания образца на стадии сушки.

Испарение аналита из различных положений на продольной оси графитовой трубки может влиять на измеряемый сигнал в результате воздействия двух факторов. Во-первых, время пребывания атомов в графитовой печи сильно зависит от того, как далеко от центра трубки происходит процесс испарения, атомы, испаряющиеся ближе к концам трубки, в процессе их удаления из трубки должны будут пройти меньшее расстояние до её концов, чем те, которые испаряются в центре трубки. Этот эффект будет замечен при прекращении подачи инертного газа на стадии атомизации, т.к. при этом будет отсутствовать конвекционный поток, приводящий к выносу атомов из трубки через её центральное отверстие. Во-вторых, в зависимости от конструкции атомизатора в графитовых трубках в большей или меньшей степени имеет место градиент температур. Обычно центральная часть трубчатого атомизатора приблизительно изотермична при протекании стадий пиролиза и атомизации. Поэтому небольшое растекание образца, заключенного в центральную часть трубки, не оказывает существенного влияния на воспроизводимость результатов.

Соответствие физических свойств образца и градуировочного раствора является важным условием в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Состав градуировочных растворов должен быть близок составу образца, чтобы уменьшить разницу в таких свойствах, как поверхностное натяжение и вязкость.

Для многих элементов нет значительной разницы в отклике между градуировочными растворами, приготовленными на дистиллированной воде и на водных растворах, содержащих несколько процентов минеральных кислот. Различия в сигнале становятся заметными с увеличением концентрации кислоты. При более высоких концентрациях кислоты можно контролировать сигнал подходящим выбором условий сушки. Они должны быть выбраны таким образом, чтобы обеспечить практически одинаковую десольватацию градуировочных растворов и анализируемых образцов. Для введения образца желательно пользоваться автоматическим дозатором (автосамплером), т.к. при этом достигается лучшая воспроизводимость положения образца в трубке. Если графитовый атомизатор укомплектован автодозатором, то приготовление градуировочных растворов и анализ образцов могут быть выполнены автоматически. Для этого автодозатор программируют на смешивание различных объемов градуировочных растворов и растворов образца с холостым раствором для получения одинаковых общих объемов раствора, насколько это возможно.

Химические помехи. Химические помехи требуют, как правило, большего внимания для обеспечения точности результата анализа. Они имеют место, когда компоненты матрицы оказывают влияние на эффективность атомизации аналита.

Химические помехи можно условно классифицировать следующим образом.

1. Образование аналитом летучих соединений, приводящее к его потере при сравнительно низких температурах до стадии атомизации (возможно, на стадиях сушки или пиролиза). Например, многие металлы образуют стабильные ковалентные хлориды, и в присутствии большого избытка хлорид-ионов металл может улетучиваться в виде хлорида еще до того, как произойдет его атомизация. Это характерно, например, для таких элементов, как свинец, олово и цинк. Испарение аналита в виде хлорида может привести к большим его потерям.

Наиболее подходящим способом устранения этого эффекта является добавление определенных химических веществ – модификаторов. Учитывая значимость вопроса химического модифицирования высокотемпературных процессов атомизации, ему будет посвящен отдельный раздел.

2. Образование одного или нескольких относительно устойчивых соединений аналита с элементами матрицы. Это может приводить как к снижению эффективности атомизации, так и к появлению нескольких пиков атомизации, поскольку температура их появления зависит от природы промежуточных химических форм аналита.

Некоторые элементы при взаимодействии с графитом трубки образуют стабильные карбиды, которые трудно разложить даже при высоких температурах атомизации. Образование карбидов приводит к снижению чувствительности определения, к появлению значительного сигнала памяти, т.е. сигнала, получаемого при последующей атомизации без добавления образца. Карбидообразующие металлы, которые еще можно анализировать в графитовой печи, это Ba, V, Mo, Ti. Однако образующие устойчивые карбиды металлы Ta, W, Zr не могут успешно анализироваться в графитовых печах. Химические помехи могут быть до некоторой степени снижены путем тщательного выбора параметров стадии пиролиза, чтобы уменьшить количество матрицы, остающейся к началу атомизации. Эти помехи часто уменьшаются при использовании повышенной температуры атомизации, а поскольку атомизация с платформы позволяет значительно увеличить температуру этой стадии для многих элементов, то использование пиролитической платформы может принести большую пользу в практических анализах.

Наиболее распространенным эффективным способом устранения химических помех является химическая модификация образца, т.е. добавление вещества или смеси веществ, которые оказывают влияние на летучесть компонентов пробы (матрицы или аналита).

Спектральные помехи. Спектральные помехи в электротермическом атомизаторе имеют ту же природу, что и в пламенном. Свет поглощают не только атомы определяемого элемента (селективное поглощение), но и молекулы, образующиеся при деструкции матрицы, или атомы сопутствующих элементов (неселективное фоновое или неатомное поглощение). Результирующее поглощение зависит также от теплового излучения нагретой печи.

Спектральные помехи, вызванные другими элементами, имеют место, когда спектральные линии мешающего и анализируемого элементов перекрываются. К счастью, этот тип помех достаточно редок при работе с графитовой печью из-за узости используемых спектральных линий. Кроме того, разработка подходящих температурных программ и использование ламп высокой спектральной чистоты в качестве источника света может минимизировать возможность проявления помех этого типа.

Фоновое (неселективное) поглощение обычно вызвано или молекулярным поглощением солей, которые, испарившись, попадают на оптический путь, или рассеянием света на отдельных частицах вещества при испарении матричных компонентов на стадии атомизации. Рассеяние света обычно играет небольшую роль, в то время как широкополосное поглощение молекулярными частицами более существенно. Полосы молекулярного поглощения могут простираться на несколько сотен нанометров, увеличивая тем самым вероятность спектральных помех. Именно такой тип спектральных помех наиболее распространен при анализах с графитовой печью. Величина нерезонансного (фонового) поглощения может сильно изменяться в зависимости от типа образца. Поэтому эффективность фоновой коррекции прибора может зависеть как от использованной длины волны определяемого элемента, так и от природы и величины помех.

При анализе в графитовой печи неселективное поглощение может быть значительным на длинах волн до 340 нм, и фоновый сигнал может превосходить 1,0 абсорбционности. Существует три способа борьбы с этим явлением:

- коррекция фона;
- подходящее программирование температуры;
- химическая модификация.

Как уже отмечалось ранее, коррекцию фона следует применять всегда при анализе в графитовой печи. Во-первых, чтобы получить достоверный аналитический результат. Во-вторых, чтобы установить, действительно ли имеет место фоновое поглощение, и измерить фоновый сигнал, если это необходимо. В-третьих, чтобы проверить эффективность других мер.

Серьезную проблему при анализе сложных матриц составляет наличие структурированного фона, т.е. ряда узких молекулярных полос около линии аналита. Такой фон наблюдается, например, при определении следов As, Se, P в матрице FeCl_3 . Наиболее радикально проблема учета такого фона решается с помощью зеемановской коррекции. Дейтериевый корректор в этих случаях может давать неправильный результат. Преимуществом зеемановской коррекции фона является также возможность учета неселективных помех во всем диапазоне длин волн спектрометра, в то время как действие дейтериевого корректора распространяется лишь на ультрафиолетовую область (до 400 нм).

Добавка на стадии пиролиза к инертному газу другого (дополнительного) газа, например, кислорода для органических матриц или водорода для

галогенидных матриц, может способствовать значительному снижению не-селективного поглощения и химических помех в газовой фазе. В первом случае кислород способствует более быстрому и эффективному удалению органической составляющей пробы, во втором – удалению галогенид-иона в виде галогенводорода и устранению его влияния на аналит.

Значительно снизить величину неселективного поглощения может выбор температурно-временной программы нагрева атомизатора. Цель программирования температуры при наличии фонового поглощения состоит в том, чтобы:

- удалить вещество матрицы, вызывающее фоновое поглощение, до стадии атомизации без потери аналита;
- создать между сигналом фона и сигналом аналита такой временной промежуток, чтобы эти два сигнала наблюдались и измерялись по отдельности.

Если это практически неосуществимо, необходимо использовать химические модификаторы. Неизотермичность атомизатора создает условия для образования молекул и увеличивает неселективное поглощение. Поэтому одним из способов борьбы с неселективными помехами является атомизация при изотермических условиях. Атомизация с платформы при максимальной скорости повышения температуры на стадии атомизации ($\geq 2000^{\circ}\text{C}/\text{с}$) способствует снижению неселективного поглощения, однако при этом появляется другая трудность – необходимость компенсации неселективных помех при резком (быстром) выходе аналитического сигнала, что требует наличия в спектрометре системы быстрой обработки сигнала (быстродействующего корректора).

Остановимся на эффекте засвечивания от печи. В нормальных условиях свет, испускаемый стенками трубки печи и достигающий детектора, не будет вызывать никаких проблем, т.к. является стационарным по природе. Он увеличивает постоянную составляющую сигнала и легко может быть скорректирован электроникой прибора. Однако, может случиться, что излучение от печи, достигающее фотоумножителя, настолько интенсивно, что постоянно действующий сигнал (постоянная составляющая сигнала) эффективно «затопляет» цепь усилителя детектора и постоянное напряжение смещения не может быть приложено для получения правильной коррекции. В этом случае может наблюдаться смещение нулевой линии, соответствующее ошибке в коррекции. Фототок, возникающий в фотоумножителе, соответствует приблизительно длине волны 500нм при температуре печи 2700°C . Поэтому вероятность вклада в величину сигнала излучения от печи наиболее велика для элементов, основные абсорбционные линии которых лежат в районе 500нм и которые требуют высокой температуры атомизации. Это такие элементы, как РЗЭ (Dy, Er, Eu, Tb), Ba и Ca.

Атомизатор всегда должен быть установлен таким образом, чтобы минимальное количество излучения от печи достигало фотоумножителя. Обычно это может быть достигнуто регулировкой высоты печи таким обра-

зом, чтобы через нее проходил максимум света от лампы с полым катодом. Кроме того, может быть использована уменьшенная (редуцированная) высота щели в тех случаях, когда это требуется. Перед началом анализа необходимо провести холостой обжиг печи (без образца) для того, чтобы быть уверенным, что нет смещения нулевой линии вследствие эмиссии.

Систематические погрешности. Помимо матричных влияний, связанных с различиями между составом градуировочных растворов и реальных образцов, на различных стадиях анализа могут возникать и другие проблемы, которые способны оказывать влияние на точность и правильность результатов. Основными потенциальными источниками ошибок являются:

- а) загрязнение трубки (графитовой печи);
- б) загрязнение посуды и растворов (реагентов, контейнеров, модификаторов);
- в) память трубки.

В новых графитовых атомизаторах могут присутствовать следы некоторых элементов как следствие процесса изготовления. Трубки могут быть легко очищены в процессе 2-3 холостых обжигов (без внесения образца) при температуре 2700 °С, при которой удаляется большинство примесей. Для элементов, температура атомизации которых выше 2700 °С, трубка должна очищаться при рекомендованной температуре атомизации. Необходимо повторять этот процесс до тех пор, пока не будет получен постоянный уровень сигнала от холостого раствора.

До начала анализов должно быть удалено загрязнение любых реагентов, химического модификатора или посуды. В графитовой печи высокая степень очистки использованных реагентов и посуды очень важна. Всегда необходимо проводить анализ холостых растворов (blank). При этом необходимо готовить и контролировать следующие холостые растворы.

Калибровочный холостой раствор – фоновый раствор, используемый для приготовления и разбавления градуировочных растворов (чаще всего 0,1-1% раствор азотной кислоты). Калибровочный холостой опыт – это нулевой градуировочный раствор, используемый для автоматической установки нуля в атомно-абсорбционном спектрометре. По величине сигнала калибровочного холостого можно судить о загрязнении использованных реагентов (вода, кислоты) определяемым элементом. В случае, если методика предполагает использование модификаторов, при анализе калибровочного холостого раствора добавляется необходимое количество модификатора. Нередко высокий сигнал поглощения калибровочного холостого связан с загрязнением модификатора определяемым элементом.

Лабораторный холостой опыт должен содержать все реагенты в тех же самых объемах, которые используются при обработке образцов. Он должен включать полную схему обработки образцов, в том числе разложение пробы.

Ополаскивающий холостой раствор – раствор, используемый для промывания системы автоматического дозирования при использовании ав-

томата пробоподачи. Обычно для этих целей используют бидистиллированную или деионизированную воду с добавлением небольшого количества азотной кислоты (1:1000) или поверхностного активного вещества Triton – X 100 (при работе с органическими растворами).

И, наконец, об эффектах памяти графитовой трубки. Ряд элементов – Ti, Sr, Mo, V и др. – образует стабильные тугоплавкие карбиды внутри графитового атоизатора, в результате чего часть определяемого элемента остается в графитовой трубке после атоизации. В связи с этим во время следующего определения проявляется остаточный сигнал, т.е. эффект памяти. Уменьшить эффект памяти можно следующими способами:

- увеличением температуры или временем атоизации;
- включением в конце аналитической программы шага очистки трубки, обеспечивающего полное удаление остатков определяемого элемента при максимальном потоке защитного газа.

Эффекты памяти можно обнаружить при выполнении холостого обжига атоизатора (т.е. в отсутствии образца). Если сигнал для холостого обжига больше, чем при последующем обжиге в присутствии холостого раствора, то необходимо предпринять шаги для уменьшения эффекта памяти.

5.5. Электротермическое атомно-абсорбционное определение трудноатоизуемых элементов

В качестве атоизаторов для атомно-абсорбционного анализа широко применяются графитовые печи. Однако круг определяемых с ними элементов в основном ограничен легко- и среднелетучими металлами. Определение труднолетучих металлов связано с необходимостью использования максимальных температур нагрева (2700-2800°C), однако даже в этом случае переводение элементов в газовую фазу оказывается замедленным и неполным. Это приводит к появлению “памяти” печи, уменьшению чувствительности измерений. Кроме того, высокая температура вызывает быстрое разрушение графита и появление шумов от засветки фотоприемника раскаленными стенками печи, а следовательно, и существенное ухудшение пределов обнаружения.

К числу таких трудных для испарения в графитовых печах металлов относятся: скандий, иттрий, лантан, лантаноиды (за исключением иттербия), барий, кремний, титан, уран, цирконий, ванадий и др. Основной причиной низкой скорости испарения указанных элементов в графитовых печах является образование более труднолетучих по сравнению с металлами карбидов определяемых элементов, а также образование пироуглеродистых оболочек на частицах пробы. Очевидный способ устранения этого недостатка заключается в изоляции вводимой в атоизатор пробы от стенок графитовой печи или в применении безуглеродистых печей.

Решению проблемы атомно-абсорбционного определения трудноатоизуемых элементов с использованием электротермических атоми-

заторов посвящено много работ. Из различных попыток наиболее успешными следует признать следующие:

1) Испарение проб с поверхности танталовой фольги, которой футерована изнутри графитовая печь.

2) Применение танталовой лодочки для изоляции проб от графита печи.

3) Испарение проб с танталовой платформы в графитовой печи, футерованной танталовой фольгой.

4) Введение проб в графитовую печь на металлическом зонде из W-проволоки.

5) Испарение проб в трубчатой печи, целиком изготовленной из вольфрама или тантала.

Эти приемы обеспечивают для ряда элементов 10-100-кратный выигрыш в чувствительности определения, уменьшение температуры атомизации и снижение эффекта памяти печи. К сожалению, последние два приема требуют некоторой модификации атомизатора, регистрирующей схемы и процедуры измерений. Так, использование печи из вольфрамовой фольги предполагает не только смену всего атомизатора и блока питания, но и применение высокоразрешающей осциллографической системы регистрации сигналов. Это связано с малой длительностью импульсов абсорбции, составляющей в ряде случаев 0,1 с. При этом утрачиваются некоторые преимущества распространенных систем атомно-абсорбционных спектрометров, в том числе возможность надежной коррекции спектральных помех.

Кроме перечисленных выше наиболее эффективных приемов повышения чувствительности определения трудноатомизируемых элементов применяют также: покрытие стенок печи пленкой карбида тантала или ниобия путем разложения металлоорганических соединений, обработку стенок графитовых печей солями циркония или лантана, суспензией оксида тантала, солями вольфрама, титана, кальция.

Рассмотрим более подробно некоторые наиболее эффективные способы повышения чувствительности атомно-абсорбционного электротермического определения трудноатомизируемых элементов и теоретическое обоснование этих процессов.

Испарение проб с поверхности графитовой печи, футерованной танталовой фольгой. Футеровку графитовых печей танталовой фольгой проводят следующим образом. Заготовку из танталовой фольги толщиной 0,10-0,15 мм (рис.5.1), предварительно свернутую в виде цилиндра, вставляют в печь таким образом, чтобы концы заготовки вплотную стыковались между собой, а отверстие в фольге диаметром 2 мм совпадало с дозировочным отверстием печи. Для стандартных печей с внутренним диаметром 5,8 мм и длиной 28 мм необходима заготовка из фольги шириной 17 мм. В этом случае между ней и стенками печи образуется небольшой зазор. При отжиге происходит

расширение металла, в результате чего зазор практически исчезает и фольга достаточно плотно прилегает к стенкам. Вместе с тем при необходимости ее легко вынуть из печи.

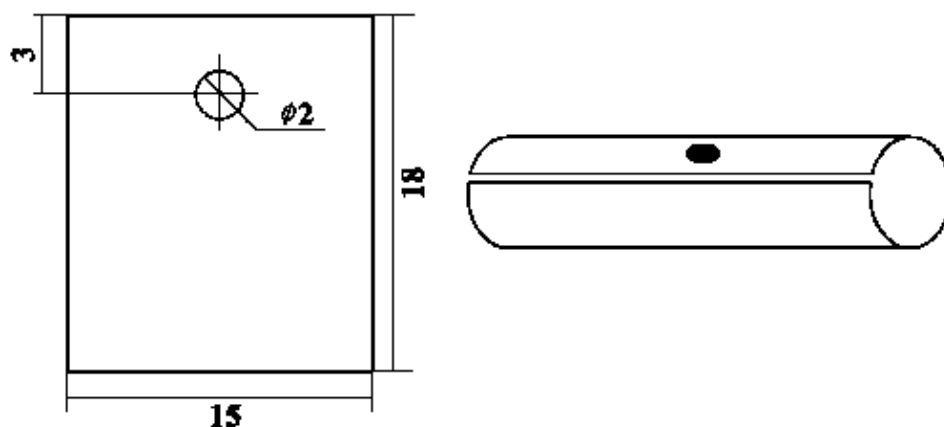


Рисунок 5.1 - Форма и размеры (мм) заготовки из танталовой фольги

Рекомендуется футеровать графитовую печь цилиндрами из фольги длиной 14-15 мм. При большей длине цилиндра в результате шунтирования цепи между цилиндром и стенками печи возникает дуговой разряд и происходит весьма быстрое разрушение краев фольги. Избежать его можно, футеруя полость несколькими короткими цилиндрами, не соприкасающимися друг с другом. Можно использовать футеровку печи тремя цилиндрами длиной 10 (центральная секция) и 6 мм (боковые секции) с зазором между ними около 1 мм. После установки фольги печь нагревают при равномерном (в течение 5 минут) подъеме температуры до 2000°C при непрерывной продувке печи аргоном. Футеровка практически (в пределах 20°C) не влияет на фактическую температуру печи по сравнению с нефутерованным атомизатором. Во избежание растекания раствора по заново установленной фольге и возможного контакта пробы с графитом испарение пробы проводят в танталовой лодочке с высотой бортика около 1 мм, которую помещают в центре печи под дозировочным отверстием. После многократного обжига фольги при высоких температурах ее поверхность становится бугристой и растекание пробы не наблюдается.

Методика измерений обычная: в печь дозируют 10-20 мкл раствора исследуемого элемента, после его высушивания при плавном подъеме температуры до 150°C в течение 30 с включают режим атомизации (8-10 с в зависимости от определяемого элемента) с одновременным прекращением на это время продувки аргона через внутреннюю полость печи. Для исключения неселективных помех со стороны тантала при температуре выше 2500°C атомизацию элементов в футерованной печи проводят в минипотоке аргона.

Данные о влиянии футеровки печи на аналитические характеристики метода представлены в табл.5.6.

Таблица 5.6 - Температура атомизации и чувствительность* определения карбидообразующих элементов

Элемент	Обычная печь		Футерованная печь		$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$\frac{m_{\text{хар}}^{**}}{(m_{\text{хар}})}$
	$t, ^\circ\text{C}$	$m_{\text{хар}}, \text{Г}$	$t, ^\circ\text{C}$	$m_{\text{хар}}, \text{Г}$		
Al	2700	$4,0 \cdot 10^{-11}$	2500	$2,6 \cdot 10^{-11}$	200	1,5
As	2660	$4,0 \cdot 10^{-11}$	1700	$4,0 \cdot 10^{-11}$	960	1,0
B	2700	$1,0 \cdot 10^{-7}$	2700	$6,0 \cdot 10^{-8}$	-	1,6
Ba	2700	$4,0 \cdot 10^{-11}$	2400	$8,0 \cdot 10^{-12}$	300	5,0
Be	2700	$1,0 \cdot 10^{-12}$	2500	$1,0 \cdot 10^{-12}$	200	1,0
Cs	2600	$4,0 \cdot 10^{-11}$	2100	$1,6 \cdot 10^{-11}$	500	3,0
Cu	2600	$5,0 \cdot 10^{-11}$	2200	$4,0 \cdot 10^{-11}$	400	1,3
Dy	2700	$3,0 \cdot 10^{-10}$	2500	$4,0 \cdot 10^{-11}$	200	8,0
Er	2700	$1,0 \cdot 10^{-9}$	2500	$6,0 \cdot 10^{-11}$	200	17,0
Eu	2600	$3,0 \cdot 10^{-10}$	2400	$3,0 \cdot 10^{-11}$	2100	10,0
Ga	2600	$2,0 \cdot 10^{-10}$	2400	$8,0 \cdot 10^{-11}$	200	3,0
Gd	2700	$8,0 \cdot 10^{-8}$	2550	$2,5 \cdot 10^{-9}$	150	35,0
Ho	2700	$5,0 \cdot 10^{-10}$	2500	$6,0 \cdot 10^{-11}$	200	8,0
La	2700	$1,8 \cdot 10^{-7}$	2500	$8,0 \cdot 10^{-9}$	200	22,0
Li	2600	$1,6 \cdot 10^{-11}$	2000	$5,0 \cdot 10^{-12}$	600	3,3
Lu	2700	$3,0 \cdot 10^{-9}$	2500	$3,0 \cdot 10^{-10}$	200	10,0
Rb	2500	$1,2 \cdot 10^{-11}$	2000	$4,0 \cdot 10^{-12}$	500	3,0
Sc	2700	$5,0 \cdot 10^{-10}$	2500	$5,0 \cdot 10^{-11}$	200	10,0
Sm	2700	$1,0 \cdot 10^{-8}$	2400	$1,0 \cdot 10^{-9}$	300	10,0
Sn	2600	$1,4 \cdot 10^{-10}$	2200	$5,0 \cdot 10^{-11}$	400	3,0
Sr	2700	$1,0 \cdot 10^{-11}$	2450	$4,0 \cdot 10^{-12}$	250	2,5
Tb	2700	$3,0 \cdot 10^{-8}$	2600	$4,0 \cdot 10^{-10}$	100	80,0
Ti	2700	$2,0 \cdot 10^{-9}$	2500	$3,0 \cdot 10^{-9}$	200	1,0
Tm	2700	$8,0 \cdot 10^{-11}$	2400	$2,0 \cdot 10^{-11}$	300	4,0
U	2700	$1,7 \cdot 10^{-7}$	2650	$6,0 \cdot 10^{-9}$	50	28,0
V	2700	$2,0 \cdot 10^{-10}$	2400	$2,0 \cdot 10^{-10}$	300	1,0
Y	2700	$6,0 \cdot 10^{-9}$	2500	$6,0 \cdot 10^{-11}$	200	100,0
Yb	2500	$7,0 \cdot 10^{-12}$	2400	$4,0 \cdot 10^{-12}$	100	1,8
Zr	2700	$6,0 \cdot 10^{-8}$	2600	$4,0 \cdot 10^{-8}$	100	1,5

*Чувствительность выражена в характеристических количествах элементов $m_{\text{хар}}$, соответствующих 1%-ному поглощению при амплитудном способе регистрации сигнала

**Знаменатель соответствует обычной, а числитель - футерованной печи

Как следует из приведенных в табл. 5.6 данных, применение футеровки для многих элементов дает существенный выигрыш по сравне-

нию с обычными условиями определений, состоящий в увеличении чувствительности и(или) уменьшении температуры атомизации проб. В качестве иллюстрации на рис.5.2 приведена регистрируемая сигналы самария при испарении его в обычной печи и в печи, футерованной танталовой фольгой.

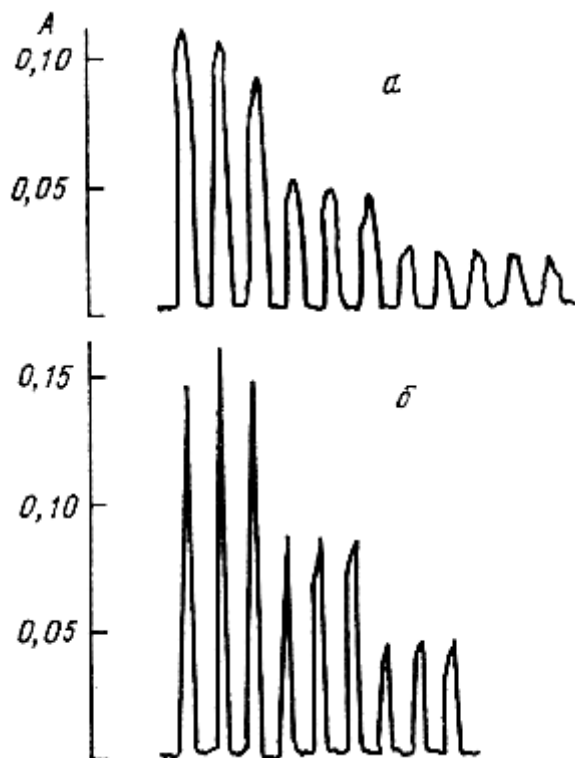


Рисунок 5.2 - Регистрограмма сигналов $4 \cdot 10^{-8}$ г, $8 \cdot 10^{-8}$ г, $16 \cdot 10^{-8}$ г самария в обычной печи (а) и $1 \cdot 10^{-8}$ г, $2 \cdot 10^{-8}$ г, $4 \cdot 10^{-8}$ г самария в футерованной печи (б)

По величине эффекта, обеспечиваемого футеровкой, исследованные карбидообразующие элементы можно разделить на 3 группы:

1. Металлы, с трудом и неполностью испаряющиеся при предельных температурах (2700°C) и почти столь же трудно испаряющиеся в футерованной печи: Al, Be, Ti, V, Zr. Выигрыш в чувствительности для этих элементов не превышает 1,5-2 раза.

2. Металлы, с трудом и неполностью испаряющиеся при предельных температурах нефутерованной печи и сравнительно легко испаряющиеся в футерованной печи: La, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Sc, Y, U, Sr, Ba. Выигрыш в чувствительности для большинства перечисленных элементов достигает 1-2 порядка.

3. Металлы, практически полностью испаряющиеся в нефутерованной печи при температурах нагрева, меньших предельной, для которых температура атомизации в футерованной печи при той же или почти той же чувствительности может быть снижена на $400-900^{\circ}\text{C}$: Cu, Cs, Ga, Li, Rb, Sn.

Для элементов, не образующих труднолетучих карбидов, применение футеровки не дает каких-либо ощутимых преимуществ. К их числу относятся, в частности, Mo, Co, Ni и благородные металлы (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru). Более того, вследствие образования интерметаллидов с танталовой фольгой они испаряются значительно медленнее и не полностью даже при максимально достижимых температурах.

В атмосфере аргона при температурах атомизации 2500-2600°C и продолжительности нагрева около 8-10 с футеровка оказывается устойчивой в течение 200-300 циклов включения печи (при условии тщательной установки фольги), что значительно превосходит обычную продолжительность надежной работы печи при максимальных температурах, составляющую около 20-50 циклов. В отличие от аргона продувка печи азотом вследствие образования нитрида тантала приводит к моментальному разрушению футеровки. Варьирование футеруемой части печи в пределах 10-25 мм показало, что оптимальной является длина фольги 15 мм. Эта длина соответствует расстоянию между кольцевыми нарезками на краях печей, прилагаемых к атомизатору HGA-76. Были исследованы электрические параметры футерованной и обычной печей. Сопротивление печи с фольгой длиной 15 мм всего на 10% меньше сопротивления обычной печи. В связи с этим можно пренебречь некоторыми различиями в фактической температуре футерованной и нефутерованной печей при установке одной и той же температуры на стабилизированном по напряжению блоке питания.

Таким образом, применение футерованных танталом графитовых печей позволяет в 10-100 раз повысить чувствительность, по крайней мере, для 10-15 элементов, на 200-900° С снизить температуру атомизации для 20-25 карбидообразующих элементов, заметно уменьшить память печи и в несколько раз увеличить ее долговечность. Описанный прием применим для трубчатых печей любых конструкций и размеров.

Применение танталовой лодочки, помещенной в графитовую печь. Применяя способ испарения пробы из танталовой лодочки, помещаемой в графитовую печь, можно достичь тех же аналитических характеристик, что и при испарении со стенки футерованной печи. Трудоемкий и невоспроизводимый процесс футеровки графитовых печей может быть заменен на более простой и технологичный – штамповку лодочек из танталовой фольги. Необходимо отметить также удобство работы с лодочкой по сравнению с футеровкой - это и быстрая смена лодочек по мере выхода их из строя, и использование больших объемов растворов при дозировке.

Способ испарения проб из штампованных лодочек заключается в следующем. Лодочки можно изготовить вручную из танталовой фольги толщиной 0,05-0,10 мм. Примерные размеры, мм: длина-15, ширина-4, высота-1. В настоящее время некоторые марки атомно-абсорбционных спектрометров укомплектованы штампованными танталовыми лодочками.

Лодочки помещают на дно печи под дозировочное отверстие. Печь с находящейся в ней лодочкой требует некоторой юстировки по высоте. Пробу помещают в лодочку с помощью микродозатора или микрошприца. Объем вводимого раствора составляет 20 мкл. Поток инертного газа через внутреннюю полость печи на стадии атомизации отключают. Регистрацию сигнала лучше вести по амплитудным значениям.

Необходимо отметить, что для получения стабильных результатов надо подобрать такие условия, чтобы предотвратить диффузию воздуха через дозировочное отверстие в процессе измерений. В противном случае внутренняя поверхность лодочки окисляется или покрывается нитридом тантала, что заметно по белому или синему налету на ней. С этой целью после стадии атомизации проб вводится еще одна стадия для остывания графитовой печи в непрерывном минимальном потоке аргона (~ 5 л/ч) через внутреннюю полость печи.

Сильно кислые растворы при длительном применении окисляют внутреннюю поверхность лодочки. Поэтому необходимо после серии измерений делать холостой обжиг печи с лодочкой, в течение которого образовавшийся оксид или нитрид тантала восстанавливается.

Было исследовано испарение ряда элементов со стенки печи и с танталовой лодочки, помещенной в печь. В табл. 5.7 приведены результаты, полученные при оптимальных условиях измерений для каждого способа испарения пробы. Чувствительность определения всех исследованных элементов при испарении из лодочки выше, чем при испарении со стенки графитовой печи. Сравнивая ее с чувствительностью, полученной при испарении раствора со стенки футерованной печи, можно заключить, что, в основном, эти величины близки друг к другу.

Заметим, что представленные в табл. 5.7 данные получены разными авторами на разных приборах и поэтому сделанные на их основе сравнительные оценки имеют приближенный характер. Так, например, для элементов, имеющих аналитические линии в видимой части спектра (барий, литий) и требующих больших температур атомизации, чувствительность, полученная при использовании атомизаторов HGA-74 и A-2 будет ниже, чем при использовании атомизаторов PE-603 и HGA-76 : на атомизаторе HGA-74 довольно низкая температура нагрева печи, которая к тому же достигается относительно медленно; на атомизаторе A-2 наблюдается засветка фотоумножителя излучением от раскаленной лодочки. Спектрометры PE-603 и HGA-76 не имеют этих недостатков.

Таблица 5.7 - Характеристические массы ряда элементов при различных способах испарения пробы

Элемент	$m_{\text{хар}}, \text{Г}$		
	со стенки обычной печи	со стенки футерованной печи	из танталовой лодочки
Ва	$1,4 \cdot 10^{-10}$	-	$5,3 \cdot 10^{-11}$

Li	$3,9 \cdot 10^{-11}$	-	$1,4 \cdot 10^{-11}$
Sb*	$1,8 \cdot 10^{-10}$	-	$3,8 \cdot 10^{-11}$
Sm	$3,0 \cdot 10^{-9}$	-	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Pb**	$1,2 \cdot 10^{-11}$	-	$4,7 \cdot 10^{-12}$
In	$5,3 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
Cr	$9,6 \cdot 10^{-12}$	-	$4,2 \cdot 10^{-12}$
Al**	$7,2 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$
Ga**	$8,8 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$
Y	-	$6 \cdot 10^{-11}$	$8,7 \cdot 10^{-11}$

* Спектрометр РЕ-503 с атомизатором HGA-74 ** Печь из графита марки ПГИ

На рис. 5.3 представлены регистрограммы сигналов иттрия при различных способах испарения пробы. Импульс сигнала иттрия при испарении пробы со стенки пиропечи не спадает даже по истечении 10 с с момента начала нагрева. Спад сигнала перекрывается возрастающим сигналом “памяти”. При испарении раствора со стенки футерованной печи сигнал имеет более удовлетворительную форму, пригодную для дальнейшей обработки (нахождение максимума, площади).

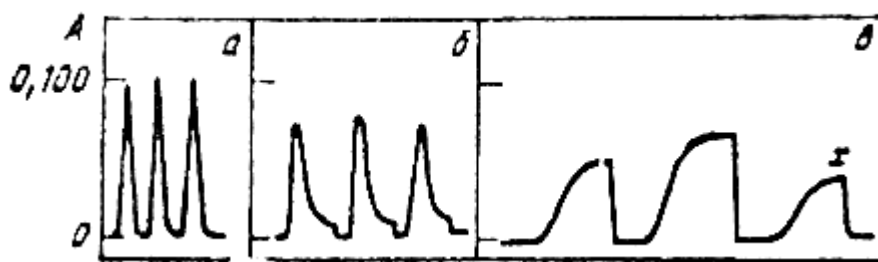


Рисунок 5.3 - Сигналы иттрия при испарении 20 мкл раствора с концентрацией 0,1 мкг/мл из танталовой лодочки (а); со стенки футерованной печи, концентрация раствора 0,1 мкг/мл (б) и со стенки пиропечи, концентрация раствора 0,5 мкг/мл (в)

Небольшая “память” обусловлена значительным продольным градиентом температур графитовой печи. При испарении раствора из лодочки в графитовой печи пики становятся несколько выше и острее.

Таким образом, при определении трудноатомизируемых элементов применение танталовых лодочек для испарения проб в графитовых печах является удачной альтернативой трудоемкому и нетехнологичному способу атомизации проб в печах, футерованных танталовой фольгой.

Испарение проб с танталовой платформы в графитовой печи, футерованной танталовой фольгой. Испарение проб с графитовой платформы в качестве средства, приближающего распространенные серийные трубчатые атомизаторы к изотермической печи типа графитовой кюветы, нашло широкое распространение в атомно-абсорбционном анализе. Вместе с тем, выявились и ограничения этой системы анализа. Прежде всего это касается большого числа элементов, которые невозможно

испарять с графитовой платформы. К ним относятся, в частности, все щелочноземельные и редкоземельные (РЗЭ) элементы. Следует отметить, что даже со стенки графитовой печи некоторые из них (Ce, Gd, La, Pr, Tb, Y и др.) испаряются с трудом и не полностью, так что чувствительность их определения чрезвычайно низка.

Проблема атомно-абсорбционного определения щелочноземельных и редкоземельных элементов в рамках распространенной системы температурно-стабилизированной печи с платформой с обычной аппаратурой решена путем реализации явных преимуществ металлов перед графитом при испарении указанных металлов и применения платформ, целиком изготовленных из тантала, а для уменьшения влияния углерода стенок печи на образование газообразных карбидов, как и ранее используют футеровку печи Ta-фольгой. Методика проведения эксперимента такая же, как та, что описана в предыдущих разделах. Прямоугольные платформы размером 8×3 мм с бортиками высотой 1,5 мм можно изготовить вручную из Ta-фольги толщиной 0,10 мм. Масса такой платформы составляет около 0,1 г, емкость – около 30 мкл раствора. Для стабилизации нулевой линии прибора в условиях интенсивной засветки фотоумножителя стенками печи и платформой измерения необходимо проводить с включенным корректором. Программа нагрева печи включает следующие стадии: высушивание раствора ($<190^{\circ}\text{C}$); пиролиз пробы (500°C); промежуточное охлаждение печи (20°C), способствующее сдвигу импульса абсорбции в изотермическую область; атомизация в режиме быстрого подъема температуры ($\sim 1900^{\circ}\text{C}/\text{с}$) и остановки потока аргона; обжиг ($<2600^{\circ}\text{C}$). Температуру стадии атомизации варьируют в пределах $2300 - 2650^{\circ}\text{C}$ в целях достижения максимальной величины интегрального сигнала и уменьшения эффекта памяти печи при минимальной засветке фотоумножителя. Продолжительность изотермического участка стадии атомизации не превышает 5 с. Оказалось, что распространенную систему температурно-стабилизированной печи с платформой можно полностью распространить на определение трудноатомизируемых с поверхности графита металлов, в частности редкоземельных и щелочноземельных металлов.

Оказалось достаточным заменить стандартную пирографитовую платформу на платформу из тантала и футеровать печь Ta-фольгой. При этом принципиальные достоинства платформы как средства достижения изотермических условий атомизации пробы не только сохранились, но даже усилились. Как видно из рис. 5.4, на котором приведены регистрограммы сигналов иттербия на фоне изменения во времени температуры печи, задержка импульса при испарении пробы с платформы по сравнению с ее испарением со стенки составляет около 0,5 с. Поэтому весь импульс располагается на изотермическом участке стадии атомизации. Для остальных исследованных элементов задержка импульсов оказывается еще больше, чем для иттербия.

При сопоставлении динамики нагрева платформ из тантала и графита следует учитывать два обстоятельства: теплоемкость Та-платформы, в 5 раз меньшую по сравнению с этой же величиной для пирографитовой печи (при одинаковой массе), и в 3 - 4 раза меньшую излучательную способность поверхности тантала по сравнению с поверхностью пирографита.

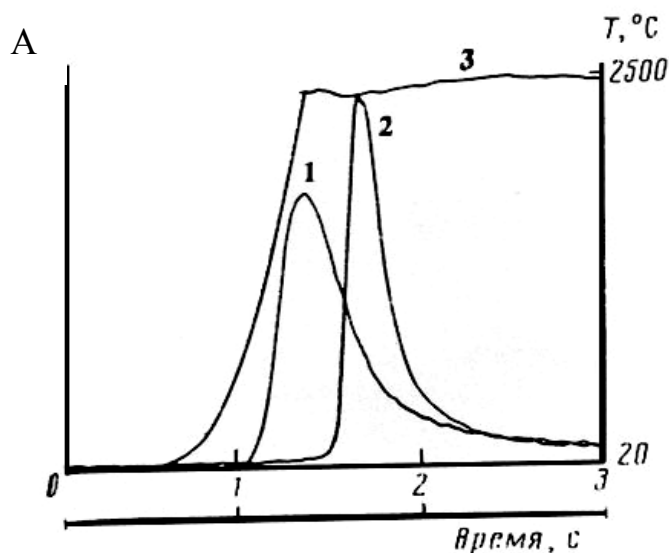


Рисунок 5.4 - Испарение иттербия со стенки (1) и с Та – платформы (2) в печи, футерованной фольгой, кривая (3) соответствует изменению температуры печи

Результирующее действие этих факторов должно способствовать более существенному отставанию температуры Та-платформы от температуры стенки печи, с одной стороны, и несколько более быстрому нарастанию температуры платформы, с другой. В конечном итоге это должно благоприятствовать достижению оптимальных условий атомизации пробы - изотермичности печи и быстрому испарению определяемых элементов.

Однако еще большее влияние на увеличение скорости испарения металлов и чувствительность определения оказывает изоляция испаряющейся пробы и паров атомов от углерода. Дело в том, что многие из этих металлов (Ba, Ca, Eu, Sm, Sr, Tm и Yb) весьма летучи и не образуют сколько-нибудь труднолетучих соединений. Например, температура кипения металлического европия составляет всего 1600°C, а давление пара над карбидом EuC_2 , образование которого принято считать основной причиной низкой летучести пробы, уже при температуре 1130°C достигает 1 Па.

Решающую роль в процессах испарения и атомизации металлов в графитовых печах играет образование газообразных карбидов, а для некоторых элементов (Ba, Sr) - газообразных моноцианидов. Образование этих соединений приводит не только к уменьшению доли свободных атомов в печи, а следовательно, к снижению чувствительности определения, но и к образованию на частицах испаряющейся пробы пироуглеродных оболоч-

чек, препятствующих испарению вещества. Эти оболочки возникают в результате частичной конденсации и разложения молекул газообразных карбидов на более холодных по сравнению со стенкой печи (или платформой) частицах пробы. Электронно-микроскопические исследования полностью подтверждают это предположение. На поверхности пирографитовой платформы после испарения с нее при 2650° С больших количеств (25 мкг) лантана отчетливо наблюдаются полые пироуглеродные оболочки размером до нескольких микрометров.

Следует отметить, что термостойкость газообразных карбидов РЗЭ в целом выше, чем карбидов остальных элементов. В свою очередь, из группы РЗЭ наиболее прочные карбиды типа MeC_2 образуют Ce, La, Pr и Y. Энергии диссоциации карбидов данных металлов на Me и C_2 равны соответственно 678; 669; 661 и 653 кДж/моль. Поэтому не удивительно, что именно для этих металлов доля свободных атомов в графитовых печах особенно мала, а эффект образования пироуглеродных оболочек, затрудняющих их испарение, наиболее существенен. Предлагаемый способ атомизации устраняет эти трудности.

В табл. 5.8 представлены характеристики чувствительности определения трудноатомизируемых элементов, полученные при разных способах испарения пробы: 1) со стенки графитовой печи; 2) со стенки печи, футерованной Ta – фольгой; 3) с Ta – лодочки, помещенной в графитовую печь, футерованную Ta-фольгой.

Таблица 5.8 - Чувствительность определения (пг) щелочноземельных и редкоземельных элементов

Элемент	m_o^p					m_o^i
	Стенка графитовой печи			Та-футеровка графитовой печи; без быстрого нагрева	Та-лодочка в графитовой печи, футерованной Та-фольгой; быстрый нагрев печи	
	без быстрого нагрева	быстрый нагрев печи	открытый держатель печи			
Ba	-	9,4	-	8	2,5	4,3
Ce	-	-	-	56000	1000	3200
Dy	200	40	9	40	2,8	6,5
Er	1500	70	23	60	6,6	17
Eu	60	20	5	30	1,7	4,2
Gd	14000	11000	400	2500	200	210
Ho	400	-	12	60	7,0	18
La	56000	26000	1200	8000	250	550
Nd	6000	1800	260	3500	46	140
Pr	30000	-	3000	3600	330	1300
Sc	-	-	37	50	3,6	8,7
Sm	1000	240	70	1000	30	100
Sr	-	2	-	4	0,3	0,8
Tb	6000	-	700	400	80	90

Tm	40	13	3	20	1,1	3,1
Y	-	13000	180	130	44	49
Yb	14	2,5	1	4	0,75	1,7

Можно видеть, что наблюдается значительное повышение эффективности атомизации, а следовательно – повышение чувствительности (снижение характеристической массы) при переходе от первого способа атомизации ко второму и к третьему.

Все эти данные получены в разное время, разными авторами, на различных приборах. Поэтому в повышение чувствительности определения вносит определенный вклад техническое усовершенствование атомно-абсорбционных спектрометров: быстрый нагрев печи, менее инерционная система регистрации импульсов, открытый держатель печи (при нагреве печи вынос расширяющегося газа происходит не через дозировочное отверстие, а в основном через боковые, при этом существенно уменьшаются конвективные потери паров в процессе нагрева печи и снижается концентрация неравновесного газообразного углерода в центральной зоне печи над пробой). Но основная причина повышения чувствительности – испарение проб с платформы в печь, которая обеспечивает более полную атомизацию газообразных соединений, а для аналитических линий Ce, Pr, Sm – и большую заселенность нижних энергетических уровней.

Оценка чувствительности приведена в характеристических массах элемента, соответствующих 1 %-ному поглощению при регистрации пикового (амплитудного) значения абсорбционности (m_o^p) и при регистрации интегрального значения абсорбционности (m_o^i). При использовании испарения проб с Ta-лодочки, помещенной в печь, футерованную Ta-фольгой, выигрыш в чувствительности по сравнению с испарением проб в футерованной Ta-фольгой печи без лодочки составляет: для Ba, Tb, Y, Yb – от 3 до 5 раз; Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Pr, Sc, Sr, Tm – от 9 до 20 раз; Ce, La, Nd, Sm – от 30 до 80 раз. Измерение пиковых, а не интегральных сигналов, также способствует снижению пределов обнаружения. Из сопоставления между собой значений m_o^p и m_o^i видно, что кроме наиболее труднолетучих Gd, Tb и Y, для которых $m_o^i / m_o^p \cong 1$, для остальных элементов это отношение составляет от 2 до 3, а для Pr – около 4. Измерение столь коротких импульсов длительностью до 3 с благоприятствует снижению пределов обнаружения.

Еще одним достоинством предлагаемого метода является весьма незначительный эффект памяти печи. Практически во всех случаях при повторном нагреве печи остаточное пиковое значение сигнала не превосходит 1%, а интегральная величина – 10% от предыдущих значений. Для сравнения: остаточный пик сигнала при повторном нагреве графитовой печи достигал 10 - 12% для Gd, Lu и Nd, 17% для Ho и Sm, 24% для Tb и 30% для Pr.

Умеренные температуры (до 2600° С) и малая продолжительность стадии атомизации (3 - 5 с) обеспечивают рабочий ресурс графитовой печи, достигающий тысячи и более циклов нагрева. К сожалению, рабочий ресурс Та-платформы и особенно футеровки существенно меньше. При температуре 2550° С футеровка длиной 14 - 15 мм выдерживает около 100 циклов нагрева, после чего края фольги начинают разрушаться и чувствительность определений падает. При обнаружении дефектов в футеровке фольгу необходимо заменить. Контроль за ее состоянием не трудно осуществлять с помощью зеркала. Срок службы Та-платформы оказывается ограниченным тем, что при ее многократном нагреве иногда расходятся бортики платформы, и через образующиеся щели раствор частично вытекает на стенку. Этот недостаток может быть устранен применением штампованных платформ.

Полученная при использовании данного способа чувствительность определения щелочноземельных и редкоземельных элементов, не является предельно возможной (за исключением, быть может, Dy, Sc, Tm и Yb). Это следует из сопоставления фактических значений m'_0 для Ba, Er, Eu и Sr, приведенных в табл. 5.8, с их расчетными значениями (пг) : 0,63; 2,7; 2,2 и 0,30. Хотя увеличение длины футерованной части печи до 22 мм позволило снизить характеристические массы для бария до 2,7, а европия до 3,0 пг, все же расхождение с расчетными данными, особенно для бария, остается значительным. Тем не менее для большинства исследованных элементов характеристические массы находятся на том же уровне, что и для остальных элементов, определяемых в условиях температурно-стабилизированной печи с платформой. Общее число элементов, которые могут быть определены в рамках этой системы, составляет в настоящее время около 50.

Применение Та-платформы в комбинации с обычной или футерованной фольгой графитовой печью обеспечивает существенный выигрыш в скорости испарения и для некоторых других металлов, с трудом испаряющихся с графитовой платформы, например, Be, Cr, Li и Si.

5.6. Составление программ для графитовой печи

Рабочие параметры печи – это аналитическая программа, выполнение которой приводит к получению данных для определенного элемента в конкретной матрице. Необходимо установить такие параметры нагрева печи, которые позволят полностью высушить образец, удалить максимальное количество материала матрицы на стадии пиролиза, получить необходимую чувствительность и отделить пик аналита от пиков неселективного (неатомного) поглощения.

Как отмечалось ранее, программа обычно включает следующие стадии: сушка, пиролиз, непосредственно атомизация, очистка графитовой печи. Температура и время стадии сушки выбираются таким образом, чтобы обеспечить полное высушивание образца до наступления стадии пиролиза.

Параметры стадии сушки зависят от природы растворителя и объема образца. Обычно температура устанавливается несколько ниже температуры кипения растворителя. Если температура слишком высока, образец будет разбрызгиваться, что приведет к его потерям на внешней поверхности печи или на окошках на концах атомизатора. Разбрызгивание может происходить и в случае, когда на стадию испарения отводится недостаточно продолжительное время, и, следовательно, подъем температуры на стадии пиролиза начинается до окончания испарения образца. Обычно испарение растворителя можно легко контролировать с помощью зеркала.

Общее время сушки водных растворов при температуре несколько ниже температуры кипения обычно составляет от 1 до 3 секунд на микролитр (мкл) объема образца. Например, для 20 мкл водного раствора время сушки обычно равно 40 с. Для того же объема органического растворителя время сушки может быть более коротким. Обычно дозируемый объем составляет от 5 до 40 мкл. Он не должен быть слишком большим или вводиться таким образом, чтобы отверстие в трубке блокировалось. В этом случае окошки могут покрываться конденсатом. Кроме того, большой объем образца требует неприемлемо большого времени сушки, а также приводит к худшей воспроизводимости. При использовании графитовой платформы большой объем дозируемого образца может привести к его потерям при стекании с платформы. Наиболее подходящим является объем образца 10-20 мкл. Графитовая печь с пиролитической платформой требует использования более высокой температуры сушки, чем при дозировании образца на стенку печи, т.к. температура платформы ниже температуры стенки печи. На стадии сушки всегда должен пропускаться защитный газ с максимальной скоростью для удаления продуктов сушки или пиролиза.

Стадия пиролиза (или озоления, или разложения) необходима для дальнейшего удаления компонентов матрицы образца до стадии атомизации. Компоненты матрицы могут испаряться или разлагаться при нагревании. Это может приводить к фоновому (неселективному) поглощению вследствие молекулярного поглощения образца или рассеяния света на частичках вещества. Поэтому необходимо как можно полнее удалить матрицу перед стадией атомизации с минимальными потерями определяемого элемента. С удалением матрицы на стадии пиролиза химические помехи также уменьшаются. Для некоторых простых образцов требуется минимальная стадия пиролиза или она вообще может отсутствовать, в то время когда другие образцы со сложными матрицами требуют тщательного выбора температурно-временных параметров этой стадии. Как и для стадии сушки, атомизатор может программироваться на несколько шагов с разными температурами на стадии пиролиза в зависимости от сложности образца. Температура пиролиза выбирается из экспериментальной зависимости атомного поглощения исследуемого элемента от температуры на стадии пиролиза при фиксированных температурах других стадий. Так как целью пиролиза является минимизация фона, выбирают максимально возможную температуру пиролиза, при

которой ещё не наблюдается потерь соединений определяемых элементов. Если даже при использовании максимальной температуры пиролиза величина неселективного поглощения остается слишком большой для полной ее коррекции, то следует использовать химическую модификацию образца. Химическая модификация образца во многих аналитических ситуациях позволяет эффективно разделить пики аналита и фона. В некоторых анализах значительное фоновое поглощение появляется уже после сигнала аналита. В этом случае матрица может быть химически модифицирована с целью понижения температуры атомизации аналита и получения лучшего разделения пиков атомного и фонового поглощения. При использовании пиролитической платформы температура пиролиза должна быть выше, чем при пиролизе со стенки печи (обычно на 100-200 °С).

В идеале стадия пиролиза должна удалять все компоненты матрицы и оставлять только определяемый элемент, который на стадии атомизации должен дать единственный пик. Однако некоторые образцы содержат компоненты, которые имеют одинаковую с определяемым элементом летучесть. Эти компоненты могут вызвать значительные физические и химические помехи, которые в большинстве случаев могут быть уменьшены или устранены использованием:

- Зеемановской коррекции фона;
- химической модификации образца;
- метода стандартных добавок;
- разбавления;
- оптимальных температур и времен шагов на стадии пиролиза.

Температура стадии атомизации и скорость нагрева атомизатора на этой стадии влияют на чувствительность определения. Изменение величины абсорбционности в зависимости от температуры атомизации для легко –, средне – и труднолетучих металлов (кадмий, медь и ванадий) показаны на рис. 5.5.

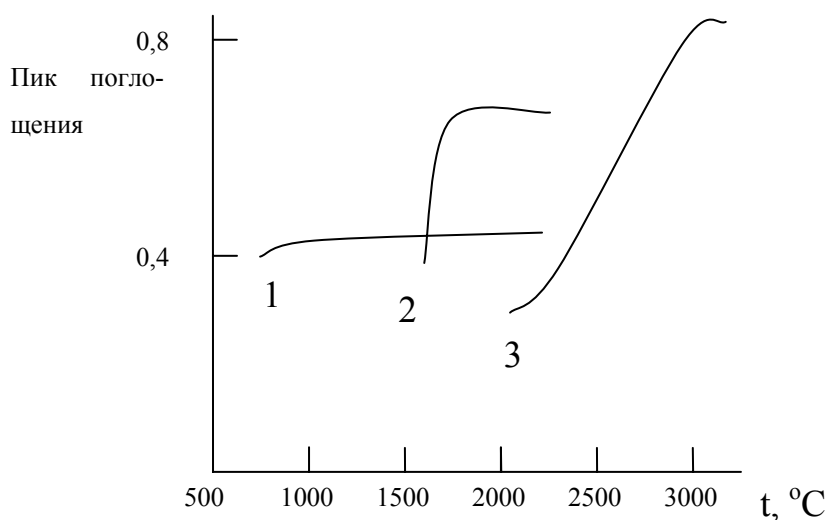


Рисунок 5.5 – Влияние температуры атомизации на величину аналитического сигнала Cd(1), Cu(2), V(3)

Обычно оптимальная температура для элементов в водной матрице или в матрице, состоящей из минеральных кислот, должна быть минимальной температурой, дающей максимальный сигнал, т.к. время жизни графитовых трубок при использовании более низких температур продлевается. Из рис. 5.5 видно, что эти оптимальные температуры равны приблизительно 1300 °С для Cd, 2100 °С для Cu и 2700 °С для V. Величина аналитического сигнала не увеличивается с повышением температуры, т.к. скорость потерь атомных паров из атомизатора также увеличивается с ростом температуры. Потери атомных паров происходят из-за диффузии, конвекции и расширения газа в атомизаторе. Скорость удаления атомного пара из графитовой трубки вследствие диффузии увеличивается с повышением температуры из-за роста коэффициента диффузии D : $D \sim t^m$, где показатель степени m изменяется в пределах от 1,5 до 2. Скорость расширения атомного пара также увеличивается с температурой. Выше определенной температуры увеличение скорости атомизации аналита уже не преобладает над увеличением скорости ухода атомов из оптического пути. Однако в тех случаях, когда матрица малолетуча, более высокая температура атомизации может быть необходима для того, что бы продукты матрицы не накапливались в атомизаторе. Например, температура атомизации кадмия 1300 °С может быть слишком низкой для удаления из печи остатков матрицы морской воды, для которой необходима температура 2000 °С или выше. Время атомизации обычно устанавливается как минимальное время, необходимое для полного испарения и удаления аналита и матрицы из атомизатора. За это время сигнал должен возвратиться на нулевую (базовую) линию. Этот временной интервал может быть уменьшен благодаря увеличению скорости пропускания инертного газа на этой стадии. Для некоторых труднолетучих металлов, таких, как V, Ti, Mo, и температура и время атомизации являются важными параметрами для минимизации эффектов памяти. Если определяемый металл не полностью испаряется и удаляется в течение стадии атомизации, сигнал при последующей атомизации увеличивается. Проблемы памяти преодолеваются увеличением либо температуры атомизации, либо времени, или обоих указанных параметров. Пик аналитического сигнала зависит также от скорости подъема температуры. Влияние скорости нарастания температуры на пик сигналов Cd, Cu и V показано на рис. 5.6. Для кадмия сигнал достигает насыщения (плато) при скорости приблизительно 1000 К·с⁻¹, в то время как медь и ванадий показывают более высокую чувствительность при максимальной скорости подъема температуры (2000 К·с⁻¹). Обычно для менее летучих металлов наиболее значительное улучшение чувствительности наблюдается при максимальной скорости подъема температуры. Низкая скорость разогрева атомизатора является причиной основного недостатка полузакрытых атомизаторов – неизо-термичности. Сигнал определяемого элемента появляется в тот момент, когда температура графитового атомизатора изменяется.

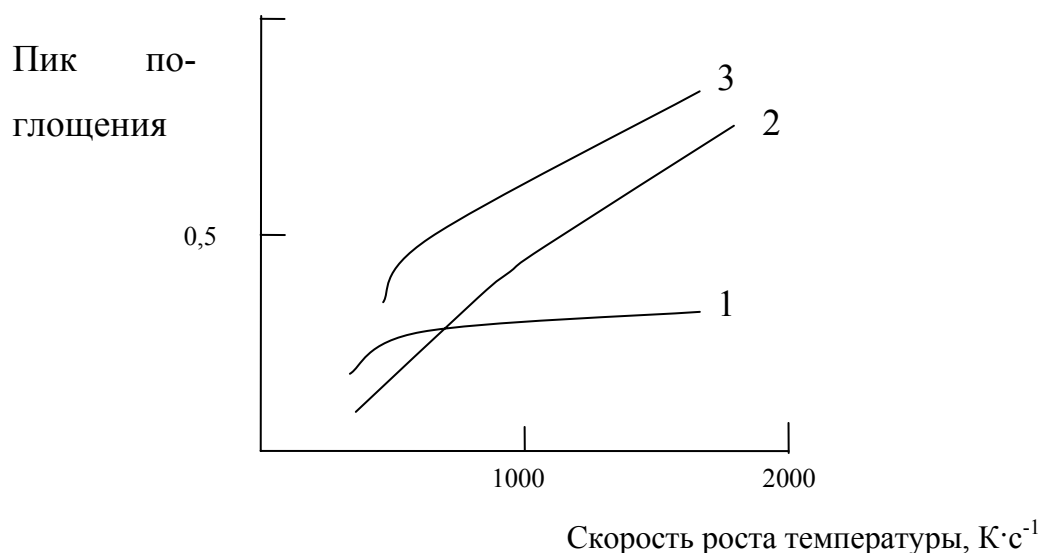


Рисунок 5.6 – Влияние скорости роста температуры на стадии атомизации на величину аналитического сигнала Cd (1), Cu (2), V (3)

Для кадмия сигнал достигает насыщения (плато) при скорости приблизительно $1000 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$, в то время как медь и ванадий показывают более высокую чувствительность при максимальной скорости подъема температуры ($2000 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$). Обычно для менее летучих металлов наиболее значительное улучшение чувствительности наблюдается при максимальной скорости подъема температуры. Низкая скорость разогрева атомизатора является причиной основного недостатка полузакрытых атомизаторов – неизотермичности. Сигнал определяемого элемента появляется в тот момент, когда температура графитового атомизатора изменяется.

Наиболее удачной попыткой устранить неизотермичность печи, а также многочисленные помехи и влияния, является предложенная У. Славным концепция температурно–стабилизированной печи с платформой (stable temperature platform furnace – STPF), которая предполагает:

1. Максимально быстрый нагрев печи ($\geq 3000 \text{ K/c}$), который дает возможность образцу испариться так быстро, что все атомы определяемого элемента пробы участвуют в образовании аналитического сигнала до начала процесса удаления атомов из трубки в результате диффузии. Для некоторых анализов максимальная скорость подъема температуры не требуется. Например, когда пик абсорбционности перекрывается с пиком фонового поглощения, увеличение скорости ухудшает разделение этих пиков, что повлияет на точность измерений скорректированной абсорбционности и, следовательно, на правильность результата анализа.

2. Этой же цели служит испарение вещества с графитовой платформы. Температура платформы, которая нагревается в основном радиационно, отстает от разогрева печи на $400\text{--}500 \text{ K}$. Т.е. испарение и атомизация определяемого элемента осуществляются в изотермических условиях, когда печь нагрета до заданной температуры. При использовании платформы следует применять максимальную скорость нагрева. Желательно также использовать и как можно более высокую температуру атомизации. Во-первых, пик ста-

новится более узким с увеличением температуры, и, во-вторых, при более высоких температурах химические помехи также уменьшаются. Температура атомизации должна быть настолько высокой, чтобы сигнал появлялся в такой период температурного профиля, когда температура поддерживается постоянной.

Изотермичности способствует также введение перед стадией атомизации еще одного дополнительного шага – ускоренного разогрева печи при максимальной скорости нагрева. Так, на спектрофотометрах типа Сатурн стадия ускоренного разогрева может иметь температуру до 4000 °С, однако продолжительность этой стадии должна быть мала с тем, чтобы не происходила частичная атомизация элемента и его потери за счет улетучивания. Например, при определении фосфора ускоренный разогрев проводят при 3900 °С в течении 0,65 с с одновременным прекращением подачи аргона.

3. Интегрирование абсорбционного сигнала. Импульсный характер поступления атомных паров в поглощательную ячейку определяет форму сигнала, и поэтому сигнал при записи на подвижную ленту имеет форму пика с одним или несколькими максимумами. Площадь $Q = \int_{t_1}^{t_2} A(t)dt$, ограничен-

ная кривой, определяется абсолютной величиной содержания элемента в анализируемом объеме раствора. Если запись пика имеет малую ширину и одну вершину, то аналитическим сигналом может служить высота пика. Для некоторых элементов чувствительность измерений по высоте пика лучше, чем по площади. Особенно это характерно для более летучих металлов, таких как Cd и Pb, имеющих узкие пики. У элементов, требующих более высоких температур атомизации, например, РЗЭ, пики более широкие, и чувствительность определения по площади пика может быть сравнима с чувствительностью по высоте пика.

4. Прекращение продувки защитного газа на стадии атомизации пробы, так называемый режим «газ-стоп». Инертный газ (чаще всего аргон) обдувает внутреннюю и внешнюю поверхность печи, создавая инертную атмосферу. Это предохраняет материал печи (графит) от окисления, предотвращает протекание побочных реакций во время нагрева, способствует выносу из полости печи продуктов разложения на стадии испарения и пиролиза, а также атомизированной пробы на стадии атомизации. Прекращение продувки аргона через внутреннюю полость графитовой печи ведет к увеличению времени пребывания атомов в реакционной зоне, к сокращению диффузионных потерь и к значительному увеличению чувствительности определения. Варьирование расхода инертного газа, как это предусмотрено в спектрофотометре Сатурн, позволяет изменять чувствительность и определять значительно различающиеся количества исследуемого элемента, не прибегая к разбавлению растворов. Например, блок управления нагревом электротермического атомизатора позволяет задавать следующие диапазоны расхода

аргона во внутренней полости печи: 0 («газ-стоп»); 0-0,6 л/час («газ-минимум»); 3-4,5 л/час; 5-7,5 л/час; 8-10 л/час.

5. Использование печей и платформ с пироуглеродным покрытием. Пиролитический графит наносится на графитовую печь из газовой фазы в результате термического разложения простого углеводорода метана CH_4 при низком давлении. Это выполняется нагреванием печи в присутствии аргоно-метановой смеси. При температуре 2200 °С метан разлагается и на основном графите появляется плотный твердый слой пиролитического углерода толщиной приблизительно 30 мкм. Кристаллы пиролитического графита лежат практически параллельно поверхности и очень анизотропны как электрически, так и термически. Качество такого покрытия целиком зависит от таких параметров, как поток газа, температура, длительность процесса и т.д.

Преимущества пиролитического покрытия графитовых печей следующие:

- а) оно менее проницаемо для горячих газов и атомов;
- б) предотвращает окисление и разрушение графита;
- в) химически инертно, снижает вероятность образования карбидов такими элементами, как V, Ti и др.;
- г) увеличивает срок службы печи;
- д) увеличивает аналитическую чувствительность для некоторых элементов.

6. Использование химических модификаторов.

При составлении программ нагрева электротермических атомизаторов следует учитывать эффект засвечивания от печи. Интенсивность излучения от печи может быть описана уравнением излучения абсолютно черного тела, общая интенсивность которого увеличивается с температурой по закону Стефана-Больцмана, в то время как длина волны, на которой интенсивность максимальна, тоже зависит от температуры. Температура печи 2700 °С соответствует максимуму излучения на длине волны 1000 нм. Однако, в связи с тем, что отклик фотоумножителя, также как и пропускание монохроматора, зависит от длины волны излучения, то сочетание этих двух факторов в результате приводит к тому, что фототок, возникающий в фотоумножителе, соответствует приблизительно длине волны 500 нм при температуре печи 2700 °С (рис. 5.7).

Атомизатор всегда должен быть установлен таким образом, чтобы минимальное количество излучения от печи достигало фотоумножителя. Обычно это может быть достигнуто регулировкой высоты печи таким образом, чтобы через нее проходило максимальное количество света от лампы с полым катодом. Кроме того, может быть использована уменьшенная высота щели в тех случаях, когда это требуется. Перед началом анализа необходимо провести холостой обжиг печи (без образца) для того, чтобы быть уверенным, что нет смещения нулевой линии вследствие эмиссии.

В общем случае излучение печи редко представляет проблему, и оно может возникнуть лишь для элементов, температура атомизации которых высока, а интенсивность излучения лампы сравнительно низка.

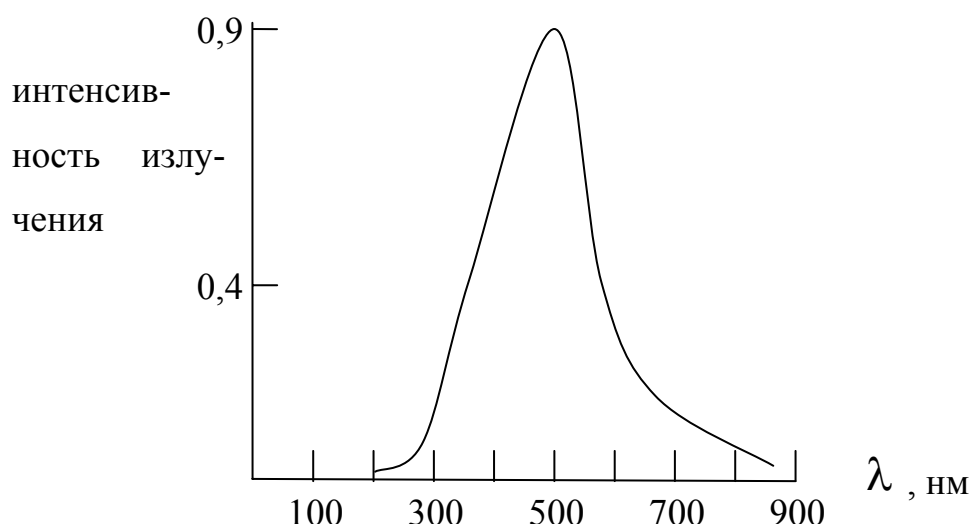


Рисунок 5.7 – Зависимость интенсивности излучения печи при 2700 °C от длины волны

При таких обстоятельствах интенсивность источника света должна быть увеличена по отношению к интенсивности эмиссии трубки. Это можно достичь несколькими способами:

- увеличением рабочего тока лампы с полым катодом;
- использованием специальной уменьшенной высоты щели;
- уменьшением спектральной ширины щели;
- уменьшением температуры атомизации.

5.7. Модифицирование графитовых печей тугоплавкими карбидами

Процедура модифицирования графитовой печи соединениями тугоплавких карбидов элементов занимает промежуточное положение в методе температурно-стабилизированной печи с платформой. Во-первых, карбидное покрытие частично выполняет те же функции, что и пиролитическое. Во-вторых, происходит химическое модифицирование (изменение) поверхности печи. Такое покрытие часто называют «постоянным химическим модификатором». Обзорные статьи по данной проблеме опубликованы А.Б.Волынским.

Среди многочисленных физических свойств карбидов, учитываемых при выборе покрытия, наибольшее значение имеют их температуры плавления и кипения (табл. 5.9).

Таблица 5.9 – Температуры плавления и кипения некоторых карбидов

Карбид	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
BeC ₂	распад >2100	–
B ₄ C	2350	>3500
CaC ₂	–	2300
Cr ₃ C ₂	1890	3800
HfC	≈ 3890	–

MoC	2692	—
NbC	3500	—
SiC	≈ 2700, субл., распад	—
TaC	3880	5500
ThC	2655	—
TiC	3140	4820
WC	2870	6000
UC ₂	2350 – 2400	4370
VC	2810	3900
ZrC	3540	5100

Наименее тугоплавкий карбид, используемый для целей футеровки, карбид бора В₄С (2350 °С). Наиболее термостойкие – ТаС, НfС и ZrС – имеют температуру плавления свыше 3500 °С. Исключительная термическая стабильность карбидов переходных металлов может приводить к неверному выводу об их химической инертности в печи. Некоторые тугоплавкие карбиды обладают достаточно сильными восстановительными свойствами. Например, при плавлении карбид VC восстанавливает Fe(III), карбид Мо₂С восстанавливает Ag(II). Будучи очень стойкими при нагревании в инертной атмосфере, тугоплавкие карбиды достаточно хорошо окисляются кислородом или другими окислителями. Активный углерод начинает реагировать с чистым кислородом при 420 – 490 °С, а графитовый порошок – при 780 °С. В этих же условиях ZrC, VC, NbC, WC, TaC и HfC реагируют с кислородом при температурах 510 – 530 °С, 550 – 570 °С, 590 – 610 °С, 650 – 680 °С, 720 – 740 °С и 750 – 770 °С, соответственно. Устойчивость порошка карбидов к кислороду увеличивается в ряду VC, TiC, NbC, В₄С, WC, ZrC, ТаС, Cr_хС_у и SiC. Т.е. карбид кремния – наиболее стабильный к окислению среди карбидов, используемых для модификации графитовых трубок.

Существуют две классификации карбид-модифицированных графитовых трубок.

Первый способ классификации основан на структуре образующегося карбидного слоя:

1. Графитовые трубки, модифицированные путем физического нанесения паров. Твердый слой карбида на их поверхности препятствует взаимодействию анализита и матрицы с графитом. Как правило, такие трубки имеют большое время жизни, их поверхностная активность значительно ниже, чем у обычных графитовых трубок.

2. Трубки, обработанные при атмосферном давлении растворами модифицирующих элементов, на графитовой поверхности которых модифицирующие элементы распределяются в виде островков соответствующих карбидов. В этих трубках частично сохраняется контакт между анализируемым образцом и графитом.

3. Графитовые трубки, модифицированные при повышенном давлении растворами (или чистыми жидкими соединениями) модифицирующих

элементов. Эти трубки занимают промежуточное положение по отношению к трубкам первых двух типов. После определенной обработки в оптимальных условиях на поверхности трубки также возможно образование твердого карбидного слоя.

Вторая классификация основана на химических свойствах модифицирующих карбидов. В соответствии с ними, карбид-модифицированные трубки делят на:

А. Графитовые трубки, модифицированные металлоподобными карбидами TiC, ZrC, HfC, VC, MoC и WC. Эти карбиды более химически активны, чем пиролитический графит. В то же время они могут снижать активность электрографита в некоторых реакциях.

Б. Графитовые трубки, модифицированные металлоподобными карбидами TaC и NbC. Эти два карбида более устойчивы к окислению кислотами, чем пиролитический графит, и проявляют примерно такую же, как и последний, способность взаимодействовать с кислородом. Карбиды тантала и ниобия снижают активность графитовой поверхности в большей степени, чем другие металлоподобные карбиды.

В. Графитовые трубки, модифицированные ковалентными соединениями B₄C и SiC. Эти карбиды характеризуются очень высокой химической инертностью и могут либо понижать активность графитовой печи, либо не оказывать на активность существенного влияния.

Г. Графитовые трубки, модифицированные элементами третьей группы (La, Th, Y). Поверхностная активность этих трубок сильно зависит от метода модификации. Гидролиз соответствующих карбидов в начале каждого аналитического цикла вызывает постоянное разрушение первоначальной структуры графитовой трубки. Процессы в таких трубках значительно отличаются от таковых во всех других трубках, т.к. в этих трубках аналиты и матрица могут взаимодействовать с оксидами и гидроксидами модификатора на стадиях сушки и пиролиза. Образование сравнительно больших количеств карбида лантана в процессе эксплуатации $\text{La}_2\text{O}_3 + 7\text{C} \rightarrow 2\text{LaC}_2 + 3\text{CO}$ значительно увеличивает концентрацию CO в газовой фазе.

Сведения о химической форме покрытий графитовой печи, характеристике образующего слоя и методике покрытия обобщены в табл. 5.10.

Обычная процедура получения карбидного покрытия при нормальном давлении сводится к импрегнированию (пропитыванию) графитовых печей с пиролитическим покрытием водными растворами солей Ta, W, Hf, Ti в течение 24 часов.

Затем графитовые трубки сушат в сушильном шкафу при 120 °C в течение 12 часов и несколько раз обжигают уже в атомизаторе по обычной трехстадийной (сушка, пиролиз, атомизация) программе. Из табл. 5.10 видно, что изменения этой методики покрытия касаются в основном химического состава пропитывающего раствора и длительности обработки.

Таблица 5.10 – Карбид-модифицированное покрытие графитовых трубок

Модифицирующие элементы	Методика модификации	Химическая форма модифицирующих элементов	Распределение модифицирующих элементов по графитовой поверхности	Авторы, год
Ta, Nb	Обработка твердыми элементоорганическими соединениями	TaC, NbC	Твердый слой карбидов толщиной 100 – 150 мкм	Кузовлев, Кузнецов, Свердлина, 1973
La, Zr, B, Si, V, Mo, Ba	Введение дискретных аликвот	MoC _x , La(OH) ₃	Графитовые трубки достаточно однородно покрыты карбидообразующими элементами	Runnels, Merryfield, Fisher, 1975
Ti, Ta, Hf, W	Обработка при нормальном давлении в течение 24 часов	–	Ta и W распределены по графитовой поверхности достаточно гомогенно; структура графита не меняется; распределение Ti и Hf неоднородно	Ortner, Kantuscher, 1975
Ta	Двухкратная обработка при пониженном давлении	TaC	TaC не полностью покрывает поверхность, он равномерно проникает в толщу графитовой стенки	Zatka, 1978
Zr	Обработка при пониженном давлении	ZrC	–	Havezov, Russeva, Jordanov, 1979
W, Zr	Обработка при нормальном давлении 24 часа	–	Структура графитовой поверхности остается неизменной	Ortner, Schlemmer, Welz, Wegscheider, 1985

Ta	Обработка суспензией $\text{Ta}(\text{OH})_5$	–	Соединения Ta образуют плотную сетку на графитовой поверхности	Fritzsche, Wegscheidr, Knapp, Ortner, 1979
Si, Ti (в виде хлорида)	Одно-, двукратная обработка при пониженном давлении	SiC	Во время использования Si испаряется из центра графитовой печи и оседает на ее концах	Driedger, Seitz, 1979
V, Cr, Mo, Zr, Ta	Обработка при нормальном давлении	В основном ZrO_2 , частично – ZrC	Обработка не изменяет топографии поверхности. Zr распределяется в основном по поверхности «новой» печи. Для «старых» трубок концентрация Zr на поверхности составляет около 50% общей концентрации ($\approx 0,1\%$)	Vikrey, Buren, 1980
Ta, La, Zr	Одно-, двукратная обработка при пониженном давлении в течение 24 часов	–	Неравномерный с трещинами слой TaC; большое число трещин образуется после второй обработки	Wahab, Chakrabarti, 1981
Ta	Двух-, пятикратная обработка при пониженном давлении	TaC	TaC распределен в основном в микропорах графита. Увеличение времени и (или) количества обработок способствует формированию твердого слоя TaC	Takahashi, Kitahara, Hirabayashi, и др., 1981
Zr, Ta, V, Mo, W	Однократная обработка при нормальном давлении	–	Ta распределяется по поверхности гомогенно; Zr, W и Mo в основном группируются в отдельные частицы	Vickrey, Harrison, Ramelow, 1981
Hf	1) введение аликвот 2) двукратная обработка при пониженном давлении под воздействием ультразвука	HfC	Для первого способа Hf располагается в компактных зонах. Концентрация Hf в трубках импрегнированных по второй методике, практически постоянна	Benzo, Fraile, 1984

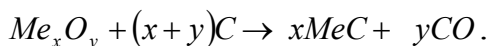
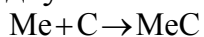
Ti, Mo, W (в виде хлоридов)	Одно-, двукратная обработка при пониженном давлении	В основном – WC, W ₂ C, W ₂ OC, MoC, Mo ₂ C, TiC; в меньшей степени – WO ₂ , TiO ₂	Карбиды преимущественно образуют дискретные фазы, а не слой на графите. Частицы карбидов в основном концентрируются в порах графита. TiCl ₄ проникает через всю стенку трубки, в то время как проникновение W _x C незначительно. Потерь Ti, Mo и W при эксплуатации трубки не наблюдается	Almeida, Seitz, 1986
W, Mo	Обработка при нормальном давлении	–	Структура графита не меняется	Ortner, Schlemmer, Welz, Wegscheider, 1985
Ta	Двухкратная обработка при пониженном давлении	TaC	–	Taddia, 1986
W	Испарение при пониженном давлении	В основном, W ₂ C; частично – W	Однородное покрытие толщиной 3 мкм. Возможно восстановление «старых» графитовых печей	Benzo, Castro, Cerrion, Flores, 1986
Ta	Нанесение физическим испарением (катодное распыление элементомодификатора)	TaC	Плотный слой TaC толщиной ~ 4 мкм	Ortner, Birzer, Welz, Schlummer и др., 1986
Zr	Обработка при нормальном давлении в течение 24 часов	ZrC, ZrO ₂ , ZrO _{0,35}	Структура графита существенно не меняется	Tombers, Weidig, Wannenmacher, Zensch, 1987
Nb (в виде NbCl ₅)	Однократная обработка при нормальном давлении	NbC	–	Soman, Gilbert, 1989

Ta, W, V, Mo, La	Одно-, двухкратная обработка при пони- женном давлении в те- чение 90 минут	LaC	Обработка раствором соли La не изменяет структуру поверхности	Wehgi, Shugin, Shuyu, Sakai, 1989
Ta, W	Катодное распыление элемента-модифи- катора	—	Полное покрытие внешней поверхности трубки и платформы. На внутренней по- верхности покрытие часто не полное	Welz, Schlem- mer, Ortner, Wegscheider, 1989
Mo	Трехкратная обработка при пониженном дав- лении в течение 30 ча- сов	—	Плотного слоя не образуется	Pantano, Sned- don, 1989
Ta, W	Однократная обработ- ка при пониженном давлении	TaC, Ta ₂ O ₅ , WC, W	—	Chen, Zin, Zhou, Qi, Qian, 1990
Mo	Десятикратное введение аликвот	—	Mo– содержащие частицы на поверхности графитовой трубки	Shirasaki, Yo- netani, Uchino, Sakai, 1991
W	Катодное распыление элемента-модификатора	—	Плотный однородный слой WC толщиной около 5 мкм	Benzo, Ce- carelli, Car- rion, Alvarez, Rojas, Rosso, 1992
W	Обработка при пони- женном давлении в те- чение 30 минут и при нормальном - 18 часов	—	Неоднородное покрытие	Monteiro, Cur- tius, 1995

Так, вначале графитовую трубку могут помещать в слабый водный раствор поверхностно-активного вещества Triton X – 100, а затем в насыщенный раствор оксихлорида циркония. Еще один способ улучшить смачиваемость графитовой трубки – ультразвуковое воздействие.

Аналогичная методика покрытия основана на введении аликвот растворов карбидообразующего элемента в графитовую трубку непосредственно через дозирующее отверстие. Более эффективно последовательное введение растворов двух модифицирующих элементов (например, La и Zr). Более стабильное и качественное покрытие получают при повышенном или пониженном давлении. Так, простой и эффективный метод обработки трубок раствором тантала в смеси с HF, H₂ C₂O₄ и H₂O₂ был предложен Zatka. Графитовые трубки в вертикальном положении погружают в 6% -ный раствор соли тантала, находящийся в пластиковом сосуде, и помещают на 20-30 с в вакуумный эксикатор, соединенный с водоструйным насосом. После высушивания графитовые трубки обжигают вначале при 1000 °С, а затем в течение нескольких секунд при 2500 °С. В случае катодного распыления покрытие образуется очень плотным, и такой атоизатор уже нельзя в полной мере назвать графитовым, как нельзя им назвать графитовую трубку, футерованную танталовой фольгой. Вместе с тем доказано, что при использовании наиболее распространенного и наиболее простого метода – обработки атоизатора водными растворами соединений модификаторов при атмосферном давлении – плотный слой карбидов не образуется. В данном случае мы просто имеем дело с модификатором пролонгированного действия. Его очевидные достоинства – упрощение и ускорение анализа, а также возможность использовать для модифицирования недостаточно чистые реагенты.

Обычно при каждом включении карбид-модифицированных печек наблюдаются потери модифицирующего элемента. Для предотвращения этого рекомендуют дополнительные процедуры обработки. Самая простая из них – добавка раствора модифицирующего соединения в анализируемый раствор. В некоторых случаях полезна дополнительная обработка трубки углеродосодержащими соединениями. Это связано с тем, что образование карбидов на поверхности обрабатываемой графитовой трубки происходит благодаря двум основным процессам:

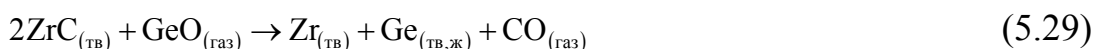
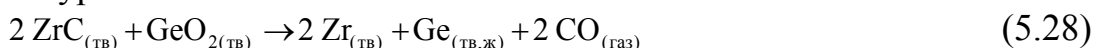


Из этого следует, что образование карбидов сопровождается частичным разрушением внутренней поверхности обрабатываемой трубки.

Модифицирование тугоплавкими карбидами может снижать активность графитовой поверхности в одной реакции и (одновременно) увеличивать ее в другой. Изменение чувствительности определения в таких трубках не может служить доказательством более высокой или более низкой поверхностной активности. Это связано с тем, что увеличение чувствительности может происходить благодаря предотвращению потерь аналита в виде лету-

чих соединений на стадии пиролиза. Если эти соединения образовались в результате процессов восстановления, низкая химическая активность поверхности атомизатора препятствует их образованию. Однако, сравнительно высокая активность поверхности модифицированной трубки также может давать увеличение чувствительности в результате более интенсивного восстановления определяемого элемента из его соединений, или в результате их более полной диссоциации на стадии атомизации.

Модифицирование графитовых трубок тугоплавкими карбидами увеличивает их устойчивость к окислению кислородом и, вследствие этого, увеличивается время жизни трубок. Материал трубок, модифицированных катодным распылением, слабее испаряется при эксплуатации трубок, потери массы трубки сокращаются. Значительно увеличивается устойчивость графитовых трубок к кислотам. Так, при анализе никелевых сплавов, которые растворяют в смеси кислот, графитовые трубки с пиролитическим покрытием начинают разрушаться уже после 5 циклов нагрева. Обработка трубок раствором борной кислоты увеличивает время жизни трубок до 200 циклов благодаря устойчивости к действию кислот образующегося на поверхности карбида бора. Увеличение устойчивости трубок, модифицированных инертными карбидами тантала и ниобия, также связано с химической устойчивостью последних по отношению к кислотам. Устойчивость ZrC и WC по отношению к азотной кислоте незначительно отличается от устойчивости графита. Однако время жизни ZrC - и WC - модифицированных трубок в 2-3 раза выше, чем у стандартных с пиролитическим покрытием, что обусловлено снижением пористости поверхности трубки. При атомизации в немодифицированных трубках кислота (например $HClO_4$), адсорбированная в графитовых порах, быстро испаряется, происходит своеобразный «микровзрыв», который разрушает структуру графита. Второй фактор, объясняющий увеличение времени жизни карбид-модифицированных трубок, – это блокирование карбидами активных центров на поверхности. Карбидообразующие элементы (Zr , Za , Si , V , B и т.д.) при их определении в модифицированных печах катализируют процесс графитизации десорбированного углерода в графитовой трубке. Конечно, карбид на поверхности печи может принимать участие в химических реакциях образования соответствующего металла, оксида, хлорида или других соединений. Однако, при последующем нагреве в инертной атмосфере в присутствии большого количества углерода вновь образуется первоначальный карбид. Например, процесс атомизации германия в графитовых трубках, модифицированных ZrC , можно представить следующими уравнениями:



Суммируя эти уравнения, получаем:



Из этих уравнений следует, что карбид циркония катализирует восстановление оксидов аналита (германия) графитом атомизатора. Концентрация свободного кислорода на стадии атомизации в таких трубках ниже, чем в стандартных атомизаторах.

В условиях, отличных от температурно-стабилизированной печи с платформой, в трубках, модифицированных тугоплавкими карбидами, может возрасти чувствительность определения элементов, имеющих прочные моноксиды с энергией диссоциации около 650 кДж/моль или более – Ge, B, Si. Это связано с понижением концентрации кислорода в газовой фазе печи и сдвигу вправо равновесия $\text{MO}_{(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{Me}_{(\text{газ})} + \text{O}_{(\text{газ})}$. Причиной снижения концентрации свободного кислорода является каталитическое действие тугоплавких карбидов на окисление графита атомизатора кислородом, содержащимся в качестве примеси в инертном газе. Известно, что тугоплавкие карбиды W, Mo, Zr при температурах выше 1000 °С очень легко окисляются. Образовавшиеся в результате окисления свободные металл, оксид или оксикарбид опять переходят в карбид в результате взаимодействия с графитом атомизатора, что уже было отмечено ранее. Модифицирование карбидами печи предотвращает контакт между парами аналита и графитовой поверхностью. Поэтому первоначально этот прием применялся для атомно-абсорбционного определения элементов, образующих термостойкие карбиды, таких как B, Si, Cr, Be. Однако, следует учесть, что в реальных условиях в печи происходит своеобразная борьба между модифицирующими элементами и карбидообразующими определяемыми элементами за активные места на поверхности графита. Поэтому модифицирование не улучшает чувствительности определения РЗЭ и урана (за исключением иттербия). Этот прием также не эффективен для переходных элементов IV–VI групп побочных подгрупп.

Тем не менее, карбидное модифицирование графитовых трубок значительно расширяет потенциальные возможности электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. В зависимости от структуры карбидного слоя и свойств карбида модификация может увеличить или уменьшить активность графита по отношению к аналиту или матрице. Часто карбиды на поверхности графитовой трубки действуют как типичный перманентный (постоянный) модификатор. В настоящее время окончательно не установлена корреляция между свойствами карбидов и соответствующих карбидомодифицированных трубок. Карбид-модифицированные трубки особенно эффективны для анализа образцов с большим содержанием кислот, а также для анализа органических экстрактов, элементоорганических соединений, твердых образцов, суспензий. Даже в условиях температурно-стабилизированной печи с платформой (STPF – условия) применение карбид – модифицированных графитовых трубок предпочтительно при определении

Ge, Si и В. Перспективны исследования по применению карбид-модифицированных трубок вместе с химическими модификаторами, особенно платиновыми металлами.

5.8. Химические модификаторы

Как было указано ранее, химические модификаторы – неотъемлемая часть метода температурно-стабилизированной печи с платформой STPF.

Химический модификатор – это реагент (или смесь реагентов), добавление которого к образцу уменьшает помехи и химически разделяет в твердой фазе аналит и матрицу. Идеальный химический модификатор – это реагент, который не только уменьшает фон и взаимовлияния, но и увеличивает чувствительность определения. Действие химических модификаторов сводится, главным образом, к изменению летучести различных компонентов пробы.

Основные факторы действия модификаторов на анализируемую пробу обобщены ниже.

1. Эффективная термостабилизация высоко и среднелетучих аналитов – при определении более 30 элементов, включая такие важные, как As, Bi, Cd, P, Pb, Sb, Se, Tl, Sn и т.д.
2. Образование новых, менее летучих химических форм аналита, например, таких, как арсенит, арсенат, монометиларсенат, диметиларсенат, арсенобетин, арсенохолин и др. при определении общего содержания мышьяка в моче.
3. Увеличение летучести нежелательных сопутствующих компонентов пробы и их отгонка на стадии пиролиза, например, устранение хлоридной матрицы морской воды или мочи добавлением NH_4NO_3 , разбавлением HNO_3 , растворами аммонийных солей органических кислот, или использованием на стадии пиролиза альтернативных инертных газов (H_2 -Ar).
4. Преимущественное озоление, а не обугливание органических матриц (угли, сахар, кровь, твердые или суспензированные органические матрицы и т.д.) путем использования на низкотемпературной стадии пиролиза альтернативного газа, содержащего добавку воздуха или O_2 .
5. Превращение некоторых мешающих компонентов в менее вредные вещества, например, связывание сульфатов с помощью смешанных модификаторов, содержащих смеси нитратов щелочноземельных металлов и нитрата палладия (II).
6. Модификатор действует как «испаритель», т.е. облегчает низкотемпературную атомизацию аналита до того, как происходит атомизация основной массы матрицы. Например, Cd, Pb и Zn в морской воде определяют в присутствии щавелевой кислоты, при определении Ду в сыворотке крови в инертный газ (Ar) на стадии очистки печи при 2700°C вводят добавку фреона 23 CHF_3 .

7. Улучшение контакта между образцом и поверхностью атолизатора путем добавки смачивающих агентов и (или) органических реагентов для обеспечения плавной, спокойной сушки и пиролиза.
8. Различные формы определяемого элемента превращают в одно соединение, что повышает точность анализа (например, при определении фосфора в маслах, содержащих несколько форм фосфорных соединений с различной летучестью, добавление нитрата палладия позволяет получить на стадии атомизации один пик).
9. Увеличение чувствительности определения. В ряде случаев эффективная атомизация не может быть достигнута в отсутствие модификатора, например, при определении легколетучих оловоорганических соединений вследствие преждевременных потерь, последние можно существенно уменьшить в присутствии палладийорганического модификатора $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$.
10. Снижение или устранение неселективного (фоновое) поглощения.
11. Лучшая устойчивость некоторых карбидпокрытых поверхностей (TaC , WC , NbC) к действию кислот, органических растворителей и экстрактов, матриц, вызывающих коррозию, и т.д.
12. Подходящий модификатор может по-разному влиять на летучесть различных валентных форм определяемого элемента, что позволяет определять элемент в определенной степени окисления (например, добавка ацетилаcetона дает возможность определить Cr(VI) в присутствии Cr(III) вследствие удаления ацетилаcetоната хрома (III) на стадии пиролиза.)

Применению химических модификаторов в атомно-абсорбционной спектроскопии посвящены монографии авторов данного пособия, где изложены основные принципы их выбора, механизм действия и использования в аналитической практике. В данном издании мы приведем обобщающие данные по химическим модификаторам, позволяющие ориентироваться в их многообразии при электротермическом атомно-абсорбционном анализе сложных, многокомпонентных объектов (табл. 5.11). Отметим в заключение, что, несмотря на совершенствование аналитической аппаратуры, проблема улучшения и правильности, и воспроизводимости результатов атомно-абсорбционного метода анализа таких объектов остается по-прежнему актуальной аналитической задачей. Пренебрежение мерами по повышению точности результатов может исказить результат на порядок и более.

5.9. Органические реагенты и металлокомплексные соединения как модификаторы в электротермическом атомно-абсорбционном анализе

Несмотря на совершенствование атомно-абсорбционных спектрометров, проблема снижения предела обнаружения и повышения точности определения микропримесей металлов в сложных матрицах остается актуальной.

Таблица 5.11 – Использование химических модификаторов ($T_{\text{пирол}}$ – температура пиролиза, PrO – предел обнаружения, Zeeman STPF – условия температурно–стабилизированной печи с платформой и зеемановским корректором фона)

Ана-лит	Матрица	Модификатор	Комментарии
Ag	Кислотный минерализат	4%(NH ₄) ₂ HPO ₄ + 2% тиомочевина	Минерализат HNO ₃ + HF + HClO ₄
Ag	Водный раствор	Аскорбиновая кислота, соль Ca(2+), Тритон X – 100	
Ag	Кровь, зубы, моча	4% NH ₄ NO ₃ – 0,05% Тритон X – 100	$T_{\text{пирол}}$ 700 °С, PrO 0,4 мкг/л
Ag	Высокоминерализованные шахтные воды	4 · 10 ⁻⁵ М сульфат 1,10-фенантролина + 8 · 10 ⁻⁶ М пирогаллоловый красный	pH=7, допустимая концентрация Cl ⁻ – 0,01M
Ag	Летучая угольная зола, горные породы	0,62 мкг Pd	$T_{\text{пирол}}$ 700 °С, PrO 1,9 пг
Ag	Печень, молоко, листья растений	5 мкг NH ₄ SCN	Атомизатор – Мо трубка, $T_{\text{пирол}}$ 500 °С
Ag	Морская вода	Mg(NO ₃) ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , Pd(NO ₃) ₂	Предварительная обработка Mg(NO ₃) ₂ ; $T_{\text{пирол}}$ 800, 900 и 1100 °С, PrO 0,5–1,1 мкг/л; STPF
Al	Водный раствор (кислоты, хлорид-ионы)	Ca(NO ₃) ₂ , Mg(NO ₃) ₂ , Pd(NO ₃) ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄	С модификатором Mg(NO ₃) ₂ множественные пики, особенно в «старых» трубках; $T_{\text{пирол}}$ >1700 °С, Zeeman STPF
Al	Цветные и черные сплавы	0,1M сульфосалициловая, хромотроповая кислоты, бензолсульфокислота, смесь сульфосалициловой кислоты с ализариновым красным S	PrO – 5 · 10 ⁻⁵ % (медные сплавы), 9 · 10 ⁻⁵ % (сплавы железа); отпадает необходимость отгонки HCl
Al	Пиво	K ₂ Cr ₂ O ₇ , Mg(NO ₃) ₂ , Mg(NO ₃) ₂ – Тритон X-100	PrO 6,4 мкг/л

Al	Биологические ткани, моча	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – Тритон X-100, HNO_3	
Al	Биологические стандартные образцы: целлюлоза, кукуруза, яйца, мука, мясо, молоко, крахмал	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1400\text{ }^\circ\text{C}$; STPF
Al	Кости, зубы	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$T_{\text{пирол}} 1200\text{ }^\circ\text{C}$, Zeeman STPF, разложение HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 1450\text{ }^\circ\text{C}$; Zeeman STPF
Al	Кости	0,1% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 1% HNO_3	Модификатор добавляют только к стандартным растворам; $T_{\text{пирол}} 1400\text{ }^\circ\text{C}$; STPF
Al	Кости, волосы, зубы	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Устраняет влияние Ca
Al	Зубы, устрицы, листья растений	1 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$T_{\text{пирол}} 1400\text{ }^\circ\text{C}$; устраняет влияние фосфат-ионов
Al	Цереброспинальная жидкость, сыворотка, моча	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1400\text{ }^\circ\text{C}$
Al	Жевательная резинка	0,2% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – 4% H_2O_2 – 1% HNO_3 – 8% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Озоленный образец диспергирован в растворе модификатора; температура сушки $200\text{ }^\circ\text{C}$; быстрый нагрев
Al	Пищевые продукты: фасоль, хлеб, мясо, молоко, чай и т.д.	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	STPF
Al	Пищевые продукты: яйца, рыба, мясо, фрукты, овощи, чай и т.д.	50 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – 0,3 % HNO_3	Разложение HNO_3 – HClO_4 ; $T_{\text{пирол}} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$; ПрО 0,24 нг; STPF
Al	Молочные десерты	$\text{Pd} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Введение суспензии (slurry); $T_{\text{пирол}} - 800$ и $1700\text{ }^\circ\text{C}$

Al	Молоко, молочные коктейли	Mg(NO ₃) ₂ , Pd, HF, H ₃ PO ₄	T _{пирол} 1500 °C, предпочтителен Mg(NO ₃) ₂
Al	Плазма, сыворотка	HNO ₃ – Тритон X-100; Mg(NO ₃) ₂	Оба разбавителя удовлетворительны; T _{пирол} 1400 или 1700 °C, соотв.; STPF
Al	Моллюски	10 mM Mg(NO ₃) ₂	Микроволновое разложение 3M раствором HNO ₃ ; T _{пирол} 800 или 1700 °C
Al	Si	Mg(NO ₃) ₂	Устранение влияния HF
Al	Зубы	0,2% Mg(NO ₃) ₂ – 2% HNO ₃ – 0,2% Тритон X – 100	Дозирование твердых образцов: диапазон рабочих концентраций 0,2 – 100 мкг/г
Al	Вода	Pd – Mg(NO ₃) ₂	T _{пирол} 1100 °C; STPF
As	Водные растворы	Pd(NO ₃) ₂ 15 мкг Pd – 10 мкг Mg(NO ₃) ₂	Изучен механизм атомизации; STPF
As	Водные растворы, моча	Сравнение различных химических модификаторов: Co, Cu, Ni, Pd, Ni – H ₂ O ₂ , Ni – K ₂ S ₂ O ₈ , Ni – KMnO ₄ , Pd – H ₂ O ₂ , Pd – K ₂ S ₂ O ₈ , Pd – KMnO ₄	Оценены «эффективные» температуры атомного пара
As	Пиво	100 мкг Ni – 400 мкг аскорбиновой кислоты	Введение суспензии озоленной пробы; T _{пирол} 800 и 1400 °C; Zeeman STPF
As	Съедобные овощи, масла	PdCl ₂	Образец солублилизирован в 3M этанольном растворе KOH; T _{пирол} 1400 °C
As	Пигменты на основе оксида Fe(III)	25 мкг Ni – 0,1 % Triton X – 100	Дозирование суспензий (slurry); T _{пирол} - 14000 °C; Про 0,05 мкг/г; STPF
As	Рыба	50 мкг Ni	Разложение HNO ₃ – H ₂ O ₂
As	Волосы	Pd – Mg (NO ₃) ₂	Дозирование твердой измельченной до 5 мм пробы для выяснения фонового и повышенного содержания As
As	H ₃ PO ₄	Pd, Ni	Предпочтителен Pd; калибровка по методу стандартных добавок

As	Элюенты высокоэффективной жидкостной хроматографии	Pd, W и Pd – W	6мкг Pd – 20мкг W – оптимальны для мышьяк-органических веществ; $T_{\text{испарение}}$ 1400 – 1500 °C
As	Пыжи дробовых патронов	100 мкг/мл Ni	$T_{\text{пирол}}$ 1000 °C
As	Ткани морских животных	50 мкг Ni или 15 мкг Pd – 10 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Межлабораторный эксперимент; оба модификатора пригодны; $T_{\text{пирол}}$ 1100 – 1300 °C
As	Ткани	Pd – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Дозирования суспензии в 0,015% Тритон X – 100; $T_{\text{пирол}}$ 480 °C (воздух) и 1200 °C (Ar)
As	Морская вода	Сравнение различных химических модификаторов: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Pd – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Pd восстановленный, LaCl_3 , ZrOCl_2 , AgNO_3	Предпочтителен 0,8 мкг Pd – 4 мкг аскорбиновой кислоты; $T_{\text{пирол}}$ – 1200 °C; STPF
As	Моча	25 мкг Rh в виде $(\text{NH}_4)_3 \text{RhCl}_6 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ – 1,2 мг лимонной кислоты	Разбавление пробы 1:4; $T_{\text{пирол}}$ - 1600 °C; влияние фосфатов лучше устраняется смесью Rh – лимонная кислота; ПрО 25 пг; ПрО 6,3 нг/мл; Zeeman
As	H_2O	Ni, Pd – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, H_2 – Ar	Zeeman STPF
Au	Ag	Ag матрица	
Au	Водный раствор	Аскорбиновая кислота	$T_{\text{пирол}}$ 700 °C; изучен механизм
Au	Водные растворы	Несколько компонентов на уровне мкг: Au, MgCl_2 , NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, Pd – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Изучена конденсация паров
Au	Водные растворы	V	$T_{\text{пирол}}$ 600 – 900 °C; Zeeman STPF
Au	Водные растворы и органические растворители	Аскорбиновая кислота, глюкоза, сахароза	Изучен механизм
Au	Водные растворы, руды	0,1 % V	$T_{\text{пирол}}$ 600 °C; изучен механизм стабилизации
Au	Геологические стан-	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}}$ 700 °C

	дартные образцы: минералы, горные породы, руды		
Au	Геологические образцы	5 мкг Pd	T _{пирол} 900 °C; STPF
Au	Молоко, печень, листья растений	100 мг/мл тиомочевины	Мо трубчатый атомизатор; T _{пирол} - 720 °C; ПрО 130 пг/л
Au	Руды, силикаты	0,1% V	T _{пирол} 450, 600 и 900 °C; характеристическая концентрация 1 пг; ПрО – 0,1 мкг/г
Au	Сыворотка, моча	Cu, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Re – Rh в отсутствии и в присутствии 20 мкг аскорбиновой кислоты или NH ₄ SCN	T _{пирол} 700 – 1000 °C; лучшая чувствительность для Re – Rh, Pd – аскорбиновая кислота и Rh – аскорбиновая кислота
B	Сплавы Ni, Cu – Ni; стали	10 mM Sr(NO ₃) ₂ – 10 mM Ni(NO ₃) ₂ – 0,8% аскорбиновая кислота	T _{пирол} 1400 °C; графитовая трубка обработана предварительно Ti – W
B	Водные растворы	Ca – Mg, Ti – аскорбиновая кислота, обработка трубок La или W	Лучшая чувствительность для Ca – Mg; изучен механизм
B	Сплавы на основе кобальта	60 мкг Ni – 20 мкг Zr	Окончательное разложение в 0,2% HNO ₃ , нейтрализация раствором NH ₄ OH; T _{пирол} 1200 °C; обработка трубки Zr
B	Сплавы на основе Fe, Ni, Fe – Ni	Ni – Zr в графитовой трубке, обработанной Zr	
B	Растения	Ni, Mg(NO ₃) ₂ или La(NO ₃) ₃	Введение суспензии; рекомендован Ni
B	Листья растений	Ca, La, Mg, Ni, Y; трубки обработаны Ta или W; футеровка Ta-фольгой	10 мкг Ca (в виде CaCl ₂) предпочтительно; T _{пирол} 1350 °C
B	Вода	0,5 мг/л Ca(II)	T _{пирол} 1000 °C
B	Речная, сточная вода	Ni, Pd, аскорбиновая кислота, NaF, графитовые трубки, покрытые Ta, V, Zr	Лучшие результаты дают 20 мкг Ni на покрытии из Zr; T _{пирол} - 900 °C

Ba	Морская вода, отложения	Si – V	$T_{\text{пирол}} 1150 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, характеристическая масса 5,6 пг; Zeeman
Ba	Твердые образцы	Молибдат, молибдованадат, ванадат	Устраняется влияние PO_4^{3-} и SiO_3^{2-}
Ba	Вода	ЭДТА и $\text{H}_2 - \text{Ar}$	Атомизатор – W нить; ЭДТА подавляет влияние Са; PrO 2 пг; характеристическая масса 3,6 пг
Be	Биологические материалы, печень, вода	1 мМ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Кислотное разложение проб; $T_{\text{пирол}} - 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$
Be	Летучая угольная зола, отложения, силикаты, почва	Pd	Разложения в 0,1 М HNO_3 ; возможен безэталонный анализ; $T_{\text{испарения}} - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; характеристическая масса 0,41 пг; STPF
Be	Отложения	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Разложение $\text{HNO}_3 - \text{HF}$; $T_{\text{пирол}} 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$
Be	Вода (сточная, питьевая)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Вольфрамовый атомизатор; $T_{\text{пирол}} 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{PrO} - 0,16$ пг
Bi	Водные растворы	Сравнивали 12 модификаторов: Ag, Au, Cd, Co, Fe, Mo, Pb, Pd, Pt, La, Zn	Cd и Pb увеличивают сигнал; Pd – депрессирует; Co, Mo, Zn дают двойные пики
Bi	Кровь, сыворотка	$\text{PdCl}_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3$	Депротенирование сыворотки с помощью HNO_3 ; температура сушки 95, 110 и 200 $^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{пирол}} - 1030\text{ }^{\circ}\text{C}$; Zeeman STPF
Cd	Al_2O_3 высокой чистоты	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (матрица); PdCl_2 , NH_4NO_3	Образец сплавляют с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Na}_2\text{CO}_3$; рекомендуется NH_4NO_3 ; $T_{\text{пирол}} 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; атомизация со стенки
Cd	Водные растворы	$(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	1% S в CS_2 , Мо трубчатый атомизатор
Cd	Биологические стандартные образцы: устрицы, листья растений	Альтернативный газ (воздух) на стадии пиролиза	Pt трубчатый атомизатор; $T_{\text{пирол}} 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$
Cd	Кровь	HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	Депротенирование 1М раствором HCl и разбавление 1М HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 300\text{ }^{\circ}\text{C}$
Cd	Кровь	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$	Химический модификатор добавляется только к

			стандартным растворам; $T_{\text{пирол}} -450\text{ }^{\circ}\text{C}$; платформа; измерение высоты пика
Cd	Поверхностные воды, в том числе шахтные	0,005 М сульфат 1,10-фенантролина	Испарение со стенки; $T_{\text{пирол}} 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; измерение площади; $\text{PrO } 0,005\text{ мкг/л}$
Cd	Кровь, молоко, моча	6 мкг/мл Pd – 500 мкг/мл NH_4NO_3	$T_{\text{пирол}} 700\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{PrO } 0,5\text{ мкг/л}$; Zeeman STPF
Cd	Кровь, слюна	2% HNO_3 – 0,1% Тритон X-100, 0,2% $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ – 2% HNO_3	Разбавление пробы раствором модификатора 1:1; $T_{\text{пирол}} 350\text{ }^{\circ}\text{C}$; STPF
Cd	Кровь, моча	20 мкг Pd, 30 мкг Pd – 20 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 50 мкг Pd – 500 мкг NH_4NO_3	Предпочтителен палладий – магниевый модификатор; $T_{\text{пирол}} 700\text{ }^{\circ}\text{C}$; очистка модификатора от загрязнений непосредственно в трубке прокаливанием при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$
Cd	Капуста, мука, печень, породы, отложения, почва, чай	Pd, NaH_2PO_4 , аскорбиновая кислота	Платформа, покрытая Ta-фольгой; $T_{\text{пирол}} - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$
		Pd – щавелевая кислота, Pd, аскорбиновая кислота	Предпочтительны смешанные модификаторы и платформа с W-фольгой
Cd	Диетические пищевые продукты	Обработанная соединениями Mo платформа	Разложение $\text{HNO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$; $T_{\text{пирол}} 450\text{ }^{\circ}\text{C}$; STPF
Cd	Мука	5 мкг Pd	Внесение суспензии (slurry) в 0,1% Тритоне; $T_{\text{пирол}} 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (O_2) и $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ar); $\text{PrO} - 0,28\text{ нг/г}$
Cd	Волосы, водоросли	Триэтилфосфит, триэтилфосфат, триметилфосфит, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Температура испарения $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пирол}} 700\text{ }^{\circ}\text{C}$; вследствие более низкого холостого предпочтителен первый газообразный модификатор
Cd	H_3PO_4	H_3PO_4 (матрица); разбавление 1:4	$T_{\text{пирол}} 350\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{PrO } 3\text{ пг}$ или 1 мкг/л
Cd	Печень, растения, устрицы	сера	Внесение суспензии; Mo трубчатый атомизатор
Cd	Растения	50 мкг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – 1 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – 2 мкг AlCl_3 – 5% бутанола	Разложение в 0,2М HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 950\text{ }^{\circ}\text{C}$; бутанол улучшает смачивание платформы

Cd	Морская вода	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Zeeman STPF; многократное дозирование
		800 мкг NaOH	$T_{\text{пирол}} 1400^\circ\text{C}$; ПрО 15 нг/л
		Щавелевая, лимонная, молочная, аскорбиновая кислоты, ЭДТА, H_3PO_4 , HNO_3	Рекомендуется щавелевая кислота; понижается температура атомизации; ПрО 3 нг/л с многократным дозированием; Zeeman; атомизация со стенки
Cd	Почва	Сравниваются различные модификаторы: 0,6% HNO_3 , 5 мкг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 30 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 200 мкг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – 10 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Предпочтителен 5 мкг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $T_{\text{пирол}} - 750^\circ\text{C}$; STPF
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Разложение $\text{HNO}_3 - \text{HCl} - \text{HClO}_4$
Co	Водные растворы	10 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 5 мкг Pd – 15 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 200 мкг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – 10 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Графитовый атоизатор с поперечным нагревом
Co	Кровь	50 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Микроволновое разложение; $T_{\text{пирол}} 1400^\circ\text{C}$
Co	Печень	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Разложение HClO_4 ; модификаторы не рекомендуются благодаря ошибке чрезмерной (излишней) коррекции с D_2 – корректором; STPF
Co	Растения, растительный корм	50 мкг NH_4VO_3 – 100 мкг NH_4NO_3 – 50% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$T_{\text{пирол}} 1300^\circ\text{C}$; дозирование твердых образцов
Co	Сыворотка	10 мкг $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1300^\circ\text{C}$; ПрО 0,7 мкг/л; STPF
Cr	Водные растворы минеральных кислот	Графитовые печи, обработанные W или Zr	$T_{\text{пирол}} 900^\circ\text{C}$; ПрО 0,45 и 0,48 мкг/л, соответственно
Cr	Биологические материалы, продукты	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Сухое разложение образцов; STPF
Cr	Геологические стандартные образцы, отложения	Аммонийная соль ЭДТА	

Cr	Детское молочное питание	0,5 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – 0,2% Тритон – 0,2% HNO_3	Разбавление пробы раствором модификатора 1:1; графитовые трубки, обработанные La
Cr	Растения, осадки	NaVO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Предпочтителен NaVO_3
Cr	Дождевая вода, сывортка	20 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 1 мкг Rh, 1 мкг Pt	$T_{\text{пирол}} 1100 - 1400^\circ\text{C}$; тестировано множество модификаторов; характеристическая масса 2,8 – 3,2 пг
Cr	Морская вода, сывортка, моча	5 мг/мл $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{испарения}} 1550^\circ\text{C}$
		20 мкг V; 20 мкг V – 20 мкг Mo	Увеличение времени жизни атомизатора
Cr	Моча	2 % $\text{HNO}_3 - 0,001\%$ Тритон X-100	$T_{\text{пирол}} 800^\circ\text{C}$; ПрО 0,5 мкг/л
Cr	Прибрежные и морские воды	10 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 2,5 мкг Na_2WO_4	Лучший ПрО с $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
Cu	Водные растворы	Mo, Pd, W; Mo и W – обработанные платформы	Изучена кинетика атомизации; $T_{\text{пирол}} 1300, 1400, 1300, 1400$ и 1300°C , соответственно; STPF
Cu	Природные воды, в том числе высокоминерализованные шахтные	0,005 М пиридилазорезорцин	Испарение со стенки; D_2 – корректор; ПрО 0,1 мкг/л
Cu	Стекло	0,5 мг NH_4F	Введение суспензии (slurry) (30 мг/5мл 10%-ного глицерина); $T_{\text{пирол}} -700^\circ\text{C}$
Cu	Биоптаты печени	$\text{Pd} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - 0,2\%$ Тритон X-100	Введение твердых образцов; $T_{\text{пирол}} 1100^\circ\text{C}$
Cu	Плазма, сыворотка	1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 0,6\%$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - 0,4\%$ Тритон; $\text{Pd} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	50 – кратное разбавление пробы раствором модификатора; предпочтительно модифицирование PO_4^{3-} ; $T_{\text{пирол}} 900^\circ\text{C}$; Zeeman STPF
Cu	Морская вода	700 мкг NH_4NO_3	$T_{\text{пирол}} 1500^\circ\text{C}$; ПрО 0,07 мкг/л; 5×20мкл много-разовое дозирование; Zeeman STPF
Cu	Сливки молочные	15 мкг Pd – 10 мкг Mg(в виде нитратов)	$T_{\text{пирол}} 1000^\circ\text{C}$; ПрО 0,47 мкг/л; Zeeman STPF
Fe	Рыба, печень, SeS	20 мкг Ni, 50мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Рекомендован Ni; $T_{\text{пирол}} 1450^\circ\text{C}$

Ga	Корунд Al_2O_3	Матрица Al_2O_3	Дозирование твердых образцов; атомизация со стенки и с платформы; $T_{\text{пирол}} 800^\circ\text{C}$
Ga	Водные растворы	Аскорбиновая кислота	$T_{\text{пирол}} 600^\circ\text{C}$; STPF; нерезонансная линия
Ga	Водные растворы	Исследованы 0,001М ксиленоловый оранжевый, ализариновый красный, пирокатехиновый фиолетовый, сернокислые 1,10-фенантролин и 8-оксихинолин, ПАР, трилон Б, аскорбиновая кислота	Характеристические массы составили (пг) 37; 66; 35; 30; 37; 40; 92; 92, соответственно; $m_{\text{хар}}$ без модификатора 92 пг
Ga	Водные растворы	Нитраты Al, Ca, Co, Cu, K, Mg, Na, Ni; ЭДТА	50 мМ $(\text{NH}_4)_4$ ЭДТА – 20 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – 1 мМ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
Ga	Водные и хлороформные растворы	Аскорбиновая, лимонная, щавелевая кислоты, глицерин, полиэтиленгликоль, моносахариды	Наиболее эффективны аскорбиновая кислота и фруктоза
Ga	Уголь, летучая угольная зола	Нитраты, Al, Co, Mg и Ni, PdCl_2 , $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	Суспензия в 20 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; рекомендован Ni; $T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$
Ga	Сложные образцы	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	STPF с платформой без покрытия
Ga	Объекты окружающей среды	Cu – V	Графитовая трубка, футерованная Ta-фольгой
Ge	Водные растворы	Pd, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1000^\circ\text{C}$ (Mg), 1400°C (Pd)
Ge	Водные растворы	Растворы HNO_3 , HClO_4 , KOH, NaOH; графитовые печи, покрытые W или Zr; 20% CO – N_2	Предотвращается преждевременное улетучивание GeO; $T_{\text{пирол}} 900^\circ\text{C}$
Ge	Биожидкости	0,5 % Ca – 0,25% Тритон – 1% HNO_3	Разбавление пробы раствором модификатора 1:3; $T_{\text{пирол}} 1000^\circ\text{C}$; PrO 1,7 нг
Ge	Хлоридные и сульфатные матрицы	Нитраты Al, Co, Cu, Mg, Na, Ni; ЭДТА, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; аскорбиновая кислота	Рекомендовано 10 мМ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ – 20 мМ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – 0,2 М HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 870^\circ\text{C}$; для Cl^- матрицы добавляют 0,2 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; для

			SO_4^{2-} – матрицы добавляют 0,1 М аскорбиновую кислоту
Ge	Летучая угольная зола, Ge-органические соединения	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
Ge	Чеснок, женьшень	30 мкг $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ – 10 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$
Ge	Лекарственные травы, женьшень, чай	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Разложение HNO_3 – HF
Ge	NaCl, цинковый шлак	Сравнены различные модификаторы: NH_4NO_3 , $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ при концентрации 0,25 мкмоль	$T_{\text{пирол}} 1000^\circ\text{C}$; NaCl не влияет до концентрации 300 мкг; непокрытые трубки
Ge	Моча	Ca, La, Mg, Mg – Pd, Ni, Pd, Pt, органические кислоты, ЭДТА, тиомочевина, HNO_3 , H_3PO_4	Рекомендовано разбавление 0,1 М раствором La(III) 1:4; $T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$; ПрО 133 пг
Hg	Рыба, водные растения, отложения	15 мкг Pd	$T_{\text{испарения}} 400^\circ\text{C}$; $T_{\text{атомизации}} 1000^\circ\text{C}$; характеристическая масса 0,1 нг
Hg	Капуста, рыба, шпинат	Тиоацетамид, PdCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	Разложение HNO_3 , дозирование суспензии; $T_{\text{пирол}} 220 - 240^\circ\text{C}$
Hg	Питьевая вода	TeO_2 – HCl	
Hg	Почва	Au, Ir, Pd, Rh, Au – Rh, электроосажденные Pd или Rh	Pd или Au – Rh могут служить перманентными модификаторами; характеристическая масса 80 – 200 пг; Zeeman STPF
Hg	Моча	Pd	Zeeman
In	Водные растворы, цинк и цинковые сплавы	Исследованы 0,001М ксиленоловый оранжевый, ализариновый красный, пирокатехиновый фиолетовый, сер-	Рекомендован сернокислый 1,10-фенантролин; испарение с платформы с покрытием; D_2 -корректор; $T_{\text{пирол}} 900^\circ\text{C}$; ПрО 0,1 пг

		сернокислые 1,10-фенантролин и 8-оксихинолин, ПАР, трилон Б, аскорбиновая кислота	
In	Водные Cl^- – содержащие растворы	50 мМ $(\text{NH}_4)_2$ ЭДТА – 4 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – 0,3 М NH_3 – 1 мМ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Увеличение чувствительности в 20 раз; увеличение допустимых количеств Cl^- – ионов в 400 – 1000 раз
In	Геологические образцы, породы, осадки	$\text{Pd} - (\text{NH}_4)_2$ ЭДТА	Атомизация из V-образной лодочки предпочтительна
In	Моча	20 мкг PdCl_2	$T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$; непокрытые графитовые трубки; Zeeman
In	Водные растворы	$\text{Pd} - (\text{NH}_4)_4$ ЭДТА	Улучшена эффективность атомизации
In	Водные растворы	Zr– или W– обработанные графитовые трубки; добавка O_2 или CO	Изучен механизм атомизации; рассчитано значение E_a
K	Биологические стандартные образцы: моллюски, растения, ткани	тиомочевина	Разложение $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$; Мо-трубчатый атомизатор; $\text{PrO } 0,12 \text{ нг}$ в аликвоте 1 мкл
Li	Эритроциты	0,2 М K_2HPO_4 – 1% Тритон	$\text{PrO } 50 \text{ пг}$; атомизация со стенки
Li	Почечная жидкость, плазма	Платформа, футерованная Та-фольгой	$T_{\text{пирол}} 400 \text{ и } 800^\circ\text{C}$; $\text{PrO } 45 \text{ нмоль/л}$
Mn	Водные растворы	800 мкг/мл Ca^{2+} – 0,5 М H_3PO_4 – 0,5 М HNO_3	$T_{\text{пирол}} 1100^\circ\text{C}$; STPF, атомизация со стенки
Mn	Водные Cl^- – содержащие растворы	HNO_3	Устраняется влияния хлоридов Ba, Ca, Mg, Sr
Mn	Раствор MgCl_2	Аскорбиновая кислота	Аскорбиновая кислота предотвращает потери Mn при $T_{\text{пирол}} > 700^\circ\text{C}$
Mn	Печень, молоко, растения	10 мкг тиомочевины; $\text{H}_2 - \text{Ar}$ – газ	Мо-трубчатый атомизатор; $T_{\text{пирол}} 1000^\circ\text{C}$

Mn	Порошковое молоко	$\text{Pd} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Разложение 0,8 М HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$; Zeeman STPF
Mn	Морская вода	NaOH	$T_{\text{пирол}} 1400^\circ\text{C}$
Mn	Сыворотка	0,2% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Разбавление пробы раствором модификатора 1:1
Mn	Силикатные породы	40 мкг Ni – 19 мкг Mg – 18 мкг Pd	Сплавление с $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3$; рекомендован Ni; $T_{\text{пирол}} 1000^\circ\text{C}$; Zeeman STPF
Mn	Продукты питания	5 % аскорбиновая кислота	Разложение в автоклаве; $T_{\text{пирол}} 1000^\circ\text{C}$; ПрО 0,04 мкг/л
Mn	Моча	0,2 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Разбавление 1:1
Mo	Волосы, сыворотка	CaF_2	
Mo	Детское питание, молоко	0,005 % BaF_2 - октанол	ПрО 0,89 мкг/л
Mo	Печень	BaF_2 на обработанной La платформе	$T_{\text{пирол}} 1800^\circ\text{C}$
Mo	Молоко	0,3 % HNO_3 ; 0,005 % BaF_2	$T_{\text{пирол}} 600$ и 1700°C ; ПрО 0,89 мкг/л с BaF_2
Mo	Рис	CaCl_2 в La-обработанной графитовой печи	Устраняется влияние SO_4^{2-}
Mo	Сыворотка	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, BaF_2 , HNO_3 , $\text{Pd} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Pd} - \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	$T_{\text{пирол}} 600$ и 1700°C ; характеристическая масса 18, 22, 17, 12 и 13 пг, соответственно
Mo	Сыворотка	0,005 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - 0,05\%$ Тритон	$T_{\text{пирол}} 600$ и 1900°C
Mo	Вода	$\text{Pd} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd} - \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	$T_{\text{пирол}} 600$ и 1800°C
Ni	HNO_3 – минерализаты объектов окружающей среды	0,0002 – 0,0005М раствор пиридилазо-резорцината палладия	$T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$
Ni	Сыворотка	NH_4VO_3 на Mo-покрытой графитовой трубке, La	Образцы пациентов, больных раком
P	Водные растворы	Zr	Изучен механизм
P	Печень, растения	HF , NaF, NH_4F , Pd, KF, CsF	Рекомендован NaF; $T_{\text{пирол}} 1350^\circ\text{C}$
P	Ткани, листья чая	$\text{Pd} - \text{Ca}$	$T_{\text{пирол}} 1600^\circ\text{C}$

Pb	Воздушные фильтры	200 мкг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – 70 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 1 % HNO_3	Разложение HNO_3 – HClO_4 ; окончательно раствор 1 % - нтный по HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 900^\circ\text{C}$; PrO 0,03 нг/л
Pb	Воздушная взвесь	1,5 мкг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Разложение в бомбе HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 700^\circ\text{C}$; STPF
Pb	Водные растворы	200 мкг аскорбиновой кислоты	$T_{\text{пирол}} 700^\circ\text{C}$; изучен механизм
		Аскорбиновая, щавелевая кислоты, 1 % HNO_3	Предложен газофазный механизм реакции
		H_2 – Ar	H_2 устраняет влияние Cl^- – ионов
		K, Mg, Ni, Pd, Pt, Ti, Y	В присутствии модификатора увеличивается «эффективная температура испарения»
		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, CrCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Изучен механизм атомизации; температура появления до 1400 К
Pb	Cl^- – содержащие водные растворы	Pd	Изучено влияние катионов и кислот
Pb	Водные растворы	300 мкг/л $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 0,1% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и HNO_3	Исследованы 3 различных атомизатора; рекомендован Pd на графитовой поверхности с Та-платформой
Pb	Поверхностные воды, в том числе высокоминерализованные шахтные	0,005М ПАР; 0,004М иминодиметиленфосфоновая кислота	$T_{\text{пирол}} 580^\circ\text{C}$; PrO 0,2 и 0,1 мкг/л, соотв.
Pb	Поваренная соль	0,005М этанольный раствор пиридил-зорезорцината Pd(II)	$T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$; PrO $2 \cdot 10^{-6}\%$
Pb	Соли меди, сплавы на основе меди	0,01М аминополифосфоновые кислоты: иминодиметиленфосфоновая, нитрилтриметиленфосфоновая, этилендиаминтетраметиленфосфоновая и др.	PrO $9 \cdot 10^{-6}$; $1,8 \cdot 10^{-5}$; $1,3 \cdot 10^{-5}\%$, соотв. D_2 - корректор
Pb	Водные растворы	$\text{Pd} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1100^\circ\text{C}$

Pb	Водные растворы	W	Масса модификатора варьируется в широком диапазоне
Pb	Пиво	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Zeeman STPF; ПрО 0,87 мкг/л
Pb	Кровь	10мМ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – 150мМ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – 20мМ HNO_3	$T_{\text{пирол}} 700^\circ\text{C}$; раствор для разбавления пробы содержит также $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, щавелевую кислоту, Тритон и антивспениватели; STPF
		$(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$	Zeeman STPF
		$(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4 - \text{PdCl}_2$	
		0,2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – 0,1% Тритон	Разбавление пробы 1:9; $T_{\text{пирол}} 700^\circ\text{C}$; STPF
		1% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – 0,5М HNO_3	После осаждения белков
		20 нг Pd – 200 мкг лимонной кислоты – 10мМ HNO_3	$T_{\text{пирол}} 800^\circ\text{C} (\text{O}_2)$ и $1100^\circ\text{C} (\text{Ar})$; характеристическая масса 15 пг
Pb	Кровь, сыворотка, водоросли, чайные листья, частички выхлопных газов	0,5мкг/мл Pd – 2% лимонная кислота; 0,3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - 0,3% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – 8% лимонная кислота	$T_{\text{пирол}} 600^\circ\text{C}$ и 800°C , соотв.; ПрО 0,1 мкг/л; характеристическая масса 10 пг; STPF
Pb	Сыр, молоко, яйца	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Сухое озоление при 460°C , затем обработка HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 900^\circ\text{C}$, Zeeman STPF
Pb	Рыба	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Bi предпочтительнее
Pb	Рис, мука	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Введение суспензии
Pb	Волосы	0,4 мкг Pd – 0,5 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Введение суспензии в 0,4% глицерина; $T_{\text{испарения}} 1100$ и 1300°C для суспензии и водных стандартов, соотв.; STPF
Pb	Нелегальные лекарственные препараты	Pd предпочтителен в сравнении с Pd – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1000^\circ\text{C}$

Pb	Сера	Матричная сера; во время пиролиза дополнительный воздух	Дозирование твердых образцов; $T_{\text{пирол}} 850^{\circ}\text{C}$ (ступенчатое озоление); Zeeman STPF
Pb	Солевые матрицы: NaCl, MgCl ₂ , CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , CaSO ₄	5 мкг Pd – 0,5 мкг Mg	
Pb	Морская вода	Pd – Sr(NO ₃) ₂ ; Pd - Mg(NO ₃) ₂ ; Pd; La(NO ₃) ₃	Влияние SO ₄ ²⁻ лучше устраняет Pd – Sr; $T_{\text{пирол}} 1100^{\circ}\text{C}$
Pb	Почва	Pd - Mg(NO ₃) ₂	Дозирование твердых образцов; $T_{\text{пирол}} 900^{\circ}\text{C}$
		Pd - Mg(NO ₃) ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ HPO ₄	Дозирование твердых образцов; рекомендовано определение без модификатора; быстрая программа; STPF
Pb	Сахар	Mg(NO ₃) ₂	Озоление на воздухе; STPF
Pb	Вино	75мМ HNO ₃ - 0,037 % Тритон	$T_{\text{пирол}} 650^{\circ}\text{C}$; STPF
		Разбавление H ₃ PO ₄ – NH ₄ OH	Zeeman STPF
		NH ₄ H ₂ PO ₄	STPF
		4 мкг Pd – 20 мкг W	$T_{\text{пирол}} 800^{\circ}\text{C}$; ПрО 3 мкг/л
		50 мкг NH ₄ H ₂ PO ₄ – 3 мкг Mg(NO ₃) ₂	$T_{\text{пирол}} 500^{\circ}\text{C}$ (воздух), затем 850°C (Ar); STPF
Pd	Pd (NH ₂) ₂ Cl ₂ Pd (NH ₂) ₂ (NO ₂) ₂	Pd – аскорбиновая кислота	Водный раствор NH ₃ ; $T_{\text{пирол}} 1300^{\circ}\text{C}$
Rb	Вода	Аскорбиновая кислота	ПрО 0,27 мкг/л; Zeeman
Sb	Воздушные взвеси	Ni(NO ₃) ₂	Частицы графита пробы служат коллектором и атомизатором
Sb	Водные растворы	0,1М (NH ₄) ₄ ЭДТА – 10мМ Ni(NO ₃) ₂ – 20мМ Al(NO ₃) ₃ ; Mg(NO ₃) ₂	Влияние SO ₄ ²⁻ и Cl ⁻ устраняется в присутствии 80 мМ Mg(NO ₃) ₂
Sb	Кровь, моча, NaCl	0,025 % каждого Pd – Pt – Rh – Ru (+ аскорбиновая кислота)	$T_{\text{пирол}} 1200^{\circ}\text{C}$
Sb	Моча	20 мкг Ni	$T_{\text{пирол}} 1200^{\circ}\text{C}$; STPF

Sc	Ильменит	La	
Se	Воздушные взвеси	7,5 мкг Pd – 5 мкг Mg(NO ₃) ₂ или 1,25 мкг аскорбиновой кислоты	Атомизация пробы; нет стадии пиролиза; модификатор устраняет двойной пик
Se	Водные растворы	Нитраты Al, Ca, Eu, La, Mg, Ni, Pd	Переведение различных форм селена Se(IV), Se(VI), селенометионина, (CH ₃) ₃ Se ⁺ в Se
Se	Водные растворы	Cu, Ni; H ₂	Изучен механизм
		HgCl ₂	Изучен механизм
		Ir, Pd, Pt, Rh при 1500-кратном молярном избытке	Изучены и обсуждены преимущества и недостатки тугоплавких модификаторов
		Ni	T _{испарения} 1200 °C; предпочтительно внесение пробы в виде аэрозоля
		Pd	T _{пирол} 1000 °C
		Pd(NO ₃) ₂ ; предварительно восстановленный Pd при 1300 K	Изучен механизм
		Pt – аскорбиновая кислота; Pd – аскорбиновая кислота	T _{пирол} 1100 °C; влияние железа устраняется использованием пропиткой платформы
		Сравнены различные модификаторы: Ag, Cu, Hg, Mg, Ni, Pd, Hg – Pd	Лучшая чувствительность Hg – Pd; рассчитано значение E _a
		(NH ₄) ₂ [Pd(C ₂ O ₄) ₂] · 2H ₂ O, Pd(NO ₃) ₂ , коллоидный палладий	Лучшая термостабилизация восстановленным при 1000 °C Pd
Se	Кровь	Ir – Mg(NO ₃) ₂	T _{пирол} 800 °C (O ₂) и 1300 °C (Ar); характеристическая масса 35 пг; Zeeman STPF
		Pd	T _{пирол} 600 и 1200 °C; ПрО 5 мкг/л
		Pd – NH ₄ OH	Zeeman
		Pd – Mg(NO ₃) ₂ - Тритон	10-кратное разбавление
Se	Питьевая вода	Ni, Pd – Ni	
Se	Фруктовые соки	Нитраты Pd, Mg и Ni	Дозирование суспензии; T _{пирол} 900 °C; рекомендован Pd

Se	Волосы, ногти	5 мкг Pd	Разложение $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$; $T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$; STPF
Se	Ni сплавы	Pd	Разложение в бомбе царской водкой
Se	Сыворотка	0,1 % $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 - 0,2\%$ Тритон	Zeeman; ПрО 8 мкг/л
		5,64мМ $\text{PdCl}_2 - 24\text{мМ HCL} - 25\%$ NH_4OH	Разбавление 1:1 или 1:2 раствором модификатора; STPF
		10 мкг Rh – 5 мкг Mg в виде нитратов	$T_{\text{пирол}} 1100^\circ\text{C}$; Zeeman STPF
		7,5 мкг Pd – 5 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; Ni, Cu, Pd, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Cu – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Изучены селенит, селенат, селенометионин и $(\text{CH}_3)_3\text{Se}^+$; рекомендован Pd – Mg; $T_{\text{пирол}} 1100^\circ\text{C}$
Se	Речная вода	200 мкг Pt – 1мг аскорбиновой кислоты	$T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$; STPF
Se	Вода	6 мкг Pd – 12 мкг Ni – 16,2 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1100^\circ\text{C}$; ПрО 5,4 пг
Se	Пшеничная мука	Pd - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Введение суспензии (slurry) в 0,005 % Тритоне X – 100
Si	Албумин, плазма белкового раствора	490 мг/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 600$ и 1600°C
Si	Au	Матрица Au	Введение твердых образцов; $T_{\text{пирол}} 1200 - 1400^\circ\text{C}$; ПрО 3 мкг/г
Si	Кости, зубы	Ca – La – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (зубы); оксалат натрия (кости)	Разложение HNO_3 ; характеристическая масса 37 пг
Si	Фоторезисторы	Ca^{2+} в 20мМ HCl	$T_{\text{пирол}} 850$ и 1200°C
Si	Компоненты производства полупроводников: HCl, HNO_3 , HClO_4 , H_2O_2 , HCOOH , H_3PO_4	1–2,5 мкг Pd	Пятикратное увеличение чувствительности; перед анализом органические растворители и H_2SO_4 выпаривают с NaOH
Si	Стали	10 мкг Pd	Улучшение чувствительности; $T_{\text{пирол}} 400$ и 1300°C
Si	Моча	NiCl_2 предпочтителен, чем Ca и Pd	$T_{\text{испарения}} 2200, 2000$ и 1600°C в присутствии Ni, Ca и Pd, соотв.

Sn	Водные растворы	Ag, Au, Mo, Pd, W, Zr	Температура появления увеличивается с 1600 до 2200 °С (Pd, Zr)
		Ag, Au, Mo, Pd, W, Zr	Более короткое время атомизации в присутствии карбидообразующих модификаторов
		Печь, обработанная La; La(III)	Устраняется влияние S-содержащих аминокислот
		Pd; Zr – обработанная графитовая трубка	Увеличение чувствительности и формы сигнала
Sn	Кровь, сыворотка	KNO ₃	Добавляется органическая эмульсия
		120 мкг/мл Ni – 0,1 % H ₃ PO ₄ – 10 % аскорбиновая кислота	ПрО 20 мкг/л
		Сравнены Pd, Pd-аскорбиновая кислота, аскорбиновая кислота	Pd предпочтителен; T _{пирол} 1200 °С
Sn	Консервированные грибы	200 мкг/мл Cu(II)	Разложение HNO ₃ – HCl; графитовая трубка, футерованная Ta-фольгой; H ₂ – Ar; T _{пирол} 1000 °С
Sn	Fe, сталь	Лимонная кислота	
Sn	Рыба	100 мкг Na ₂ WO ₄ ; W-, Zr-, Ta и Pd – обработанные трубки	Чувствительность возрастает для W-обработанных трубок
Sn	Ga	Mo	Разложение HNO ₃ при 60 – 70 °С в течение 6-7 часов
Sn	Желатин, молоко, полимеры	Pd – Mg(NO ₃) ₂	T _{пирол} 1200 °С; Zeeman
Sn	H ₃ BO ₃	Аскорбиновая кислота; PdCl ₂ (1 мкг Pd)	T _{пирол} 1400 °С; STPF
Sn	Ni сплавы, стали	Pd – Mg(NO ₃) ₂	W – обработанные графитовые трубки; T _{пирол} 800 °С
Sn	Раствор трибутилфосфата	10 мкг/мл Pd в виде PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ в трибутилфосфате	Изучена термическая устойчивость бутилолова

Sn	Вода	Pd – Ni – MgCl ₂	T _{пирол} 850 °C
Sr	Отложения	10 мкг аммонийной соли ЭДТА	T _{пирол} 1400 °C
Te	Хлориды Ca, K, Mg, Na	Ni – и Pd – покрытая платформа; Ta-платформа	Модификатор убирает двойной пик; STPF
Te	Cu, Cu-сплавы	20мМ Ni(NO ₃) ₂ – 10мМ Al(NO ₃) ₃ – 20мМ (NH ₄) ₄ ЭДТА	Устраняется влияние Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻
Te	Ge, GeCl ₄ , GeO ₂	Ni	T _{пирол} 900 °C; Zeeman STPF
Te	Промышленные сточные воды	5 мкг Pd – 0,25 % Тритон X-100	Предварительная обработка образца щелочным раствором ЭДТА; T _{пирол} 1250 °C
Te	Моча	Pt, Mg(NO ₃) ₂	Zeeman STPF; Mg(NO ₃) ₂ предпочтителен Pt; T _{пирол} 900 и 1150 °C, соотв.
Ti	Отложения, летучая угольная зола	40 мкг Pd(CH ₃ COO) ₂ ; PtCl ₄ ; IrCl ₄	Pd предпочтителен; T _{пирол} 1000 °C
Tl	Растворы минеральных кислот	Ni, Ta, Zr, W; Ta-, W- и Zr – обработанные графитовые трубки	T _{пирол} 1000 °C (W)
Tl	Cl ⁻ -содержащие растворы	(NH ₄) ₄ ЭДТА – Ni(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₄ ЭДТА устраняет влияние хлоридов
Tl	Cl ⁻ -содержащие растворы	6 мкг Pd – 100мкг NH ₄ NO ₃	Предварительный пиролиз модификатора при 900 °C; допустимое количество NaCl 200 мкг при T _{пирол} 900 °C
Tl	Bi ₂ Te ₃	Mg(NO ₃) ₂ – щавелевая кислота – аскорбиновая кислота	PrO 12 пг или 0,6 мкг/л
Tl	Кровь, моча	6 мкг Pd – 100мкг NH ₄ NO ₃	Лучшее устранение влияния хлоридов, чем модификатор H ₂ SO ₄
Tl	Объекты окружающей среды	Pd – аскорбиновая кислота; H ₂ SO ₄ ; Тритон X-100	Zeeman STPF
Tl	Ni сплавы	Аскорбиновая кислота	Предварительная обработка H ₂ SO ₄ – HNO ₃ – HF или H ₂ SO ₄ – HF – H ₂ O ₂ ; T _{пирол} 500-550 °C; PrO

			0,1 мкг/л; STPF
Tl	Морская вода	20 мкг Pd	T _{пирол} 900 °С; ПрО 20 мкг/л
Tl	Отложения	Pd – Mg(NO ₃) ₂ и H ₂ – Ar	T _{пирол} 250 и 700 °С (H ₂ – Ar), затем 700 °С (Ar); Zeeman STPF
V	Щелочной ил	Cr(NO ₃) ₃	ПрО 0,56 нг
V	Кровь, эритроциты, плазма, сыворотка	100 мкг/л Pd – 2 % лимонная кислота – 0,1% Тритон – 10мМ HNO ₃	Разбавление пробы раствором модификатора 1:1
V	Топливное масло	La(III)	Сухое озоление образцов
V	Масло, вода	Сравнены различные модификаторы: аскорбиновая кислота, NH ₄ SCN, Mg(NO ₃) ₂ , Pt, Rh	Рекомендовано 1 мкг Pt; T _{пирол} 1400 °С
V	Отложения, стали	0,25 % (NH ₄) ₄ ЭДТА – 15 % NH ₄ OH	Предпочтительны трубки с пиропокрытием
V	Минеральная вода	2,5 мг/мл Mg(NO ₃) ₂	T _{пирол} 1500 °С; введение горячих растворов; многократное дозирование
Yb	Смесь оксидов РЗЭ	Eu, Sm	Предпочтителен Eu; ПрО 0,25 пг
Y, РЗЭ	Водные растворы	0,3 % фреон(CHF ₃) в воздухе	Устранение эффекта памяти в присутствии фреона; изучен механизм испарения
Zn	Водные растворы	CoCl ₂	
Zn	Молоко	0,1 % Тритон – 0,1 – 0,3М HNO ₃	Сравнено прямое разбавление пробы Тритоном или сухое и мокрое разложение; T _{пирол} 650 °С
Zn	Морская вода	0,7М щавелевая кислота	Сравнены различные нитраты и органические кислоты
Zn	Морская вода	5 мкг V (в виде NH ₄ VO ₃); 70 мкг лимонной кислоты	T _{пирол} 400 °С; ПрО 0,11 и 0,024 мкг/л с V и в его отсутствие, соотв.; Zeeman STPF

Для решения этой задачи наряду с совершенствованием аппаратуры используют химические модификаторы, позволяющие изменять высокотемпературные процессы образования свободных атомов в графитовых печах и проводить контролируруемую атомизацию.

Наиболее последовательной попыткой создания контролируемого химического окружения атомов определяемого элемента на всех этапах процесса атомизации является использование в качестве химических модификаторов органических реагентов, способных избирательно взаимодействовать с ионами определяемого элемента с образованием устойчивых комплексных соединений.

Выбор модификаторов. Разработка теоретических основ модификации включает в себя определение принципов выбора модификаторов, критическое рассмотрение образующегося лигандного окружения атома с позиций прочности связи металл-модификатор, определяемой, в свою очередь, как природой металла, так и характером функциональных групп модификатора и их сродством к определяемому металлу. При этом необходимо, чтобы выполнялись следующие условия:

- использование модификаторов с заданным расположением функционально-аналитических групп, которые позволяют образовывать наиболее стойкие внутрикомплексные соединения, содержащие пяти- и шестичленные циклы;
- использование модификаторов, термическая стабильность которых позволяет корректировать температуру пиролиза образующихся комплексов и тем самым обеспечивать сохранение фиксированного окружения атомов металла.

Исследование большого количества различных модификаторов позволило отобрать наиболее эффективные комплексообразующие и металлокомплексные модификаторы, которые используют при определении различных элементов – 1,10-фенантролин (Ni, Cd, Ag), пиридилазорезорцин ПАР (Ni, Cd, Pb, Cu, Zn, Co), пиридилазонафтол ПАН (Ni, Cd), диметилглиоксим (Ni), ализариновый красный S, хромазуrol S, хромотроповая и сульфосалициловая кислоты (Al), 8-оксихинолин (Zn, Cd, Cu, Ni, In, Sn, Bi, Pb), аминополифосфоновые кислоты и ксиленоловый оранжевый (Pb), (2-бензтиазолил)-меркаптометилсульфид, пирролидиндитиокарбамат аммония (Cu), диэтилдитиокарбамат натрия (Cu, Pb, Cd, Ni, Mn), пиридилазорезорцинат палладия (Pb, Ni), оксихинолинаты магния и меди (In, Mn, Ni, Sb, Cu). В водных или водно-органических растворах вышеупомянутые модификаторы образуют при установленном значении pH с ионами определяемого элемента устойчивые (константы устойчивости изменяются в диапазоне $\lg \beta = 5-28$) хелаты и координационные соединения. Некоторые из этих реактивов традиционно используются в качестве аналитических реагентов в молекулярной спектрофотометрии для получения аналитических форм (например ПАН, ПАР, хромазуrol S), другие – синтезированы и использованы нами впервые (бензтиазолилмеркаптометилсульфид).

Уровень снижения предела обнаружения в присутствии комплексообразующих модификаторов определяется термической стабильностью модификатора, его способностью корректировать температуру пиролиза образующихся комплексов и природой определяемого элемента и комплекса. Так, данные табл.5.12 на примере определения кадмия и никеля демонстрируют влияние термической стабильности модификатора на величину относительного изменения аналитического сигнала, которое оценивали как $\Delta A = \frac{A - A_{хол}}{A_0}$, где A_0 – абсорбционность без модификатора; $A_{хол}$ – абсорбционность холостого опыта. Следует отметить, что величина ΔA зависит от многих факторов – величины pH среды, растворителя (вода или смесь вода-этанол), температурно-временной программы, способа испарения и т.д.

Таблица 5.12 – Влияние термической устойчивости модификаторов на аналитический сигнал

Модификатор	Температура разложения модификатора, °C	$\Delta A \pm 0,1$	
		кадмий	никель
батифенантролин	417	3,7	4,3
1,10-фенантролин	408	3,6	2,8
ПАН	324	2,0	2,3
ПАР	315	1,9	2,2
8-оксихинолин	296	1,3	2,0
пиридин	194	1,0	1,1

Поэтому делать выводы об эффективности той или иной добавки на основании сравнения величин ΔA можно только при одинаковых условиях измерения. Из данных табл. 5.12 видно, что с уменьшением термической стабильности модификатора уменьшается величина ΔA . При этом следует иметь в виду, что корреляция между степенью воздействия модификатора на процессы атомизации металлов и термической устойчивостью сохраняется только для модификаторов с одинаковыми донорными атомами.

Использование модификаторов приводит на первой стадии атомизации к образованию промежуточных координационных соединений и к повышению температуры пиролиза без потерь аналита. Данные табл. 5.13 свидетельствуют, что максимально допустимая температура пиролиза соединений определяемых элементов в присутствии модификаторов возрастает на 250-800°C, при этом такая термостабилизация обеспечивает дополнительные возможности отгонки матрицы и снижения предела обнаружения. Из данных табл. 5.13 следует, что металлокомплексные соединения – хелаты магния и палладия – обладают большей термостабилизирующей способностью, чем органические модификаторы.

Таблица 5.13 – Влияние модификаторов на температуру пиролиза

Элемент	Модификатор	Температура пиролиза, °С	
		без модификатора	с модификатором
Ag	пирогаллоловый красный + 1,10-фенантролин	600	950
Al	сульфосалициловая кислота	1400	1650
Cd	1,10-фенантролин	300	700
Cu	бензтиазолилмеркаптометил-сульфид	900	1100
In	1,10-фенантролин оксихинолинат магния	750	950 1000
Mn	оксихинолинат магния	1200	2000
Ni	оксихинолинат магния	1700	1900
Pb	пиридилазорезорцинат палладия	500	1300
Sb	оксихинолинат магния	900	1200

Очевидно, что уровень снижения предела обнаружения исследуемых металлов определяется как свойствами модификаторов (что было показано выше), так и природой определяемого элемента. Это подтверждают данные табл. 5.14, полученные для модельной системы пиридилазорезорцинатов металлов.

Таблица 5.14 – Влияние природы металла на аналитический сигнал

Хелат	Cd(ПАР)	Pb(ПАР)	Co(ПАР) ₂	Cu(ПАР) ₂
Температура разложения, °С	275	295	410	435
$\Delta A \pm 0,1$	1,4	1,0	0,5	0,1

Наиболее значительное изменение аналитического сигнала отмечено для комплексов с более низкой начальной температурой разложения. Так, для CdПАР она составляет 275°С, а величина $\Delta A = 1,4$, в то время как для Cu(ПАР)₂, разлагающегося при 435°С, изменение аналитического сигнала становится незначимым. Данные табл. 5.14 подтверждают положение о влиянии прочности связи металла с модификатором на эффективность последнего. Для теоретического обоснования этого положения и для прогнозирования эффективности выбранных способных к комплексообразованию модификаторов использован параметр средней электронной плотности на внешней оболочке атома $\rho_{вн}$. Из многих рассмотренных физико-химических свойств элементов (термодинамические, тепловые, механические, оптические и др. характеристики) почти все показывали ту или иную зависимость от $\rho_{вн}$. Наблюдается четкая корреляция между плотностью валентных атомных элек-

тронов и количественными параметрами, используемыми для теоретического прогнозирования и описания процесса атомизации в графитовых печах – теплотой образования оксидов из простых веществ, температурой плавления оксидов, температурой появления свободных атомов и др. Величину $\rho_{вн}$ оце-

нивают из уравнения: $\rho_{вн} = \frac{n}{V_{ат} - V_{ион}}$, где n – число электронов, потерянных атомом при образовании иона данного заряда (все или часть валентных электронов), $V_{ат}$ и $V_{ион}$ – объемы атома и иона с данным зарядом.

Нами было установлено, что $\rho_{вн}$ хорошо описывает уровень воздействия способных к избирательной координации модификаторов на процессы атомизации как переходных, так и непереходных элементов - коэффициент корреляции для ПАР составляет 0,84, для 8-оксихинолина – 0,85 (табл. 5.15). Закономерное уменьшение аналитического сигнала элементов с увеличением $\rho_{вн}$ свидетельствует об увеличении прочности связи в соединении исследуемого элемента и о затруднении процесса образования свободных атомов.

Таблица 5.15 – Влияние $\rho_{вн}$ на изменение аналитического сигнала ΔA

Элемент	$\rho_{вн} \cdot 10^3$, эл/нм ³	ΔA	
		ПАР	8-оксихинолин
Cd	0,169	2,7	3,2
Pb	0,142	1,9	1,1
Cu	0,207	1,8	0,98
Al	0,263	1,1	0,93
Mn	0,325	0,98	0,89
Ni	0,318	0,67	0,87

С целью прогнозирования эффективности ПАР и 8-оксихинолина для других элементов рассчитаны корреляционные уравнения и подтверждена возможность использования предложенного параметра $\rho_{вн}$ для прогнозных оценок эффективности выбранных модификаторов для элементов со сходным механизмом атомизации. Так, в табл. 5.16 на примере использования в качестве модификатора 8-оксихинолина показано, что экспериментальное значение ΔA хорошо согласуется с расчетными значениями.

Таблица 5.16 – Прогнозирование эффективности модификатора 8-оксихинолина

Элемент	$\rho_{вн} \cdot 10^3$, эл/нм ³	$\Delta A \pm 0,1$	
		расчетное	экспериментальное
In	0,100	2,3	2,1
Sn	0,166	1,9	1,9
Bi	0,167	1,9	1,8
Zn	0,226	1,5	1,4

Ga	0,293	0,99	1,0
----	-------	------	-----

Однако следует иметь в виду, что в ряде случаев могут появляться факторы, делающие использование параметра $\rho_{\text{вн}}$ неэффективным, например, в случае определения Мо, когда в графитовой печи образуются карбиды, или в случае модификаторов, образующих комплексные соединения с определяемым элементом только за счет координационной связи (например, 1,10-фенантролин). Так, расчетное значение ΔA для молибдена в присутствии 8-оксихинолина составляет 0,15, а экспериментально найденное значение равно 0,44.

Таким образом, выбор органического модификатора должен определяться следующими требованиями: модификатор должен обеспечивать контролируемое химическое окружение атомов определяемого элемента в растворе и впоследствии в твердой фазе, для этого модификатор должен быть термически достаточно стабильным и должен повышать допустимую температуру термообработки соединений определяемого элемента. Выполнение этих требований обеспечивает снижение предела обнаружения металлов электротермическим атомно-абсорбционным методом. В табл. 5.17 показана эффективность использования выбранных модификаторов для снижения предела обнаружения металлов в ряде депрессирующих высокосолевых матрицах при анализе шахтных вод, кислотных минерализатов почв, активного ила, биологического материала, черных и цветных сплавов.

Таблица 5.17 – Снижение предела обнаружения металлов в депрессирующих матрицах

Элемент	Матрица	Модификатор	Кратность снижения предела обнаружения по сравнению с раствором без модификатора
Ni	0,5M HNO ₃	пиридилазорезорцинат Pd(II)	10
		пиридилазорезорцин	7,4
		хлорид палладия	2,9
Cd	0,1M HNO ₃	сульфат 1,10-фенантролина	2,2
	0,1M HCl	нитрат палладия	1,3
		сульфат 1,10-фенантролина	5,5
Al	0,15M CuCl ₂	сульфосалициловая кислота	50
		бензолсульфокислота	31
		сульфосалициловая кислота+ализариновый красный S	125
	0,12M FeCl ₃	сульфосалициловая кислота	50
		бензолсульфокислота	59
		сульфосалициловая кислота+ализариновый красный S	105
		комплексон III	20

Cu	CaCl ₂ , MgCl ₂ , NaCl, KCl, HNO ₃ (содержание солей 30г/л)	Бензтиазолилмеркаптометил-сульфид	60
Pb	0,07M CuCl ₂	иминодиметиленфосфоновая к-та нитрилтриметиленфосфоновая к-та этилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота комплексон III дигидрофосфат натрия нитрат лантана	156 83 47 1,9 2,3 1,6
Ag	Ca(NO ₃) ₂ , MgCl ₂ , K ₂ SO ₄ , NaHCO ₃ , KCl, Fe ₂ (SO ₄) ₃ (содержание солей 22г/л)	1,10-фенантролин + пирогалловый красный	32

Видно, что предел обнаружения, например, никеля в растворах азотной кислоты в присутствии предложенных модификаторов снижается в 2-10 раз по сравнению с раствором без модификатора. Ранее используемый модификатор PdCl₂ снижает предел обнаружения всего в 1,5 раза, т.к. соли палладия в окислительных матрицах неэффективны. Наиболее впечатляющие результаты получены при определении алюминия и свинца, когда использование предложенных модификаторов снижает предел обнаружения Al от 30 до 125 раз, а свинца – в 80-156 раз. Следует отметить, что использование предлагаемых модификаторов тем более эффективно, чем сложнее состав матрицы. При этом смеси модификаторов, как, например, в случае определения алюминия, наиболее существенно снижают предел обнаружения – в 105-125 раз.

Модификация высокотемпературных процессов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Использование модификаторов влечет за собой изменение характера процессов атомизации, протекающих с участием как самих модификаторов, так и комплексов с определяемыми элементами и элементами матрицы. Изменение характера высокотемпературных процессов обусловлено несколькими факторами - в частности, химическим разделением определяемого элемента и матрицы, термостойкостью самого модификатора и образующегося комплекса, разными температурными интервалами разложения соединений определяемого элемента и матрицы.

Установлено, что способные к комплексообразованию модификаторы приводят к углублению процессов разделения определяемого элемента и матрицы. Меняя один модификатор на другой и, следовательно, меняя характер взаимодействия модификатора с определяемым элементом и матрицей, можно добиться снижения предела обнаружения, например, в 2 раза.

Углубление процессов химического разделения определяемого элемента и матрицы достигается только при оптимальной концентрации модификато-

ра, которая определяется химическим составом и концентрацией матрицы, а также характером пиролиза самого модификатора. В табл. 5.18 на примере атомно-абсорбционного определения свинца и никеля в депрессирующих матрицах показана зависимость предела обнаружения металлов от концентрации модификаторов.

Таблица 5.18 – Зависимость предела обнаружения свинца и никеля от концентрации модификатора

Элемент, матрица	Модификатор	Концентрация модификатора, моль/л	Предел обнаружения $C_{\min} \cdot 10^5$, %	Элемент, матрица	Модификатор	Концентрация модификатора, моль/л	Предел обнаружения, мкг/л
Pb, 0,08 M CuCl ₂	ИДФ*	0,001	3,0	Ni, 0,5 M HNO ₃	PdПАР	0,0001	2,7
		0,002	1,8			0,0002	2,0
		0,005	1,3			0,0003	2,0
		0,008	0,92			0,0004	2,0
		0,010	0,92			0,0005	2,0
		0,020	0,92			0,0006	модификатор полностью не растворяется
		0,030	0,92				
		0,050	1,0				
		0,10	выпадает осадок				

* иминодиметиленфосфоновая кислота

Приведенные данные свидетельствуют, что с увеличением концентрации модификатора предел обнаружения металлов сначала уменьшается, а затем возрастает, что связано с увеличением неселективного поглощения самого модификатора. Аналогичная зависимость наблюдается и для металлокомплексных модификаторов.

Суммируя все вышесказанное, можно говорить о влиянии характера образующихся промежуточных соединений на процессы атомизации определяемых элементов, что проявляется в изменении параметров импульсов аналитического сигнала. В табл. 5.19 показано это влияние на примере определения меди и свинца.

Таблица 5.19 - Температура и время максимума импульса сигнала (n=5; P=0,95)

Элемент	Раствор	Максимум импульса сигнала	
		время, с	температура, °C
Cu	водно-этанольный (3:2) раствор	1,49±0,05	1950
	0,01 M водно-этанольный раствор БТММС*	1,75±0,05	2207
	0,01 M водно-этанольный раствор сахарозы	1,52±0,07	1990

	0,01 М водно-этанольный раствор аскорбиновой кислоты	1,61±0,05	2100
Рb	1% HNO ₃	0,80±0,07	1050
	0,001 М раствор ксиленолового оранжевого в 1% HNO ₃	1,17±0,04	1580
	0,1% HNO ₃	0,52±0,05	998
	0,005 М раствор сульфата 1,10-фенантролина в 0,1% HNO ₃	0,85±0,06	1050

* бензтиазолилмеркаптометилсульфид

В азотнокислых и в водно-органических растворах добавка комплексобразующего модификатора бензтиазолилмеркаптометилсульфида и ксиленолового оранжевого ведет к статистически значимому увеличению времени и температуры максимума импульса аналитического сигнала по сравнению с сахарозой и аскорбиновой кислотой, которые не образуют прочных комплексных соединений с ионами меди и свинца.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить дополнительным фактором термостабилизации аналита по сравнению с общепринятыми факторами, действующими в присутствии модификаторов органической природы. К числу таких факторов можно отнести, например, образование свободных радикалов, возникающих при пиролизе комплекса, и взаимодействие продуктов пиролиза с сопряженной системой графитового слоя. Экспериментально было показано, что подобное взаимодействие имеет место на стадии пиролиза в диапазоне температур 300-500°C, который характеризуется максимальной концентрацией спин-центров. Продукты термического разложения активируют поверхность атомизатора, образуя на ней активные центры в виде оборванных химических связей. Это приводит к дополнительной термостабилизации аналита при низких температурах, сокращению его потерь на предварительных стадиях, уменьшению диффузии соединений определяемого элемента в холодные периферийные зоны печи. С дальнейшим повышением температуры характер термостабилизации изменяется и связан преимущественно с проваливанием частиц оксидов аналита вглубь расплава органического вещества, окклюзией частиц аналита сухим углеродным остатком вследствие образования вокруг них плотных углеродных оболочек в результате графитизации углерода.

Подтверждением этому служит изменение энергии активации процесса атомизации, оцененное, например, для процесса атомизации соединений свинца в присутствии ксиленолового оранжевого. Прямолинейная зависимость логарифма константы скорости атомизации от температуры свидетельствует о том, что в исследованном температурном диапазоне свинец не взаимодействует с углеродом в конденсированной фазе. Изменение энергии активации составило 12 кДж/моль, что соответствует изменению энтальпии при физической адсорбции, например, за счет вандерваальсового взаимодействия

между поверхностью и адсорбированной молекулой. Именно влиянием неконтактной флотации для частиц очень маленького размера, обусловленной молекулярной адгезией за счет сил Лондона - Ван-дер-Ваальса, объясняется смачиваемость оксидов расплавами модификаторов и проваливание этих частиц внутрь расплава, что ведет к задержке испарения.

Исследование влияния модификаторов на процессы атомизации выявило такой важный фактор, как соотношение термической стабильности модификатора и образующегося комплекса. Для подтверждения этого были синтезированы комплексы Cu(II), Co(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) с диэтилдитиокарбаматом (ДЭДТК), пирролидиндитиокарбаматом (ПДТК), ПАР и бензтиазолилмеркаптометилсульфидом (БТММС). Все они были охарактеризованы аналитически, рентгенофазовым и спектроскопическим методами. Сравнительное изучение модификаторов и комплексов было проведено методом дифференциального термического анализа с записью термогравиметрических характеристик.

Приведенные в табл. 5.20 данные по термическому распаду комплексов Cd, Pb, Co, Cu с ПАР четко демонстрируют необходимость учета соотношения термической стабильности модификатора и образующихся комплексов и наличие корреляции между этими данными и значениями аналитического сигнала. При этом термический распад всех комплексов происходит в две стадии и разность температур разложения модификатора и комплекса коррелирует с величиной изменения аналитического сигнала в присутствии модификатора ΔА.

Таблица 5.20 – Влияние термической устойчивости модификатора ПАР и металлокомплексов этого реагента на изменение аналитического сигнала ΔА

Модификатор и комплекс	Условная константа устойчивости комплекса lg β	Температура разложения**, °С		ΔT*, °С	ΔА
		I этап пиролиза	II этап пиролиза		
ПАР		280			
Cd(ПАР)	6,53	195	275	5	1,4
Pb(ПАР)	6,48	295	445	15	1,0
Co(ПАР) ₂	11,57	378	410	95	0,52
Cu(ПАР) ₂	11,82	395	435	155	0,07

*ΔT – разность температур разложения модификатора и комплекса при максимальной неизотермической скорости потери массы;

**– термогравиметрические данные получены при скорости нагрева 5 К·мин⁻¹ в воздухе

Следует отметить, что полученная корреляция хорошо согласуется с величиной констант устойчивости этих комплексов. Данные табл. 5.21 также демонстрируют эту корреляцию.

Таблица 5.21 – Влияние характера термического распада комплексов на изменение аналитического сигнала ΔA

Модификатор и комплекс	Температура разложения*, °C		ΔT, °C	ΔA
	I этап пиролиза	II этап пиролиза		
БТММС [Cu(БТММС)] _n	332		3	3,0
	335	390		
ДЭДТК Cd(ДЭДТК) ₂	325		8	1,3
	317	331		
ДЭДТК Pb(ДЭДТК) ₂	325		20	1,2
	250	345		
ПДТК Cu(ПДТК) ₂	167		126	1,1
	293	335		
ДЭДТК Cu(ДЭДТК) ₂	325		47	0,9
	278			

* термогравиметрические данные получены при скорости нагрева 5 К·мин⁻¹ в атмосфере аргона

Однако корреляция всегда будет иметь место в тех случаях, когда пиролиз образующихся комплексов происходит ступенчато. Подтверждением этому служат данные по комплексу меди с ДЭДТК, который разлагается в одну стадию. В этом случае корреляция между ΔT и ΔA нарушается. Объяснить обнаруженную нами закономерность можно, вероятно, следующим образом.

С одной стороны, при избытке модификатора возможна изоляция частиц аналита от восстановительной поверхности графитовой печи, за счет чего следующие этапы реакций с участием продуктов распада комплексов будут идти медленнее, например, реакция восстановления оксидов углеродом и хемосорбция радикалов, образующихся при пиролизе комплексов, на поверхности печи. Близость температур распада модификатора и комплекса максимально обеспечивает радикальный характер пиролиза комплекса, что способствует хемосорбции аналита за счет метастабильного координирования металлсодержащих радикалов и самого комплекса вблизи адсорбционного слоя радикалов на поверхности графитовой печи.

Подтверждением радикального характера распада промежуточных комплексов являются экспериментальные данные по пиролизу, например, комплекса Cu(II) с БТММС и Pb(II) с ДЭДТК. Методом ЭПР-спектроскопии показано, что промежуточные продукты термолиза этих комплексов, полученные при температурах первого эндозффекта, содержат стабилизированные радикалы. Их самопроизвольная стабилизация осуществляется вследствие взаимодействия образующихся радикалов с системой π -связей углеродной поверхности графитовой печи и углерода, образующегося в результате пиролиза модификаторов.

Использование способных к комплексообразованию модификаторов позволяет реально контролировать и регулировать механизм образования свободных атомов, во-первых, путем целенаправленного формирования состава предатомизационного соединения, во-вторых, путем увеличения восстановительных свойств аналитической зоны. Методом рентгенофазового анализа было показано, что основными продуктами распада в случае использования органических модификаторов, содержащих азот и кислород в качестве донорных атомов, являются оксид металла и углерод, а в случае S-донорных модификаторов – сульфид или сульфат и углерод. Последний способствует развитию более быстрой реакции карботермического восстановления оксидов металлов и уменьшению парциального давления кислорода. Это особенно важно в случае использования в качестве химических модификаторов соединений палладия. Именно модифицирование с помощью хелатов палладия способствует его восстановлению до металла и последующей термостабилизации аналита за счет образования интерметаллидов и твердых растворов. В табл. 5.22 представлены данные об уменьшении в присутствии модификаторов так называемой инертной массы сурьмы и кадмия, пропорциональной концентрации свободного кислорода в газовой фазе. Видно, что эффект снижения парциального давления кислорода наиболее значительно в случае хелатов палладия.

Таблица 5.22 – Коэффициент (К) снижения инертной массы элемента

Модификатор	К \pm 0,1	
	Cd	Sb
Аскорбиновая кислота	1,5	1,2
Хлорид палладия	1,6	1,3
Смесь хлорида палладия и аскорбиновой кислоты	1,6	1,3
Оксихинолинат палладия (II)	1,7	1,4
Смесь хлорида палладия и ПАР	1,8	1,5
Пиридилазорезорцинат палладия (II)	4,0	2,2

Процессы восстановления с участием модификаторов в твердой фазе можно оценить, исходя из значений потенциала ионизации молекулы модификатора. На рис. 5.8 представлена зависимость изменения аналитического сигнала никеля от значений потенциала ионизации молекул модификаторов. При этом характер вышеупомянутых зависимостей с одной стороны определяется типом связи никеля в комплексе (координационный тип связи или ионно-координационное взаимодействие). С другой стороны, четко прослеживается увеличение значения ΔA с уменьшением потенциала ионизации молекулы независимо от типа связи в комплексе.

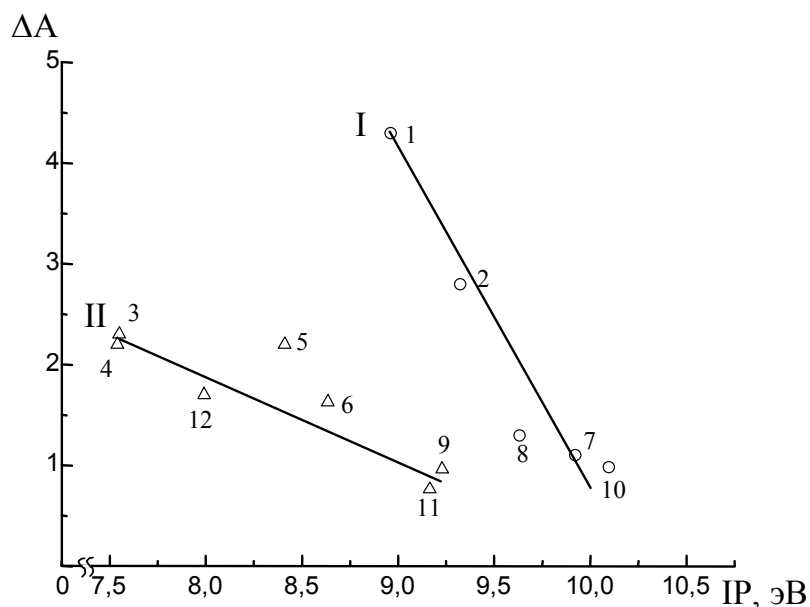


Рисунок 5.8 - Зависимость аналитического сигнала никеля от значения потенциала ионизации молекулы модификатора:

I – взаимодействие ионов никеля с модификатором происходит по координационному типу; II – ионно-координационное взаимодействие

1 – батофенантролин; 2 – 1,10-фенантролин; 3 – ПАН; 4 – ПАР; 5 – хинолин; 6 – оксихинолин; 7 – пикولين; 8 – пиридин; 9 – диметилглиоксим; 10 – аммиак; 11 – аскорбиновая кислота; 12 – тетраэтилбензиламмоний хлорид

Эти данные могут служить косвенным подтверждением участия самого модификатора в твердофазных высокотемпературных реакциях восстановления соединений определяемого элемента, а величина потенциала ионизации, вероятно, может использоваться в качестве еще одного параметра при выборе модификатора.

Металлокомплексные модификаторы. Использование металлокомплексных модификаторов приводит к более значительному снижению предела обнаружения металлов. Так, предел обнаружения никеля в 0,5M HNO_3 уменьшается в присутствии пиридина – в 1,9 раза; диметилглиоксима – в 2,5 раза; 8-оксихинолина – в 3,3 раза; хинолина – в 7,1 раза; ПАР – в 7,4 раза; смеси ПАР и $Pd(NO_3)_2$ – в 7,4 раза; комплекса $PdPAP$ – в 10 раз. Таким образом, органические модификаторы, в том числе и ПАР, обеспечивают снижение предела обнаружения никеля не более, чем в 7 раз. Исключением является лишь комплекс $Pd(II)$ с ПАР, позволяющий снизить предел обнаружения никеля на порядок. Следует отметить, что одновременное введение ПАР и нитрата палладия и даже возможное образование комплекса $Pd(II)$ с ПАР не приводит к достижению тех показателей, которые получены при непосредственном введении комплекса $Pd(II)$ с ПАР.

При рассмотрении металлокомплексных модификаторов на примере соединений палладия следует учитывать, что их эффективность определяется рядом факторов. Первое – это характер координированного лиганда, что определяет термическую стабильность металлокомплексного модификатора и особенности его пиролиза. В табл. 5.23 представлены данные по влиянию

температуры разложения металлокомплексных модификаторов палладия на величину аналитического сигнала свинца, из которых следует, что наиболее эффективным является наиболее термически устойчивый PdПАР.

Таблица 5.23 – Влияние термической стабильности металлокомплексных модификаторов на изменение аналитического сигнала свинца

Модификатор	Температура пиролиза, °С	ΔА
Пиридазорезорцинат палладия (II)	365	2,1
Ацетилацетонат палладия (II)	350	0,82
Диэтилдитиокарбамат палладия (II)	230	0,73

Как следует из результатов термодинамического моделирования с использованием программного комплекса АСТРА-4 и банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО, природа координированного лиганда в модификаторе определяет характер предатомизационного соединения определяемого элемента. Так, в случае пиридазорезорцината палладия (II) таким соединением является металлический свинец, в случае ацетилацетоната Pd – оксид свинца, в случае диэтилдитиокарбамата Pd – сульфид свинца. Химический состав предатомизационного соединения определяет не только последующий механизм образования свободных атомов, но и механизм термостабилизации соединений определяемого элемента. В частности, свинец образует с палладием интерметаллические соединения $PdPb_2$, $PdPb_3$, Pd_2Pb_3 с температурой плавления значительно более высокой, чем у свинца, что позволяет увеличить допустимую температуру пиролиза соединений свинца до 1300°C, в то время в отсутствие модификаторов сигнал падает уже при температуре порядка 400°C.

Характер лиганда в металлокомплексном модификаторе влияет также и на процесс восстановления палладия. Так, дериватографические исследования разложения пиридазорезорцината Pd(II) и оксихинолината Pd(II), а также стехиометрической смеси хлорида палладия и соответствующих органических реагентов, свидетельствуют, что из хелатных комплексов палладий восстанавливается при более низкой температуре (363°C для пиридазорезорцината Pd(II) и 400°C для оксихинолината Pd(II)), в то время как из стехиометрической смеси хлорида палладия(II) и оксихинолина восстановление палладия наблюдается при более высокой температуре 495 °C. Рентгеноструктурный анализ продуктов пиролиза при этих температурах подтверждает практически полное восстановление соединений палладия до свободного металла. Для предварительного прогнозирования восстановительной способности лиганда при выборе металлокомплексного модификатора можно, вероятно, использовать величину потенциала ионизации молекулы органического реагента. Органический лиганд влияет также на физическую форму восстановленного палладия – размер частиц, их форму, характер размещения на

поверхности атомизатора. Исследование состояния графитовой поверхности печи с помощью сканирующего микроскопа с системой рентгеноспектрального анализа свидетельствует, что на поверхности, обработанной PdCl_2 , наблюдаются хаотически расположенные мелкие частицы восстановленного палладия размером от 0,1 до 0,5 мкм. На поверхности, обработанной оксихинолином и пиридазорезорцинатом палладия, образуются сплошные области тонкого губчатого покрытия, состоящего из агломератов мелких, равномерно распределенных частиц металлического палладия размером менее 1 нм, окруженных продуктами деструкции органических лигандов, что способствует протеканию процессов образования твердых растворов, интерметаллидов, катализа с участием металлического палладия. Использование связанного в комплекс с органическим лигандом палладия позволяет успешно решать проблему так называемых "окислительных" матриц, где неорганические соединения палладия неэффективны.

Индивидуальные творческие задания

1. Запишите основные химические процессы, протекающие при атомизации элементов в графитовых трубках электротермических атомизаторов.
2. Какие основные химические процессы лежат в основе действия химических модификаторов различного типа?
3. С использованием монографической, библиографической, патентной литературы, Интернет обобщите, какие химические модификаторы используют:
 - 3.1 в анализе объектов окружающей среды;
 - 3.2 в анализе биологических и клинических объектов;
 - 3.3 в анализе металлов и сплавов.
4. С использованием монографической, библиографической, патентной литературы, Интернет обобщите, какие химические модификаторы эффективны:
 - 4.1 для элементов, не образующих с углеродом термостойких карбидов, однако имеющих летучие и сравнительно прочные оксиды (In, Ga, Cd, Pb, Sn, Zn, Co, Cu, Ag, Be, Cr и др.);
 - 4.2 для труднолетучих металлов, имеющих монооксиды с энергией диссоциации менее 650 кДж/моль (Mo, Be, V);
 - 4.3 для элементов, образующих в газовой фазе печи прочные соединения (Se, Sb, As, Bi, Te);
 - 4.4 для карбидообразующих элементов (Mo, V, PЗЭ и др.).
5. Используя монографическую, библиографическую, патентную литературу, ресурсы Интернет, продолжите таблицу 5.11, обобщив данные по применению химических модификаторов в сочетании с методами предварительного разделения и концентрирования.

Вопросы для самостоятельной работы

1. Перечислите недостатки, ограничивающие применение пламенного метода атомизации при определении фоновых концентраций элементов.
2. Каковы особенности электротермического способа атомизации, способствующие повышению чувствительности определения по сравнению с пламенным способом атомизации?
3. Почему воспроизводимость измерений в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии хуже, чем в пламенной?
4. Каковы ограничения использования электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии?
5. Какие физические факторы влияют на формирование аналитического сигнала при электротермическом и пламенном способах атомизации?
6. Какие химические реакции протекают в атомизаторах?
7. Какой механизм атомизации является преобладающим для:
 - а) Ag, Au, платиноидов;
 - б) Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn;
 - в) Mo, V, Ti;
 - г) Zr, Hf, Nb, Ta, Th;
 - д) Ca, Cd, Mg;
 - е) Zn, Al, Cr, Be, Sr, Ba;
 - ж) Y, Sc, лантаноидов?
8. Пользуясь таблицей 5.1, предложите оптимальный расход ацетилена при атомно-абсорбционном определении микроколичеств кадмия в водах.
9. Пользуясь таблицей 5.3, установите, зависит ли чувствительность пламенного атомно-абсорбционного определения хрома в воде от степени его окисления.
10. Как будет изменяться степень атомизации хрома (III) в пламени ацетилен-воздух с увеличением расхода ацетилена, если известно, что при этом:
 - а) температура пламени уменьшается;
 - б) доля свободного углерода возрастает.
11. Почему при остановке продувки инертного газа на стадии атомизации в электротермическом атомизаторе чувствительность определения возрастает?
12. Почему при использовании автоматического дозатора достигается лучшая воспроизводимость?
13. Какие химические влияния основы (матрицы) в электротермическом атомизаторе приводят к снижению аналитического сигнала? Какие приемы позволяют устранить или уменьшить депрессирующее влияние матрицы?
14. Какие вещества могут быть использованы в качестве химических модификаторов?

15. Какой корректор неселективного поглощения – дейтериевый или зеемановский – предпочтительнее при определении следов As, Se, P в хлориде железа?
16. Почему атомизация пробы с платформы способствует снижению неселективного поглощения?
17. В чем заключается концепция температурно-стабилизированной печи с платформой?
18. Предложите программу нагрева электротермического атомизатора при определении кадмия а) в дождевой воде; б) в морской воде.

Раздел 6. Применение атомно-абсорбционной спектрометрии в аналитической химии различных объектов

6.1. Пищевые продукты

В соответствии с международными требованиями, предъявляемыми Объединенной Комиссией ФАО/ВОЗ Кодекс Алиментариус, наиболее важными в гигиеническом контроле пищевых продуктов являются восемь микроэлементов – ртуть, кадмий, свинец, мышьяк, цинк, медь, олово и железо. Обобщение многочисленных данных по широкому кругу отдельных видов продукции позволило составить табл. 6.1.

Таблица 6.1 – Среднее содержание (верхняя ячейка строки) и диапазон содержаний (нижняя ячейка строки) наиболее часто определяемых токсичных элементов в пищевых продуктах, (мг/кг)

Пищевые продукты и сырье	Медь	Цинк	Железо	Олово	Свинец	Кадмий	Мышьяк	Ртуть
Хлебобулочные и кондитерские								
Зерновые	5,0	23	40	0,2	0,2	0,03	0,03	0,02
	3-20	11-40	20-110	0,02-0,40	0,1-0,6	0,01-0,04	0,004-0,08	0,008-0,07
Зернобобовые	6,0	28	80	0,15	0,2	0,03	0,02	0,015
	4-9	20-40	25-250	0,03-0,22	-	-	-	-
Крупы	4,9	22	31	0,1	0,17	0,018	0,03	0,015
	2-12	10-35	15-70	0,01-0,13	0,1-0,3	0,002-0,04	0,006-0,19	0,004-0,06
Мука, макаронные изделия	3,4	20	41	0,1	0,1	0,018	0,03	0,015
	0,3-7	5-30	20-80	0,03-0,22	0,02-0,3	0,003-0,05	0,06-0,4	-
Хлеб	2,6	10	23		0,12	0,023	0,02	0,005
	1-6	5-20	10-55		0,01-0,4	0,003-0,2	-	-
Бараночные и сухарные изделия	2,4	7	25		0,10	0,026	0,05	0,01
	0,1-3	3-10	8-80		0,01-0,15	0,01-0,07	-	-
Отруби пшеничные	7,9	100	60		0,40	0,07	0,10	0,025
	2-27	60-150	10-150		0,02-1,5	0,02-0,23	-	-
Соль поваренная	2,7	6	38		1,0	0,05	0,05	0,005
	-	-	1-200		-	-	-	-
Сахар (песок)	0,4	0,9	0,8		0,17	0,004	0,1	0,005
	0,1-0,9	0,2-2,0	0,2-4,0		1,01-0,5	0,001-0,016	-	0,004-0,006
Желатин	15	5,0	30		0,6	0,01	0,05	0,005
	0,4-30	0,8-26	5-50		0,05-7,1	0,001-0,06	-	0,003-0,01
Орехи (ядро)	13,8	21	33		0,12	0,03	0,1	0,02
	5-18	6-45	19-57		0,01-0,34	0,005-0,18	-	0,007-0,05

Пищевые продукты и сырье								
Карамель	1,6	2,5	2,7		0,18	0,03	0,2	0,005
	0,4-5	0,7-9	1-8		0,01-0,45	-	-	-
Конфеты	5,6	7,8	39		0,10	0,045	0,2	0,005
	2-12	2-30	-		0,01-0,6	0,008-0,11	-	0,005-0,01
Шоколад и какао-порошок	33	60	100		0,08	0,1	0,067	0,08
	2-94	3-85	20-600		0,01-0,65	0,02-0,45	0,03-0,16	0,016-0,35
Мучные кондитерские изделия	2,6	6,8	9,7		0,12	0,03	0,03	0,015
	1-3,5	2,6-8,0	4-26		0,01-0,3	0,01-0,08	0,01-0,04	0,004-0,03
Молочные								
Молоко, кисломолочные изделия	0,1	4,5	0,7	0,03	0,05	0,02	0,03	0,003
	0,04-0,6	0,3-6,5	0,2-2	-	0,01-0,2	0,01-0,04	-	0,001-0,005
Сухое и сгущенное молоко	0,12	5	1	28	0,05	0,025	0,03	0,003
	0,05-0,8	0,3-6,0	0,7-3,0	20-40	0,01-0,3	0,01-0,05	-	0,001-0,006
Сыры, творог	0,8	44	10		0,2	0,1	0,1	0,01
	0,1-2,5	36-50	0,6-16		0,05-0,4	0,01-0,2	-	0,004-0,02
Масло сливочное	0,04	0,3	2,0		0,03	0,01	0,02	0,02
	0,02-0,2	0,01-2,5	0,4-0,8		0,01-0,08	0,001-0,05	0,002-0,05	0,01-0,05
Растительные продукты								
Масло растительное	0,28	0,36	1,0		0,027	0,025	0,036	0,025
	0,01-2,0	0,06-2,0	0,09-3		0,002-0,4	0,001-0,1	0,005-0,1	0,005-0,06
Маргарин и кулинарные жиры	0,88	2,0	2,2		0,05	0,03	0,045	0,040
	0,05-5	0,05-10	0,05-10		-	0,01-0,1	0,01-0,1	-
Овощи, фрукты, ягоды свежие и свежемороженые	0,95	1,5	4,5	0,1	0,2	0,02	0,05	0,010
	0,2-4	0,2-10	0,8-24	0,05-0,2	0,03-0,7	0,007-0,07	0,002-0,16	0,003-0,03
Грибы свежие, консервированные и сухие	2,9	2,9	31		0,3	0,05	0,3	0,03
	-	2,5-4,0	10-70		-	-	-	-
Консервы овощные, ягодные, фруктовые в стеклотаре	1,0	2,0	5,5	0,15	0,2	0,02	0,05	0,010
	0,1-10	0,2-12	-	0,05-0,3	0,03-0,7	0,009-0,06	0,008-0,3	0,002-0,06
То же в сборной жестяной таре	1,45	2,5	12	23	0,5	0,03	0,05	0,010
	0,1-15	0,4-15	-	2-290	0,04-3,0	0,01-0,2	0,007-0,4	0,004-0,03
Мясные продукты								
Мясо и птица	2,0	25	25	0,5	0,2	0,02	0,05	0,012
свежие и замороженные	0,2-4	4-80	4-60	0,1-0,8	0,003-0,4	0,001-0,1	0,001-0,01	0,001-0,08
Колбасные и копченые изделия из мяса и птицы	1,5	25	28	0,5	0,2	0,02	0,05	0,01
	0,5-5,0	-	16-50	-	-	-	-	-

Консервы из мяса и птицы в сборной жестяной таре	1,5	28	33	26	0,3	0,04	0,05	0,010
	0,2-3,0	5-70	6-88	5-120	0,01-3,0	0,005-0,08	-	0,001-0,1
Субпродукты (печень) мясные и птичьи свежие	40	50	94		0,2	0,1	0,2	0,018
	5,0-60	10-80	20-400		0,09-0,6	0,01-0,3	0,01-0,8	0,0015-0,2
Яйца и яичный порошок	0,8	11	25		0,08	0,005	0,05	0,009
	0,3-2,5	5-50	10-100		0,02-0,25	0,001-0,007	-	0,005-0,02
Рыбные продукты								
Рыба свежая и мороженая	1,5	10	12	2	0,50	0,1	0,8	0,25
	0,3-4,0	4-100	3-30	0,3-10	0,03-3,5	0,01-0,8	0,05-8,0	0,017-1,5
Консервы рыбные в металлической таре	1,5	15	20	35	0,7	0,12	0,8	0,25
	0,1-200	-	9-100	2-200	0,04-5,0	0,01-0,9	0,01-8,0	0,02-1,5
Моллюски и ракообразные	8,0	80	18	1,2	3,0	0,61	2,0	0,2
	0,1-200	3-150	4-180	0,8-2	0,2-15	0,01-25	0,4-45	0,01-2,5
Напитки								
Минеральные воды	0,05	2,0	3,5		0,05	0,005	0,01	0,001
	-	-	2-40		-	-	-	-
Пиво, вино и другие спиртные напитки	0,6	0,3	0,8	0,2	0,05	0,01	0,04	0,001
	0,1-5,0	0,03-4	0,1-7	-	0,01-0,2	-	0-0,1	-

Вместе с тем, постепенно накапливаются результаты исследования содержания и других микроэлементов в пищевых продуктах. Однако при этом исследовались далеко не все продукты. Тем не менее, обобщенные литературные данные по группам продуктов (табл. 6.2) могут представлять интерес при определении возможностей атомно-абсорбционного метода для контроля качества этой продукции.

Таблица 6.2 – Среднее содержание некоторых элементов в основных группах продуктов, в мг/кг (* для морской рыбы)

Элемент	Рыба	Мясо	Молоко	Зерновые продукты	Картофель	Овощи	Фрукты и ягоды
Sb	0,04	0,01	0,001	0,006	0,006	0,006	0,003
Ni	0,06	0,1	0,02	0,2	0,05	0,05	0,05
Se	0,06	0,05	0,04	0,2	0,1	0,1	0,05
Cr	0,15	0,09	0,02	0,05	0,05	0,04	0,03
Al	2,5	1,0	0,3	12	8,6	5,0	4,0
F	7,0*	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2	0,1
I	0,7*	0,1	0,14	0,15	0,05	0,03	0,05
Br	1,2	0,4	0,15	0,6	0,4	0,4	0,35
B	0,4	0,35	0,18	1,5	1,15	2,0	1,5
Mn	0,9	0,35	0,6	40,0	1,7	2,0	0,8
Mo	0,35	0,1	0,05	0,2	0,08	0,1	0,05
Co	0,1	0,07	0,009	0,04	0,05	0,04	0,01
V	0,5	0,1	0,01	0,15	0,1	0,1	0,05
Si	2,8	5,0	2,0	15,0	80,0	80,0	50,0
Sr	0,5	0,2	0,05	0,5	0,4	0,4	0,3

При использовании атомно-абсорбционного метода в санитарно-гигиеническом контроле пищевых продуктов главным критерием, наряду со средним содержанием элементов, является возможность надежно определить соответствие этих продуктов установленной норме – предельно допустимому содержанию примесей. Вопрос о возможности использования атомно-абсорбционного метода решается сравнением предела обнаружения метода, выраженного в мг/кг, и величины ПДК. Причем при расчете предела обнаружения учитывают, что определение токсичных элементов в пищевых продуктах жестко ограничено величинами навески продукта. По условиям озоления она не может превышать для твердых продуктов 50г, для жидких – 100 г. Следует также учитывать, что надежное определение возможно лишь в случае, когда предел обнаружения ниже определяемого содержания по крайней мере на порядок. В табл. 6.3 приведены величины предельно допустимых концентраций основных элементов.

Таблица 6.3 – Предельно допустимые содержания тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах (мг/кг)

Пищевые продукты и	Pb	Cd	As	Hg	Cu	Zn	Fe	Sn
Хлебобулочные и кондитерские изделия								
Зерновые	0,5 (0,3)	0,1 (0,003)	0,2	0,03	10,0	50,0		
Зернобобовые	0,5(0,3)	0,1 (0,003)	0,3	0,02	10,0	50,0		
Крупы	0,5(0,3)	0,1 (0,003)	0,2	0,03	10,0	50,0		
Мука, кондитерские изделия	0,5(0,3)	0,1(0,003)	0,2	0,02	10,0	50,0		
Хлеб	0,3	0,05	0,1	0,01	5,0	25,0		
Бараночные изделия	0,5	0,1	0,2	0,02	10,0	30,0		
Отруби пшеничные	1,0	0,1	0,2	0,03	20,0	130,0		
Соль поваренная	2,0	0,1	1,0	0,01	3,0	10,0		
Крахмал	0,5	0,1	0,1	0,02	10,0	30,0		
Сахар (песок)	1,0	0,05	0,5	0,01	1,0	3,0		
Пектин	1,0	0,1	0,5	0,1	10,0	30,0		
Желатин	2,0	0,03	1,0	0,05	15,0	100,0		
Орехи (ядро)	0,5	0,1	0,3	0,03	20,0	50,0		
Конфеты	1,0	0,1	0,5	0,01	15,0	30,0		
Какао-порошок и шоколад	1,0	0,5	1,0	0,1	50,0	70,0		
Печенье	0,5	0,1	0,3	0,02	10,0	30,0		
Семена подсолнечника, халва	1,0							
Молочные изделия								
Молоко, кисломолочные изделия	0,1 (0,05)	0,03(0,02)	0,05	0,005	1,0	5,0		
Молоко сгущенное консервированное	0,3	0,1	0,15	0,015	3,0	15,0		200
Молоко сухое	0,1(0,05)	0,03	0,05	0,005	1,0	5,0		

Сыры, творог	0,3	0,2	0,2	0,02	4,0	50,0		
Масло сливочное	0,1	0,03	0,1	0,03	0,5	5,0	5,0	
Казеин	0,3	0,2			4,0	50,0		
Растительные продукты								
Масло растительное	0,1	0,05	0,1	0,03	0,5	5,0	5,0	
Маргарины и жиры	0,1	0,05	0,1	0,05	1,0	10,0	5,0	
Овощи свежие и свежемороженые	0,5	0,03	0,2	0,02	5,0	10,0		
Фрукты, ягоды свежие и свежемороженые	0,4	0,03	0,2	0,02	5,0	10,0		
Грибы свежие, консервированные и сухие	0,5	0,1	0,5	0,05	10,0	20,0		
Чай	10,0	1,0	1,0	0,1	100,0			
Консервы овощные в стеклянной, Al и жестяной таре	0,5	0,03	0,2	0,02	5,0	10,0		
Консервы овощные в сборной жестяной таре	1,0	0,05	0,2	0,02	5,0	10,0		200
Консервы фруктовые и ягодные и соки в стеклянной, Al и цельнотянутой жестяной таре	0,4	0,03	0,2	0,02	5,0	10,0		
Консервы фруктовые и ягодные и соки в сборной жестяной таре	1,0	0,05	0,2	0,02	5,0	10,0		200
Овощи сушеные и консервированные	0,5	0,03	0,2	0,02	5,0	10,0		

В скобках указаны ПДК в продовольственном сырье, предназначенном для производства детских и диетических продуктов

Методики атомно-абсорбционного анализа перечисленных в табл.6.1–6.3 элементов, для которых установлены предельно допустимые содержания, входят в состав различных нормативных документов (табл. 6.4).

Из данных табл. 6.4 видно, что атомно-абсорбционный метод используется при определении широкого круга микроэлементов. В ряде случаев атомно-абсорбционный метод является арбитражным (например, при определении Mn, Mo, Fe, Zn, Cu, Sb, As, Cd, Pb, Hg) и имеет преимущества перед другими методами анализа.

Таблица 6.4 – Перечень атомно-абсорбционных методик определения тяжелых металлов в пищевых продуктах

Объект анализа	Определяемые элементы	Нормативный документ
<u>Утвержденные методики</u>		
Сырье и продукты пищевые	Pb, Cd, Cu, Zn, Fe	Межгосударственный стандарт ГОСТ 30178-96. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов

Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки	Hg	ГОСТ 26927-86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути
Поваренная соль	Cu	ГОСТ 26931-86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения меди. Дополнение № 1 от 01.10.1990
	Pb	ГОСТ 26932-86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения свинца. Дополнение № 1 от 01.10.1990
	Zn	ГОСТ 26934-86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения цинка. Дополнение № 1 от 01.10.1990
	Cd	ГОСТ 26933-86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения кадмия. Дополнение № 1 от 01.10.1990
	Hg	ГОСТ 26927-86. Методы определения ртути. Дополнение № 1 от 01.10.1990
Пищевые продукты и пищевое сырье	Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, Ni, Cr	Методические указания ТУ 01-19/47-11. Атомно- абсорбционные методы определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. - Государственный комитет санитарно- эпидемиологического надзора Российской Федерации. – М., 1992
Пищевые продукты	Zn, Cu, Cd, Pb	Методика выполнения измерений массовой доли цинка, меди, кадмия и свинца в пищевых продуктах. – Харьковский центр стандартизации, метрологии и сертификации. – Харьков, 1994
	Hg	Методические указания по обнаружению и определению содержания общей ртути в пищевых продуктах методом беспламенной атомной абсорбции, № 5178-90
Объекты окружающей среды и биологические материалы	Hg	МУК 4.1005 – 4.1.008-94. Определение содержания ртути в объектах окружающей среды и биологических материалах.
<u>Международные стандарты</u>		
Пищевые продукты	Cd	ИСО 6561-83. Плоды, овощи и продукты их переработки. Определение содержания кадмия. Метод непламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.
	Pb	ИСО 6633-84. Фрукты, овощи, плодовоовощные продукты. Определение содержания свинца. Спектрометрический метод атомной абсорбции без пламени.
	Zn	ИСО 6636/2-81. Плоды, овощи и продукты их переработки. Определение цинка. Часть 2. Атомно-абсорбционный спектрометрический

		метод.
	Hg	ИСО 6637-84. Плоды, овощи и продукты их переработки. Определение содержания ртути. Метод непламенной атомной абсорбции.
	Fe	ИСО 9526-90. Фрукты, овощи и продукты их переработки. Определение содержания железа методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.
	Zn	ИСО 6636/2-81. Плоды, овощи и продукты их переработки. Часть 2. Атомно-абсорбционный спектроскопический метод.

Абсолютный предел обнаружения электротермического варианта метода $10^{-12} - 10^{-14}$ г. Установлено, что пламенный атомно-абсорбционный метод позволяет определять следующие содержания элементов (% мас): железа 0,0001, цинка 0,00001, кобальта 0,00005, марганца 0,00002; относительное стандартное отклонение составляет 2-4 %.

Однако атомно-абсорбционный метод, как и атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой, также широко используемый в аналитическом контроле качества пищевых продуктов, требует предварительного разложения исследуемой пробы. Стадия пробоподготовки является очень важной в процессе анализа и нередко вносит основную погрешность в его результат. Остановимся на особенностях и приемах разложения пищевых продуктов при определении содержания в них токсичных элементов.

Разложение в открытых системах. Разложение пищевых продуктов и пищевого сырья для определения содержания токсичных элементов приводят либо «мокрым» способом кипячением с кислотами, либо «сухим» способом при нагреве в муфельной электропечи. Процедура разложения регламентируется стандартами:

- 1) ГОСТ 26929-86. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов;
- 2) Межгосударственный стандарт ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов.

В связи с тем, что матрица пищевых продуктов обычно содержит большую органическую составляющую, проводят минерализацию пробы, т.е. полное окисление и удаление органической части. Обычно используют сухую или мокрую минерализацию.

Сухую минерализацию проводят прокаливанием пробы на воздухе. При содержании в продукте до 20 % влаги чашку с навеской помещают на электроплитку и проводят осторожное обугливание. После обугливания чашку помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 250 °С.

При содержании влаги в продукте от 20 до 80 % чашку с навеской помещают на кипящую водяную баню или в сушильный шкаф (доводя его

температуру до 150 °С), или на электрическую плитку и удаляют влагу. Затем осторожно обугливают содержимое чаши на газовой горелке или электрической плитке. Чашу помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 250°С, а продукцию, содержащую более 20 % сахаров, помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 150 °С.

При содержании в продукте влаги более 80 % навеску в чаше обрабатывают следующим образом:

- винодельческие продукты упаривают досуха на водяной бане и помещают в электропечь;

- пиво, минеральную воду, безалкогольные напитки и плодоовощные соки и напитки на электроплитке упаривают досуха и проводят обугливание, затем помещают в электропечь, отрегулированную на температуру около 250 °С.

Для интенсификации процесса обугливания рекомендуется:

- а) одновременно обогревать чашку с навеской продукта инфракрасной лампой;

- б) в чашку с навеской добавлять этиловый спирт из расчета 5 мл на 1 г сухого вещества, закрыть часовым стеклом и выдержать 24-48 часов, затем проводить обугливание;

- в) для проб продуктов, содержащих более 20% сахаров (варенье, джем и др.), а также темноокрашенных соков и компотов добавить к навеске раствор серной кислоты (1:9) из расчета 5 мл на 1 г сухого вещества, закрыть часовым стеклом и выдержать 48 часов, затем проводить обугливание;

- г) для проб продуктов, содержащих 20-60 % жира (сыр, масличные семена, белковые продукты), в навеску добавить раствор азотной кислоты(1:1) из расчета 1-15 мл на каждые 10 г навески, выдержать 15 мин, затем проводить обугливание.

Чтобы окисление органического вещества протекало спокойно, без разбрызгивания, тигель или чашку с навеской пробы помещают в холодную муфельную печь и медленно нагревают до нужной температуры (обычно со скоростью не более 100 °С в час). При определении свинца, кадмия, цинка, меди рабочая температура озоления не должна превышать 450 °С во избежание потерь определяемого элемента. Иногда добавляют вещества, способствующие более эффективному и быстрому окислению и предотвращающие улетучивание некоторых компонентов золы. Так, методика разложения пищевых продуктов для последующего определения мышьяка предусматривает проведение сухой минерализации навески в присутствии оксида или нитрата магния. Однако добавление большого количества солей при сухой минерализации нежелательно вследствие получения в этом случае минерализата с большим содержанием солей, что может мешать последующему атомно-абсорбционному определению примесей токсичных металлов. Кроме того, возрастает результат холостого опыта из-за использования большого количества реагентов.

Ниже приведены некоторые сведения о поведении элементов при сухом озолении органических материалов.

Алюминий теряется при сухом озолении за счет взаимодействия оксида алюминия с кварцем или глазурью фарфоровой посуды при температуре выше 500 °С. Для предотвращения этих потерь рекомендуют добавлять азотную кислоту или нитраты.

Барий определяют в органических материалах после их озоления при температуре 600-800 °С без добавок.

Бериллий. При озолении органических материалов, содержащих фосфаты, последние переходят в $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и могут мешать выделению и определению бериллия в растворе зольного осадка.

Ванадий. Биологические материалы, каменный уголь, графит, нефть и продукты переработки озоляют при медленном нагревании без добавок или с введением окислителей. Данные о потерях ванадия и необходимости добавок противоречивы.

Висмут. Озоление проводят при температуре не выше 550 °С и добавлении азотной кислоты. Наблюдаются некоторые его потери.

Германий теряется при сухом озолении органических веществ, если температура выше 600 °С. Скорость нагревания не должна превышать 4 °С в минуту. Чтобы уменьшить потери германия в виде тетрахлорида, рекомендуют добавлять вещества основного характера, например, гидроксид натрия, карбонат натрия, оксид магния.

Железо. Озоление образцов, содержащих железо, проводят при температуре 500-600 °С, иногда при более высоких – до 800 °С. Окислители, как правило, не добавляют, хотя азотная кислота и нитраты ускоряют окисление. При озолении образцов, содержащих хлориды, теряется некоторое количество железа. До сих пор нет единого мнения: можно ли озолять растительные материалы в фарфоровых тиглях.

Кадмий. Обнаружены потери кадмия при температуре озоления выше 400 °С, т.к. хлорид кадмия летуч. Поэтому сухое озоление проб, содержащих кадмий, проводят с добавками азотной кислоты, нитрата магния, серной кислоты, карбоната натрия. Благодаря добавкам потери кадмия уменьшаются.

Калий теряется, если озоление проводят при температуре выше 400 °С. Потери калия в фарфоровых тиглях больше, чем при озолении в кварцевых или платиновых тиглях.

Кальций. Озоление органических материалов, содержащих кальций, проводят в фарфоровых тиглях без введения добавок; температуру можно повышать до 700 °С.

Кобальт. Замечены потери кобальта при озолении органических веществ вследствие взаимодействия его с материалом тигля. Используют кварцевые, платиновые и фарфоровые тигли. Чтобы предотвратить потери кобальта, увеличивают объем золы введением добавок.

Кремний. Потери при озолении не обнаружены. Биологические материалы медленно нагревают до 850 °С в платиновой чашке без добавок или в присутствии сульфата магния.

Литий теряется при нагревании выше 550 °С в виде хлорида.

Магний. Не обнаружено потерь магния в виде летучих соединений. Температура озоления может быть выше 650 °С. Добавки не применяют, хотя в присутствии азотной кислоты окисление ускоряется.

Марганец. Рекомендуемые температуры озоления проб, содержащих марганец, от 500 до 850 °С. В некоторых биологических материалах марганец присутствует в виде летучих соединений, поэтому могут быть его потери при нагревании до высоких температур. Скорость озоления увеличивается с добавлением азотной кислоты или нитрата магния. Применяют кварцевые, фарфоровые, платиновые тигли.

Медь теряется при озолении в платиновых тиглях вследствие взаимодействия с платиной. Зольный остаток может быть загрязнен медью из глазури фарфоровых тиглей, поэтому озоление лучше всего проводить в кварцевых тиглях. Температуры озоления рекомендуются 400-500 °С. Чтобы уменьшить потери меди при сухом озолении рекомендуют добавлять серную кислоту.

Молибден может теряться при сухом озолении за счет сублимации MoO_3 . Поэтому озоление проб, содержащих молибден, проводят с добавками сульфата магния или азотной кислоты.

Натрий улетучивается в виде хлорида при нагревании до 550-650 °С. Озоление проводят в платиновых тиглях с добавлением серной кислоты.

Никель. Замечены небольшие потери никеля при температуре 500 °С. Озоление проводят без введения добавок.

Олово. При сухом озолении олово улетучивается в виде SnCl_4 .

Свинец теряется при сухом озолении в заметном количестве, если в пробах присутствуют хлориды. Озоление веществ, содержащих свинец, проводится при температурах 500-600 °С. Применяют добавки: азотную кислоту, нитрат магния, карбонат натрия, серную кислоту.

Стронций при нагревании не улетучивается, поэтому в некоторых случаях пробы нагревают до 900-1000 °С.

Сурьма. Чтобы исключить потери сурьмы при озолении, рекомендуют добавлять к пробам оксид магния и небольшое количество нитрата магния.

Титан не теряется при озолении даже при температуре 850 °С.

Хром. Озоление проб, содержащих хром, проводят при температуре 600-700 °С. Добавки, как правило, не используют.

Цезий теряется при озолении в виде хлорида и нитрата, если проба нагревается длительное время при температуре выше 500 °С.

Цинк теряется при сухом озолении в виде летучего хлорида цинка. Потери уменьшаются с добавлением к пробе серной кислоты и нитрата магния, карбоната кальция и др. Температуру озоления устанавливают в

зависимости от вида озоляемого вещества и применяемой добавки: 500-550 °С в присутствии карбоната кальция и 850 °С – в присутствии смеси серной кислоты и нитрата магния. Необходимо учитывать, что в результате взаимодействия цинка с глазурью фарфоровых тиглей возможны потери цинка или загрязнение пробы остатками от предыдущих проб.

Как видно из приведенных выше данных, большое значение при проведении сухой минерализации имеет материал используемой лабораторной посуды: лучше всего использовать для этих целей кварцевые или стеклоуглеродные чашки и тигли. Кроме того, важно придерживаться рекомендуемой скорости повышения температуры в начале озоления и строго контролировать максимальную температуру обжига. Параллельно проводят минерализацию добавляемых к навеске реактивов для контроля их чистоты.

Использование способа сухой минерализации при разложении пищевых продуктов, сырья, кормов и других образцов с высоким содержанием органических веществ имеет следующие недостатки:

- большая продолжительность стадии разложения (при навесках 10-20 г продолжительность составляет 6-14 часов). Минерализацию считают законченной, когда зола станет белой или слегка окрашенной, без присутствия обугленных частиц. При наличии последних повторяют обработку золы раствором азотной кислоты, выпаривание и повторное прокаливание при температуре до 300 °С. Этот цикл приходится повторять несколько раз;

- возможные потери определяемых элементов вследствие летучести некоторых соединений;

- большие затраты электроэнергии (мощность муфельных печей обычно составляет 3-8 кВт).

Особенно большое значение уделяется процессу деструкции пищевых продуктов при определении в них соединений ртути в связи с их высокой летучестью. В этом случае стандарты рекомендуют проводить деструкцию «закрытым» и «открытым» способами.

Деструкция «закрытым» способом (для анализа творога и творожных изделий, сливочного масла, сычужных и плавленых сыров, маргарина, растительных масел, жировых продуктов) проводится в специальном аппарате, который состоит из двугорлой круглодонной колбы, холодильника и капельной воронки, соединенных посредством шлифов (рис. 6.1).

В реакционную колбу аппарата для деструкции помещают исследуемую пробу, добавляют раствор персульфата калия, раствор азотной кислоты, соединяют с обратным холодильником и по каплям через капельную воронку прибавляют концентрированную серную кислоту. Колбу выдерживают при комнатной температуре, а затем помещают на водяную баню.

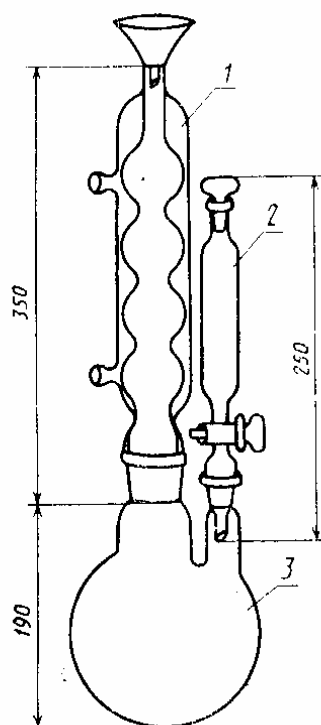


Рисунок 6.1 – Аппарат для деструкции: 1 – холодильник; 2 – капельная воронка; 3 – реакционная колба

Время нахождения колбы на бани зависит от вида продукции. Деструкцию проводят до полного просветления придонного слоя. По окончании деструкции аппарат снимают с бани и охлаждают в течение 15 минут. Колбу отсоединяют от холодильника, содержимое фильтруют в коническую колбу. Реакционную колбу и фильтр несколько раз промывают кипящей водой.

Деструкцию «открытым» способом (для всех видов продуктов) проводят в термостойкой конической колбе вместимостью 750 мл. Пробу равномерно распределяют по дну колбы, добавляют определенные количества персульфата калия, этанол, порциями HNO_3 (небольшими порциями), закрывают колбу воронкой диаметром 25 мм, содержимое перемешивают и выдерживают при комнатной температуре в зависимости от вида продукции от 20 до 30 мин или оставляют на ночь (зерно, кондитерские изделия). Серную кислоту наливают в стакан вместимостью 50 мл и осторожно по каплям вводят в колбу с пробой через воронку. Скорость внесения серной кислоты должна быть такой, чтобы постоянно проходила реакция разложения азотной кислоты. По окончании внесения серной кислоты колбу оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре до прекращения выделения бурых паров оксидов азота. Затем колбу помещают на водяную баню. В первые 15 мин нахождения колбы на водяной бане возможно бурное разложение азотной кислоты с большим выделением оксидов азота. При бурном течении реакции в колбу добавляют порциями кипящую воду или снимают на 3-5 мин с бани.

Деструкцию проводят до полного просветления придонного слоя жидкости в колбе, но в течение не менее 45 мин. Колбу снимают с бани, и горячий деструктат фильтруют в мерный цилиндр, обмывая колбу из-под деструктата и фильтр горячей водой и собирая промывные воды в тот же цилиндр. Жидкость охлаждают, доводят до определенного объема и выливают в склянку для определения ртути. Добавляют в склянку при помешивании раствор перманганата калия в количестве, обеспечивающем полное окисление ртути в исследуемом образце. Избыток KMnO_4 восстанавливают гидрохлоридом гидроксилamina. Затем приливают в склянку раствор хлорида олова(II), сразу же вводят барбатор (аэратор) и проводят определение ртути методом «холодного пара».

Способ мокрой минерализации. Этот способ основан на полном разрушении органических веществ при нагревании навески пробы с окислительными смесями кислот. Используют для этих целей концентрированные серную и азотную кислоты с добавлением соляной, хлорной кислоты или пероксида водорода. Иногда навеску нагревают только с пероксидом водорода. Способ мокрой минерализации может использоваться при разложении всех видов пищевых продуктов и сырья, кроме масел и жиров.

Разложение проводят в стеклянной или кварцевой посуде (колбы Кьельдаля), для нагревания применяют электроплитки или песчаные бани. Навески жидких или продуктов в виде пюре переносят в колбу Кьельдаля или в плоскодонную колбу, обмывая стенки стакана дистиллированной водой. Навески твердых и пастообразных продуктов помещают на обеззоленный фильтр, заворачивают в него и с помощью стеклянной палочки переводят в сосуд для минерализации. Из проб пива, минеральной воды, безалкогольного напитка, предварительно освобожденных от углекислого газа, пипеткой отбирают необходимую аликвоту, переносят в колбу Кьельдаля и упаривают на электроплитке до 10-15 мл. Навески сухих продуктов (желатин, сухие яичные продукты) помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 15 мл воды, перемешивают.

В колбу с пробой продукта порциями добавляют смеси кислот, добавляют 2-3 стеклянных шарика для равномерности кипения и упаривают содержимое колбы до объема 3-5 мл. Эту процедуру повторяют 2-4 раза. Используют азотную, серную, хлорную кислоты. Не допускается изменять последовательность внесения кислот: хлорная кислота всегда добавляется последней. Параллельно проводят минерализацию добавляемых реактивов для контроля их чистоты. Полученный минерализат после охлаждения количественно переносят водой в мерную колбу, доводят до метки водой и перемешивают, после чего выполняют анализ.

Растительное и сливочное масло, маргарин, пищевые жиры и сыры перед атомно-абсорбционным определением в них токсичных элементов обрабатывают по способу кислотной экстракции (неполная минерализация). В термостойкую колбу с навеской продукта добавляют раствор соляной

кислоты (1:1), вносят 2-3 стеклянных шарика для равномерности кипения, вставляют холодильник и кипятят 1,5 часа. Затем содержимое колбы медленно охлаждают до комнатной температуры, не вынимая холодильник. Колбу с экстракционной смесью помещают в холодную водяную баню для затвердевания жира. Затвердевший жир прокалывают стеклянной палочкой, водный слой фильтруют через фильтр, смоченный раствором кислоты, используемой для экстракции, в мерную колбу. Оставшийся в колбе жир расплавляют на водяной бане и вновь повторяют кислотную экстракцию.

Способ мокрой минерализации имеет следующие недостатки:

- большая длительность операций (при навесках 10-20 г – 6-20 часов);
- большой расход кислот;
- высокое значение результата холостого опыта;
- возможная потеря определяемого элемента в виде легколетучих соединений.

Интенсификация пробоподготовки. Радикально уменьшить длительность анализа пищевых продуктов можно, применяя интенсификацию пробоподготовки. Одним из эффективных приемов достижения этого является ультразвук. Ультразвук – это акустические волны, частота которых превышает $(1-2) \cdot 10^4$ Гц (10-20 кГц). Хотя ультразвук не отличается по своей природе от упругих волн слышимого диапазона и его распространение подчиняется общим законам распространения звуковых волн, он обладает специфическими особенностями. В плане интенсификации пробоподготовки следует прежде всего отметить высокую интенсивность ультразвука, а также возникновение нелинейных эффектов – прежде всего акустических течений и кавитации. Акустические течения – это регулярное смещение среды вихревого характера, заключающееся в том, что переносимое звуковой волной количество движения, связанное с колебаниями частиц среды, при поглощении волны передается среде, вызывая ее равномерное движение. Акустические течения способствуют интенсификации массообменных процессов, являясь важнейшим фактором интенсификации процессов концентрирования соосаждением и экстракцией при воздействии на систему ультразвуковых колебаний. Кавитация – это образование в жидкости пульсирующих пузырьков, заполненных паром, газами и их смесью. При схлопывании кавитационного пузырька развивается давление $3 \cdot 10^7$ Па и температура 2700°C . При этом вещества, содержащиеся в кавитационном пузырьке и прилегающей к нему области, распадаются на атомы, образуется множество радикалов, появляется свечение жидкости – сонолюминесценция. Присутствующие в жидкости вещества реагируют с радикалами, с возбужденными молекулами газа и воды, со вновь образованными химическими соединениями. При анализе водорастворимых продуктов (поваренная соль, некоторые сухие напитки, сахар, лимонная кислота и др.) ультразвук применяют для интенсификации процесса

растворения проб, для разрушения органических соединений, дегазации анализируемых растворов, для интенсификации процессов концентрирования, а также для перевода определяемых элементов в форму, удобную для последующего концентрирования и определения.

При анализе пива, вин, некоторых напитков и коньяка возможно прямое атомно-абсорбционное определение Cu, Zn и Fe после проведения дегазации раствора интенсивным перемешиванием в течение 20 минут или воздействием ультразвука в течение 20-30 с. При этом время удаления этанола из анализируемых проб сокращается в 20 раз.

Сахар – один из наиболее сложных объектов для минерализации. Сухая минерализация занимает 40 ч и более. Из растворов сахара экстрагируются Pb, Cu и Cd в виде диэтилдитиокарбаматов в метилизобутилкетон. Однако, экстракция возможна лишь при содержании сахара не более 15г/л, при этом степень извлечения не превышает 90 %. Предварительная обработка анализируемых растворов ультразвуком обеспечивает увеличение степени извлечения Pb, Cu и Cd до 98-99 % при экстракции из растворов с содержанием сахара до 75 г/л. Ультразвук, наряду с ультрафиолетовым облучением, окислением, озонированием, способствует разрушению органических соединений при определении Pb, Cu, Cd, Zn, В, Hg в рассолах и растворах поваренной соли. Воздействие ультразвука на растворы поваренной соли позволило увеличить степень соосаждения Pb, Cu, Cd и Zn с 90 до 99 %, а гомогенизация экстрактов ультразвуком при анализе поваренной соли на содержание Pb, Cu, Cd и Hg улучшает метрологические характеристики результатов анализа и повышает его экспрессность.

При анализе продуктов, нерастворимых в воде (хлебобулочные изделия, мясо, натуральный кофе и др.), ультразвук используют для интенсификации процессов минерализации. Применение ультразвука позволяет в 20-30 раз повысить скорость мокрой минерализации мясных, хлебных и молочных продуктов, комбикормов, кукурузы, мясокостной муки, пшеничных отрубей - в 4-6 раз. Воздействие ультразвука частотой 18-44 кГц и интенсивностью более 8 Вт/см² в течение не менее 3 мин повышает экспрессность минерализации молокопродуктов в 20-30 раз. Применение ультразвука позволило увеличить степень и экспрессность извлечения микроэлементов из образца в раствор при анализе почв и растений по сравнению с сухим и мокрым озолением в 15-20 раз. Ультразвуковая интенсификация кислотной минерализации жиров и масел, хлебопродуктов в 20-40 раз сокращает время минерализации, степень извлечения Pb, Cu, Cd повышается с 90 до 98-99 %. Ультразвук использован также и для интенсификации стадии минерализации при определении мышьяка в различных пищевых продуктах. Применение ультразвука в сотни раз ускоряет стадию минерализации, сокращает общую продолжительность анализа в 15 раз и в 2 раза – расход вводимых окислителей.

Разложение в закрытых системах. Чтобы устранить указанные выше недостатки, связанные с использованием для разложения открытых систем, разработаны и предложены альтернативные способы пробоподготовки с использованием закрытых реакционных сосудов – автоклавов, ампул, бомб. В последние годы предпочтение все чаще отдается методам автоклавной пробоподготовки в микроволновых печах.

Достоинства метода разложения в автоклаве:

- быстрое вскрытие (время разложения навески пищевых продуктов составляет 3-4 часа плюс охлаждение автоклава 1 час);
- высокая эффективность деструкции при повышенном давлении;
- практически полное исключение потерь летучих элементов;
- небольшие количества минеральных кислот, необходимых для разложения и, следовательно, уменьшения результата холостого опыта;
- экономичность по сравнению с сухой минерализацией с использованием муфельных печей.

Ограничение использования автоклавов обычно связано с возможностью разложения сравнительно небольших навесок (1-4 г), что требует использования чувствительных методов при определении низких концентраций элементов. Автоклав представляет собой герметизируемую в металлическом кожухе фторопластовую реакционную камеру, в которой исследуемые вещества подвергаются обработке реактивами под воздействием температуры и давления (температура – до 320 °С, рабочее давление – до 130 атм). Реакционная камера состоит из реакционной емкости и крышки реакционной емкости. Материал реакционной камеры (фторопласт) обеспечивает химическую инертность внутреннего объема при работе в агрессивных средах. Реакционная камера помещена в разъемный металлический кожух, состоящий из корпуса с седлом (донышком) и крышки. В крышке смонтирован предохранительный клапан. Давление в реакционной камере создается при нагреве автоклава за счет роста давления паров растворов и выделения газообразных продуктов реакции. Конструкция уплотняющего устройства рассчитана на герметизацию реакционной камеры при рабочем давлении в ней и исключает потерю исходных веществ и продуктов реакции в течение всего рабочего цикла. Предохранительный клапан срабатывает при определенном давлении, превышающем рабочее давление в автоклаве. Это случается, если допущены ошибки в дозировке реагентов, не соблюдаются рекомендации, указанные в конкретной методике анализа. При срабатывании предохранительного клапана происходит разгерметизация реакционной камеры и сброс избыточного давления.

Конструкция реакционной емкости позволяет размещать в ней дополнительные приспособления: вкладыши из кварца или фторопласта для обработки веществ очищенными дистилляцией реактивами и их парами; графитовые электроды с насадками для концентрирования примесей из навесок вещества непосредственно в кратере графитового электрода с

отгонкой макрокомпонента в виде летучего молекулярного соединения. Существуют автоклавы, где одновременно в кварцевых сосудах можно разлагать 21 образец.

Большую популярность за последнее время завоевала микроволновая (в русской терминологии – СВЧ) пробоподготовка, особенно, когда она сочетается с повышенной температурой и давлением. Микроволновое излучение – вид электромагнитного излучения. Это неионизирующее излучение, частоты которого лежат в диапазоне 300-300000 МГц. Наиболее часто используется частота 2450 МГц. Основным фактором воздействия поля при разложении проб минеральными кислотами считают быстрый разогрев смеси за счет активизации вращения диполей растворителя под действием высокочастотного электромагнитного поля, а также за счет ионной проводимости. Вклад каждого из этих механизмов зависит от температуры раствора, его вязкости, содержания солей и ряда других факторов. Считают, что микроволновой подогрев способствует разрушению приповерхностных слоев твердого вещества, обеспечивая существенное увеличение поверхности взаимодействия с кислотами. Кроме того, в растворе активируются процессы диффузии и массопереноса. Существенное влияние на скорость протекания химических реакций могут оказывать также нетепловые эффекты, к которым относят поляризацию и ионизацию молекул, нарушение структуры жидкости, ослабление сольватационных и гидратационных эффектов. Под влиянием микроволнового поля возможно образование в растворах свободных радикалов и акватированных электронов, активизация процессов замещения во внутренней координационной сфере комплексов, гидролиза и комплексообразования. По-видимому, тепловые эффекты оказывают наибольшее влияние на процессы растворения твердых веществ, а нетепловые сказываются в основном на химических превращениях в растворе. Использование СВЧ-излучения в аналитической практике по-настоящему стало возможным в середине 80-х годов с появлением серийной микроволновой установки, снабженной специальной вентиляционной системой для отвода агрессивных паров, коррозионно-стойким покрытием, особым магнетроном, вращающимся столиком, автоклавами и устройством для контроля давления в них. Возможность варьировать программу нагрева, регулируя время и температуру разложения по мощности излучения позволила унифицировать процесс, сделать его строго управляемым и надежным. Сейчас микроволновые печи для разложения выпускает множество фирм; созданы автоклавы-бомбы для специальных целей (давление до 8,4 МПа и температура до 250 °C). Наряду с этим производятся устройства не только для разложения, но и для сушки, гидролиза, стерилизации, обжига и сплавления (муфельные печи). Разработаны и новые (двойные) автоклавы, обеспечивающие большую надежность и возможность использования зондов для контроля давления и температуры.

Следует особо отметить гармоничную сочетаемость микроволновой пробоподготовки с инструментальным определением. Так, подготовленные к анализу растворы могут быть проанализированы атомно-абсорбционным или атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методами в автоматическом режиме с использованием проточно-инжекционной системы. Возможно и непосредственное сочетание разложения в потоке с непрерывной подачей трансформированной пробы в анализатор: разложение суспензий твердых проб, крови и сыворотки и т.д. Весьма интересна роботизированная система дистанционного управления микроволновой печью, которая позволяет определять влагу и готовить к анализу образцы радиоактивных отходов. Очевидной перспективой является и полная автоматизация пробоподготовки: отбор навесок, высушивание, растворение, разбавление, подача растворов в анализатор. Такие системы уже созданы и используются.

Для микроволнового разложения используют те же реактивы (чаще всего кислоты и их смеси), что и при разложении обычным нагревом, например, на электроплитке. Обработку можно проводить как в обычных открытых сосудах из стекла, кварца или фторопласта, так и в закрытых системах – при повышенных температуре и давлении. Это дает возможность нагрева анализируемой смеси выше температуры кипения используемых кислот при нормальном давлении, а поэтому скорость и полнота переведения образца в раствор существенно увеличивается. Именно температура разложения определяет выбор применяемых кислот, повышение ее зачастую дает возможность исключить из процесса высококипящие хлорную (к тому же взрывоопасную), серную и фосфорную кислоты, заменив их более удобными для растворения хлороводородной или азотной кислотами. Большая полнота растворения пробы при повышенной температуре иногда позволяет исключить операцию доплавления. Особенно эффективно разложение в микроволновых системах органических матриц, которое проводят и в закрытых, и в открытых системах. Часто целесообразно использование открытых систем вследствие образования в процессе окисления большого количества газообразных веществ (углекислого газа и воды). В закрытых сосудах из-за этого давление резко возрастает уже на первых минутах, поэтому операцию разложения иногда проводят в две стадии.

Принципиальными преимуществами микроволнового способа пробоподготовки являются:

- быстрота протекания процесса, включая время нагрева и охлаждения сосудов (минуты);
- универсальность, т.е. применимость для различных видов объектов;
- возможность непосредственного контроля параметров происходящих процессов (температура и давление);

- высокая производительность и экономичность;
- отсутствие контакта агрессивных сред с металлическими деталями оборудования;
- использование сосудов различной конструкции (открытых, закрытых, проточных систем).

Обычное микроволновое устройство, используемое для нагрева аналитических образцов, состоит из следующих основных компонентов: микроволнового генератора (магнетрона), волновода, СВЧ-резонатора, смесителя, циркулятора и вращающегося столика. Микроволновое излучение генерируется магнетроном, передается с помощью волновода в СВЧ-резонатор, где смеситель распределяет поступающее излучение между различными направлениями. Для равномерного нагрева реакционные сосуды помещаются на вращающийся столик. Обычно в микроволновой печи можно проводить разложение одновременно в 6-12 сосудах. Контейнеры (автоклавы) должны быть изготовлены из материалов, обеспечивающих малые потери энергии, чтобы микроволновое излучение не поглощалось стенками сосуда, а попадало через них к раствору. С точки зрения «прозрачности» для микроволнового излучения подходящими материалами являются фторопласт и полистирол. Плавный кварц и стекло также подходят для изготовления микроволновых контейнеров. Другие материалы, потенциально пригодные для изготовления сосудов – полисульфоновые и армированные стекловолокном эпоксидные смолы. Фторопласты являются идеальным материалом для изготовления сосудов, используемых почти во всех вариантах кислотного разложения, благодаря устойчивости ко всем кислотам и температуре плавления около 306 °С. Поскольку фторопласт прозрачен для микроволнового излучения, нагревается непосредственно раствор внутри сосуда, а стенки служат изолятором. Однако фторопласт нельзя использовать в случае разложения ортофосфорной или концентрированной серной кислотами, т.к. температура кипения этих кислот превышает температуру плавления фторопласта. Кварц является прекрасным материалом для микроволнового разложения в присутствии как ортофосфорной, так и серной кислот, но не пригоден при использовании фтороводородной кислоты.

При разложении пищевых продуктов в микроволновой печи с использованием автоклавов чаще всего применяют азотную кислоту или смесь ее с пероксидом водорода. Азотная кислота может иметь высокую степень чистоты, что особенно важно для холостого опыта. Из-за сравнительно низкой температуры кипения (120 °С) разложение азотной кислоты в открытых системах занимает много времени, и для полного разложения сложной органической матрицы часто требуются более высокие температуры или добавление других сильных окислителей (H_2O_2 , HClO_4 и др.). Под воздействием микроволнового излучения в закрытом сосуде при давлении около 0,5 МПа азотная кислота может достигать температуры 176 °С, т.е. температура кипения в этих условиях повышается более чем на

50 °С, при этом возрастает окислительный потенциал и реакции протекают быстрее.

Сравнительное изучение двух методов интенсификации процессов мокрой минерализации пищевых продуктов – микроволнового облучения и ультразвука – показало, что для большинства видов пищевых продуктов ультразвук более эффективен. Если применение ультразвука позволяет в 20-30 раз повысить скорость мокрой минерализации мясных, хлебных и молочных продуктов, то микроволновое облучение в открытой системе ускоряет этот процесс всего в 10 раз. Это объясняется более высокими энергетическими возможностями ультразвука по сравнению с микроволновым облучением. Однако микроволновое облучение в автоклавах в закрытой системе имеет преимущество перед использованием ультразвука, состоящее в одновременном воздействии на ход химических реакций трех факторов: температуры, давления и СВЧ облучения. Так, для разложения углеводов в микроволновых печах с автоклавами требуется в 30 раз меньше времени, чем в случае озоления, а ультразвук интенсифицирует процесс только в 20 раз.

Атомно-абсорбционное определение токсичных элементов. Поскольку атомно-абсорбционный метод – относительный, для количественного определения микроэлементов в пищевых продуктах чаще всего используют метод градуировочного графика. Стандартные растворы исследуемых элементов готовят по соответствующим стандартам. Допускается использование готовых коммерческих растворов с гарантированной концентрацией элементов 1000 мкг/мл на азотнокислой или солянокислой основе с массовой долей кислоты не менее 1%. Промежуточные стандартные растворы элементов готовят последовательным разбавлением основных растворов в 10 и 100 раз раствором азотной кислоты с массовой долей 1%. Стандартные растворы сравнения (градуировочные растворы) готовят из промежуточных растворов путем их разбавления тем же раствором кислоты, что и растворы проб. Диапазоны концентраций градуировочных растворов оговаривают в стандартизованной методике анализа. В рабочих диапазонах определяемых содержаний достаточно иметь по 3-4 раствора сравнения. Растворы с концентрациями ионов металлов от 1 до 10 мкг/мл хранят не более месяца, с концентрациями менее 1 мкг/мл готовят ежедневно.

При использовании способа сухого озоления или кислотной экстракции с озолением золу растворяют в тигле при нагревании в азотной кислоте (1:1). Раствор выпаривают до влажных солей и растворяют в 15-20 мл хлороводородной кислоты с массовой долей 1%. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят до метки той же кислотой.

При неполном растворении золы полученный раствор с осадком доводят до объема 30-40 мл хлороводородной кислотой с массовой долей 1 % и подогревают на водяной бане или электроплитке при слабом

нагревании в течение 0,5 ч. Если в этом случае полного растворения не наблюдается, раствор отфильтровывают через промытый растворителем фильтр, осадок промывают и отбрасывают, а фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки той же кислотой.

При использовании способа мокрой минерализации полученный раствор минерализата упаривают до влажных солей и продолжают растворение, как описано выше. Параллельно через все стадии анализа проводят холостой опыт. Если содержание элемента в испытуемом растворе при измерениях оказывается выше верхней границы диапазона рабочих содержаний, то проводится разбавление испытуемого раствора нулевым стандартом.

Многие стандартные методики предусматривают предварительное экстракционное концентрирование соединений определяемого элемента. Концентрирование методом экстракции проводят, если:

- на основании результатов предварительных измерений оказывается, что концентрация анализируемых элементов оказывается меньше, чем нижняя граница рабочего диапазона концентраций;
- необходимо повысить точность анализа;
- при отсутствии коррекции фонового поглощения.

Наиболее распространенные экстракционные системы при атомно-абсорбционном анализе пищевых продуктов, рекомендуемые методиками, включенными в нормативные документы, приведены в табл. 6.5.

Таблица 6.5 – Атомно-абсорбционное определение микроэлементов в пищевых продуктах после экстракционного концентрирования

Элементы	Экстракционный реагент	Растворитель	Способ атомизации	Нормативный документ
Pb, Cd	Диэтилдитиокарбамат натрия $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} - \text{C} = \text{S} \\ \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{SNa} \end{array}$	изопентилацетат или бутилацетат	внесение экстрактов в пламя	ГОСТ 30178-96
Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Fe	—//—	—//—	—//—	ТУ 01-19/471111
Hg	дитизон $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{HN} - \text{HN} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{S} \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} \end{array}$	четыреххлористый углерод	разбавление экстракта этанолом и определение Hg в холодных парах	ГОСТ 26927-86
Cd	диэтилдитиокарбамат натрия	четыреххлористый углерод или бутилацетат	реэкстракция соединений Cd(II) раствором HCl(I:I) и внесение в пламя или непосредственное внесение	ГОСТ 26933-86

			в пламя экстрактов	
Cu	—//—	бутилацетат или метилизобутилкетон	непосредственное внесение экстрактов в пламя	ГОСТ 26934-86
Cu, Pb, Zn, Cd	<p>пирролидиндитиокарбамат аммония</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{N} - \text{C} = \text{S} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{SNH}_4 \end{array} $ <p>или диэтилдитиокарбамат натрия</p>	метилизобутилкетон или бутилацетат	непосредственное внесение экстрактов в пламя	СТ СЭВ 5340-85
Cd, Pb	дитизон	хлороформ	реэкстракция раствором 0,2 М НСl, реэкстракт вносят в пламя	методика Харьковского центра стандартизации, метрологии и сертификации (свидетельство №40/2 от 29.11.1994)

Из данных табл. 6.5 видно, что в стандартных методиках рекомендуется как непосредственное внесение органических экстрактов в пламя, так и реэкстракция – переводение определяемых элементов в водный раствор – и атомно-абсорбционное определение элементов в реэкстракте. Экстракционное концентрирование позволяет снизить предел обнаружения пламенного способа атомизации. При этом в случае распыления в пламя органического экстракта расход горючего газа (ацетилена) уменьшают до исчезновения светящегося конуса, а нулевые показания прибора устанавливают не по дистиллированной воде, а по растворителю – бутилацетату, метилизобутилкетону и т.д.

Особенности измерения низких концентраций элементов требуют тщательного соблюдения следующих требований, способствующих уменьшению дрейфа и «памяти» и увеличению отношения сигнала к шуму:

а) прогрев источника резонансного излучения перед началом измерений до получения стабильной интенсивности излучения (не менее 0,5 ч);

б) юстировка источников резонансного и нерезонансного излучения;

в) прогрев включенной горелки перед началом измерений с одновременной ее промывкой дистиллированной водой в течение 5-10 мин;

г) точная настройка монохроматора на резонансную линию по максимуму излучения при минимальной щели, но проведение измерений при максимальной щели монохроматора;

д) юстировка высоты горелки и соотношения воздух – ацетилен перед каждой серией измерений по максимуму сигнала одного из стандартных растворов сравнения.

Измерение проводят, распыляя в пламя нулевой стандарт и устанавливая по нему нулевые показания прибора. Затем в порядке

возрастания концентрации измеряют сигнал в градуировочных растворах (или экстрактах). Измеряют сигнал небольшого числа (5-10) испытуемых, холостых и градуировочных растворов, промывая после каждого измерения систему распылителя и горелки дистиллированной водой или нулевым стандартом (для экстрактов – растворителем) до возвращения сигнала к показаниям, близким к нулю. Проверяют возможное смещение нулевой линии и продолжают измерение сигнала испытуемых растворов, периодически повторяя контроль дрейфа нуля и чувствительности и заканчивая измерения полной градуировкой. Измерение сигнала каждого раствора проводится не менее двух раз.

Если минерализаты пищевых продуктов анализируются электротермическим атомно-абсорбционным методом, то при выборе программы нагрева электротермического атомизатора учитывают все рекомендации, изложенные в разделе 5.6. Главная задача при этом – максимально отогнать матрицу на стадии пиролиза, не потеряв при этом соединения определяемого элемента. Поэтому анализ пищевых продуктов обязательно требует применения химических модификаторов, позволяющих термостабилизировать соединения аналита. Примеры химических модификаторов, применяемых при анализе пищевых продуктов, приведены в табл. 5.11. В остальном процедура измерения градуировочных, холостых растворов и растворов минерализатов аналогична. В качестве примера в табл. 6.6 приводятся условия электротермического атомно-абсорбционного определения токсикантов в пищевых продуктах, разработанные в лаборатории авторов данного издания.

Таблица 6.6 – Условия электротермического атомно-абсорбционного определения микроэлементов в пищевых продуктах

Определяемый элемент	Объект анализа	Химический модификатор	Программа электротермического атомизатора					
			сушка		пиролиз		атомизация	
			t, °C	время, с	t, °C	время, с	t, °C	время, с
Pb	Зеленый чай, белый хлеб	Fe ЭДТА ⁻	110	30	1020	20	2100	5
Cd	Зеленый чай, белый хлеб	Fe ЭДТА ⁻	110	30	810	30	2100	5
Be	Белый хлеб	Bi ЭДТА ⁻	120	30	1620	30	2300	5
Mo	Мёд, конфитюр	Комплекс Pd(II) с ксиленоловым оранжевым	110	20	1300	15	2400	5
Mn	—//—	—//—	110	15	600	15	2100	5

Cr	–/–	–/–	100	20	700	20	2100	6
Ni	–/–	–/–	110	15	1600	15	2200	5

Расход аргона во внутренней полости графитовой печи варьировали в каждом конкретном случае для достижения линейности градуировочного графика.

При наличии в приборе компьютерной системы расчета концентрации по значению абсорбционности используют рекомендованные в технической инструкции прибора компьютерные программы. При ручной обработке данных строят график зависимости разностного сигнала абсорбционности от концентрации. По графику определяют концентрацию элемента в испытуемых и холостых растворах. Массовую долю элемента в пробе рассчитывают в ppm (мкг/г продукта).

6.2. Горные породы, руды и минералы

Распространенность основных химических элементов в верхней литосфере (земная кора) в кларках выглядит следующим образом: О – 45,6; Si – 27,3; Al – 8,4; Fe – 6,2; Ca – 4,66; Mg – 2,76; Na – 2,3; K – 1,8; Ti – 0,63; H – 0,15; P – 0,11; Mn – 0,106; F – 0,054; C – 0,018; Cl – 0,0126 и т.д. Основной химический состав осадочных пород (глины, глинистые сланцы, пески и песчаники, карбонатные породы) и гранитных пород (граниты, диориты, эффузивы, сланцы, гнейсы, базальты, габбро, амфиболы) представлен в табл. 6.7.

Таблица 6.7 – Основной химический состав горных пород (мас.%) по В.И. Вернадскому

Компонент	Порода	
	осадочная	гранитная
SiO ₂	49,9	63,94
Al ₂ O ₃	12,97	15,18
Fe ₂ O ₃	2,99	2,00
FeO	2,8	2,86
MgO	3,06	2,20
CaO	11,7	3,98
Na ₂ O	1,7	3,06
K ₂ O	2,04	3,29
P ₂ O ₅	0,16	0,20
CO ₂	8,20	0,84
S	0,18	0,04
TiO ₂	0,65	0,57
H ₂ O	2,9	1,53
Cl	0,21	0,05

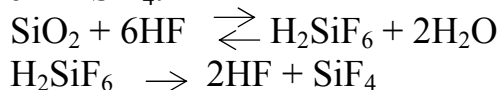
MnO	0,11	0,10
органический углерод	0,48	0,17

Таким образом, горные породы, руды и минералы по химической природе – сложные силикаты. Аналогичным химическим составом обладают и некоторые промышленные объекты. Например, шлакообразующие смеси, используемые в черной металлургии, имеют следующий состав (мас.%): SiO₂ – 28 – 50; Al₂O₃ – 10; CaO – 28 – 50; MgO – 10; CaF₂ – 6 – 20; Na₂O+K₂O – 3 – 10; C – 1 – 20; S – 1; P₂O₅ – 1,5; MnO – 2; FeO – 3.

Использованию атомно-абсорбционной спектроскопии в геохимическом анализе посвящено несколько монографий, в которых приводится множество методик разложения различных типов горных пород, руд и минералов при их подготовке к анализу. Для наших целей удобно подразделять все геологические образцы на две категории – силикаты и не силикаты, т.к. в последнем случае чаще встречаются затруднения на стадии пробоподготовки таких образцов.

При проведении атомно-абсорбционного анализа геологических материалов часто требуется определение 20-30 элементов. Следовательно, при разложении проб необходимо как можно большее число определяемых элементов перевести в раствор из одной навески. Если необходимо определять один-два элемента, то полное растворение навески не всегда обязательно. Процесс вскрытия может выполняться как в открытых сосудах при нормальном давлении, так и в автоклавах при нагревании и повышенном давлении.

Разложение кислотами. Не силикатные минералы (карбонатные, сульфидные) легко разлагаются хлороводородной и азотной кислотами. При разложении силикатов, если кремний предполагается определять из другой навески, желательно удаление кремнекислоты, т.к. она оказывает значительные помехи при распылении и атомизации анализируемых растворов. Поэтому пробы силикатов обрабатывают фтороводородной кислотой при нагревании, чтобы удалить кремний в виде летучего соединения SiF₄.



Однако фторидные комплексы некоторых катионов устойчивы, и поэтому для устранения помех необходимо тщательное удаление фтора. Обычно кислотное вскрытие проб проводят смесью фтороводородной с какой-нибудь кислородсодержащей кислотой (серной, хлорной, азотной). Чтобы обеспечить полное удаление фтора, отгонку проводят в несколько приемов, каждый раз добавляя в чашку небольшое количество воды. Раствор после обработки навески смесью кислот, как правило, содержит нерастворимый остаток, в котором могут присутствовать неразложившиеся частицы пробы, органические и углеродистые материалы, оксиды олова, сурьмы, титана, хрома и др. При использовании серной кислоты осадок

может содержать сульфаты бария, стронция, кальция, свинца. Не все силикатные породы и минералы разлагаются смесью HF и H₂SO₄. Не разлагаются топаз Al₂SiO₄(F,OH)₂, циркон ZrSiO₄, сподумен (Na, K)₂Al₂Si₄O₁₂, берилл Be₃Al₂Si₆O₁₈, некоторые разновидности турмалина и такие минералы, которые не относятся к силикатам: рутил TiO₂, касситерит SnO₂, корунд Al₂O₃, хризоберилл (александрит) BeAl₂O₄, шпинель MgAl₂O₄, хромит FeCr₂O₄, и др. Разложение проб смесью HF+H₂SO₄ применяется, когда необходимо определение из отдельной навески щелочных металлов, закисного железа, титана, марганца и др. И в этих случаях необходим контроль полного перевода в раствор определяемых элементов. Вскрытие серной кислотой и ее смесью с другими кислотами проводят в сосудах из платины, стеклоуглерода, фторопласта.

Вскрытие кислотами используют также и при анализе промышленных алюмосиликатов. Так, по ГОСТ 5382-91 определение Na₂O и K₂O в цементах и материалах цементного производства проводят после разложения навески смесью HF+H₂SO₄, отгонки HF и SiF₄, а затем избытка H₂SO₄ с последующей обработкой сухого остатка HCl и горячей водой, и фильтрованием. Ниже приведена методика кислотного разложения проб в открытых сосудах, рекомендуемая в монографии В.И. Симоновой.

Навеску 0,1-0,5 г исследуемого материала, взятую с точностью до четвертого знака, помещают в чашку или стакан из фторопласта или стеклоуглерода. Смачивают водой, добавляют 10 мл 40%-ной HF и 5 мл азотной кислоты ($\rho = 1,4$ г/мл). По окончании процесса разложения чашки нагреваются на плитке до удаления кислот. В охлажденные чашки добавляют 10 мл HF, 2 мл HClO₄ (60%-ной) или H₂SO₄ ($\rho = 1,84$ г/мл). Смесью нагревают до выделения паров хлорной (серной) кислоты. В охлажденные чашки добавляют 2 мл HClO₄ или 5 мл свежеприготовленной смеси HCl+HNO₃ (3:1), если разложение проводится серной кислотой. Нагревание проводят до удаления паров кислоты. Для гарантии удаления фтора стенки чашки обмывают струей воды, которую выпаривают досуха. Обработку водой повторяют 2-3 раза. Остаток солей растворяют при нагревании в чашке, добавляя 10-20 мл HCl (1:1). Кислоту выпаривают при температуре водяной бани до получения влажных солей. Остаток солей растворяют в 20 мл HCl (1:1), раствор переносят в мерную колбу. Если в растворе имеется осадок, то необходимо его отделить. Фильтр с осадком промывают несколько раз водой, помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют, добавляют небольшое количество плавня, сплавляют. Раствор плава присоединяют к основному, объем объединенного раствора переводят в мерную колбу и доводят водой до метки.

Для разложения проб, содержащих труднорастворимые в кислотах HF и H₂SO₄ минералы, применяют более сильные реагенты – смеси фтороводородной, азотной и хлороводородной кислот, а также фтороводородной и хлороводородной кислот. Если в пробах необходимо определить свинец, молибден, щелочноземельные элементы, то применяют

хлорную кислоту. Перхлораты металлов в остатке после удаления кислоты выпариванием при нагревании переходят в хлориды (щелочные и щелочноземельные металлы) или оксиды (железо, алюминий и др.), которые легко растворяются в воде или разбавленной хлороводородной кислоте. Как правило, перхлораты не мешают атомно-абсорбционным измерениям.

В тех случаях, когда возможна потеря определяемых элементов в виде летучих хлоридов для вскрытия проб применяют смесь фтороводородной, серной и фосфорной кислот, которая является активным реагентом и разлагает материалы, устойчивые к действию других кислот. Однако в атомно-абсорбционном анализе фосфорная кислота применяется очень редко, т.к. вязкая метафосфорная кислота и термостойкие фосфаты многих элементов препятствуют распылению и атомизации.

После разложения проб кислотами в растворах почти всегда имеется остаток неразложенных частиц или нерастворившихся солей. Полное растворение трудноразлагаемых материалов обеспечивается, если проба обрабатывается кислотами при повышенном давлении, которое развивается в герметически закрытых автоклавах при нагревании от 120 до 250 °С. Растворы, полученные после разложения проб кислотами, содержат небольшое количество солей и вполне пригодны для определения как основных элементов, так и примесных элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Сплавление. Сплавление с последующим растворением плава в кислотах обеспечивает полное растворение минералов, не разлагаемых или трудно разлагаемых кислотами. Применяют щелочные плавни (гидроксиды, карбонаты, пероксиды, бораты щелочных металлов), кислотные плавни (бисульфаты, пиросульфаты, фториды щелочных и других металлов). При анализе геологических материалов наиболее широко применяется безводный карбонат натрия или смеси карбонатов калия и натрия, карбоната натрия и буры, карбоната лития и борной кислоты.

Сплавление предусматривает постепенное нагревание смеси порошка пробы с флюсом до разрушения структуры и образования жидкой фазы. Взаимодействие частиц пробы с расплавленным флюсом приводит к образованию различных соединений. Сплавление с карбонатами щелочных металлов проводят в платиновых тиглях, в отдельных случаях в железных или никелевых тиглях. Карбонаты щелочных металлов плавятся без разложения, в то время как карбонаты других элементов разлагаются при нагревании с выделением диоксида углерода. В процессе сплавления проб сульфатов, силикатов, фосфатов и других соединений с карбонатами щелочных металлов образуются соответствующие соли щелочных металлов. При растворении плава в воде соли щелочных металлов переходят в раствор. Нерастворившийся остаток содержит карбонаты, оксиды или гидроксиды металлов. Кремневая кислота выпадает в виде геля. Если плавы растворяют в хлороводородной кислоте, то большая часть катионов переходят в раствор,

но кремневая кислота образует гелеобразный осадок, на котором могут сорбироваться ионы поливалентных металлов.

Сплавление с карбонатами щелочных металлов не обеспечивает разложение веществ с высоким содержанием алюминия, некоторых разновидностей бериллов, цирконов, хромитов. Более сильные реагенты – смеси карбоната натрия и буры или карбоната лития и борной кислоты. Сплавление с этими плавнями обеспечивает разложение упомянутых минералов и пород, а также турмалинов, дистена, хромитов, ильменитов. Активное действие плавней обусловлено тем, что при медленном нагревании в начале сплавления выделяются пузырьки CO_2 и других газов. Это способствует быстрому и более полному разложению вещества. Прозрачный плав получается за 10-30 минут при температуре 900-1000 °С. Сплавление проводят в платиновых тиглях.

Плав растворяют в воде или кислоте. В водный раствор переходят алюминий, щелочные металлы, хром, частично кремний, железо, молибден. В осадке остаются оксиды, гидроксиды, карбонаты и основные карбонаты поливалентных металлов. После добавления хлороводородной кислоты осадок полностью растворяется. Все элементы пробы, исключая кремний, переходят в раствор. При использовании метода сплавления наблюдаются потери ряда элементов. Соединения висмута и меди восстанавливаются до металлов и при контакте с тиглем образуют сплав с платиной. В виде летучих соединений полностью теряются таллий, ртуть, частично селен, мышьяк.

Масса добавляемого плавня обычно в 6-10 раз превышает массу анализируемой навески, за исключением тех случаев, когда необходимо разлагать карбонатные породы, в которых содержание кремния незначительно, т.к. при нагревании карбонатной пробы образуются оксиды кальция или магния, которые сами являются плавнями. В результате после растворения плава, как правило, получается прозрачный раствор, в котором содержание солей может составлять 20 мг/мл и более в зависимости от объема раствора и количества флюса. Из этих растворов проводится определение основных элементов и элементов-примесей, если их содержание в растворе превышает границу обнаружения атомно-абсорбционного метода. Для проведения атомно-абсорбционных измерений растворы, как правило, необходимо разбавить в 2-10 раз в зависимости от общей концентрации солей в растворе.

Определение основных элементов в минеральном сырье сложного состава (различные руды, концентраты, минералы) проводится по традиционно сложившимся схемам. Ниже приведены рекомендуемые схемы разложения проб геологических материалов при определении их основного состава с применением атомно-абсорбционной спектроскопии.

Сплавление со смесью карбоната натрия и буры. Навеску 0,1-0,2 г предварительно измельченного исследуемого материала, взятую с точностью до четвертого знака, помещают в платиновый тигель, добавляют

1-2 г смеси карбоната натрия и буры (2:1) и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Тигель помещают в холодную печь, нагревают до 900°C и сплавляют его содержимое в течение 15-20 минут. Теплый тигель опускают в стакан с водой. При этом плав растрескивается на куски, которые легко отделяются со стенок тигля и быстро растворяются в воде. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. Можно оставить на ночь. После полного разрушения плава добавляют 15 мл разбавленной HCl (1:1). Раствор перемешивают и подогревают до полного растворения гидроксидов. Прозрачный охлажденный раствор переводят в мерную колбу. Обмывают стакан и тигель водой, промывные воды сливают в колбу. Объем раствора в колбе доводят водой до метки и перемешивают. Параллельно через все стадии анализа проводят холостой опыт.

В последнее время для определения основных компонентов, наряду с химическими, используют и атомно-абсорбционный метод, что в несколько раз ускоряет проведение полного анализа без снижения требований к точности определения.

Алюминий. При анализе геологических материалов возникает необходимость определения алюминия, как примеси и как основного компонента в диапазоне содержаний от 0,01 до 60 мас.% Al_2O_3 (в бокситах) и более (в корундах). Атомно-абсорбционный метод обеспечивает достаточно низкие пределы обнаружения алюминия и высокую точность определения из растворов вскрытых проб без отделения сопутствующих элементов. Причем более высокая точность определения достигается из растворов, не содержащих кремний и с низким солевым фоном. Метод позволяет определять от 0,1 мас.% Al и выше при атомизации в пламени закись азота – ацетилен. Основные помехи, которые встречаются при атомно-абсорбционном определении алюминия, связаны с неполной атомизацией, т.к. при испарении аэрозоля в пламени образуются термостойкие соединения с кислородом, например, оксид. Степень ионизации алюминия в пламени закись азота – ацетилен составляет 10 %. Подавление ионизации атомов алюминия в присутствии натрия, лития, калия, бария, кальция приводит к увеличению сигнала алюминия. Процесс атомизации соединений алюминия в пламени $N_2O - C_2H_2$ зависит от концентрации кремния в растворе. Поэтому для атомно-абсорбционного анализа необходимо применять растворы проб, из которых кремний удален. Для устранения помех в растворы проб, градуировочные и холостые растворы добавляют соли лантана или стронция из расчета 0,1 мас.% La или Sr в растворе.

Железо находится практически во всех горных породах и является составной частью сотен различных материалов. При анализе геологических материалов и технологических продуктов возникает необходимость определения железа в широком диапазоне концентраций – от 10^{-3} до 70 мас.%. При определении общего содержания железа исследуемый материал необходимо полностью перевести в раствор. В отдельных случаях, при

анализе карбонатных пород, железных руд и минералов навеску сначала обрабатывают HCl, а затем неразложившийся остаток обрабатывают смесью кислот или сплавлением одним из описанных выше способов. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет определять общее содержание железа в растворах без отделения сопутствующих элементов. На результаты определения не влияют Al, K, Na, Ca, Mg, Zn, Cu, если их содержание не превышает 5 мг/мл. Чтобы исключить возможные влияния сопутствующих элементов, градуировочные растворы должны содержать такие же количества основных элементов, как и растворы анализируемых проб. Для атомизации железа применяют воздушно-ацетиленовое пламя. Отмечаются помехи в конденсированной фазе со стороны кремния, поэтому рекомендуется кремний удалять из раствора пробы в процессе разложения. Помехи частично уменьшаются при добавлении в растворы стронция или лантана. Органические вещества (ацетон, изоамиловый спирт, монокарбоновые кислоты), введенные в анализируемый раствор, повышают сигнал железа.

Марганец. При анализе марганцевых руд и минералов, например, пиролюзита MnO_2 , псиломелана $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, манганата $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, родохрозита MnCO_3 , родонита MnSiO_3 , граната $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, а также других геологических материалов необходимо определять от 10^{-4} мас.% до десятков процентов марганца. Атомно-абсорбционная спектроскопия в воздушно-ацетиленовом пламени позволяет определять до 10^{-4} мас.% марганца в исходном материале. Ацетон, изоамиловый спирт, монокарбоновые кислоты снижают предел обнаружения. Более существенное снижение пределов обнаружения достигается с использованием электротермического атомизатора. Разложение проб осуществляется кислотами или сплавлением. Если в исследуемом материале присутствуют органические вещества и сульфиды, то необходимо прокалить навеску, после чего проявляется депрессирующее влияние сульфат-ионов на аналитический сигнал марганца. При атомизации растворов в воздушно-ацетиленовом пламени наблюдаются помехи со стороны сопутствующих элементов. Наиболее заметное влияние оказывают 0,2-0,5 мг/мл алюминия, кремния, фосфора, 1 мг/мл железа и магния, 2-3 мг/мл кальция и натрия. Помехи учитывают методом добавок и использованием корректора фона.

Титан. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии обеспечивает количественное определение титана в интервале содержаний 0,01-5 мас.% TiO_2 в исходном материале в пламени закись азот-ацетилен. Наблюдаются помехи от сопутствующих элементов (кремний, кальций, железо, алюминий, магний, фосфор, натрий). Характер и степень помех зависят от кислоты, присутствующей в растворе. Так, в растворах HCl – HF до 1 мас.% железа не оказывают влияния на сигнал титана. В растворах с HF в присутствии железа увеличивается сигнал титана и устраняются помехи со стороны других сопутствующих элементов. Если в растворы добавить HF, NH_4F или соли хромотроповой кислоты, то аналитический сигнал титана увеличивается на

50-60 %, вероятно, вследствие разрыва связей Ti – O. Прочные кислородные соединения Ti даже в высокотемпературном пламени $N_2O - C_2H_2$ разрушаются не полностью. Для повышения точности результатов анализа из растворов проб удаляют кремний, а в градуировочные растворы вводят такие же содержания Al, Fe, Na, которые присутствуют в анализируемых растворах.

Кальций. При анализе известняков, доломитов, фторидов, фосфоритов разложение проб рациональнее начинать с обработки навески HCl. Затем нерастворенный остаток разлагают смесью кислот или сплавлением. Когда необходимо определять кальций только в карбонатной части исследуемого материала, нерастворимый в HCl остаток отбрасывают. Атомно-абсорбционный метод позволяет определять содержание кальция в пробах от 0,1 мас.% CaO и выше с относительным стандартным отклонением 0,01-0,02. Влияние состава раствора на величину аналитического сигнала исключается введением в раствор спектроскопических буферов, использованием более горячего пламени $N_2O - C_2H_2$, введением ионизационного буфера KCl (из расчета 1 мг/мл калия). Скорость испарения солей кальция в пламени уменьшается в ряду хлорид-нитрат-сульфат кальция. Следовательно, в процессе разложения проб необходимо все соли кальция перевести в хлориды, и в растворе должно быть достаточное количество HCl. При атомизации в пламени воздух-ацетилен сигнал Ca зависит от концентрации в растворе Si, Al, P, Ti, V, Zr и других элементов, образующих термостойкие оксиды. Освобождающими добавками служат соли стронция и лантана, ЭДТА, оксихинолин. В горячем пламени $N_2O-C_2H_2$ обеспечивается более полное испарение частичек аэрозоля, и поэтому изменение состава раствора в незначительной степени влияет на сигнал кальция. Заметные помехи оказывают Si и Al. Кремний можно удалить из раствора в процессе разложения пробы, а влияние Al устраняется методом добавок.

Магний определяется атомно-абсорбционным методом, начиная с 0,0005 мас.% Mg в исходном материале. Такой предел обнаружения обеспечивается как в пламени воздух-ацетилен, так и в пламени закись азота-ацетилен. Определение магния проводят из растворов, полученных после разложения пробы по одной из схем, описанных выше. Метод обеспечивает точность определений, характеризуемую относительным стандартным отклонением 0,02-0,06, в диапазоне содержаний 0,02-40 мас.% MgO. Атомизацию лучше проводить в пламени $N_2O-C_2H_2$ для устранения помех в конденсированной фазе от Si, Al, P, Ti и других элементов. Для устранения помех наряду с высокотемпературным пламенем используют высвобождающие добавки ($SrCl_2$, $LaCl_3$, $CaCl_2$, Na_2 ЭДТА).

Барий. При разложении пород и минералов, содержащих барий (барит $BaSO_4$, витерит $BaCO_3$), следует учитывать, что сульфат бария практически нерастворим в минеральных кислотах. Определению мешает кремний, поэтому его удаляют из раствора. Навеску 0,5-1 г исследуемого

материала обрабатывают кислотами $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ в открытых сосудах для удаления кремния. Как можно полнее удаляют фтор. Сухой остаток сплавляют с карбонатом натрия или смесью карбоната натрия с бурой. При сплавлении BaSO_4 переходит в BaCO_3 . Плав выщелачивают водой. Нерастворимый остаток содержит карбонаты щелочноземельных металлов и магния, оксиды железа, титана, частично оксид алюминия. В водную вытяжку переходят сульфаты щелочных металлов, большая часть алюминия. Нерастворимый остаток отделяют, промывают несколько раз 1-2 %-ным раствором Na_2CO_3 , чтобы полностью удалить из остатка сульфаты. Если их не удалить, то после растворения остатка в разбавленной HCl снова образуется нерастворимый BaSO_4 . Затем остаток промывают водой. Дальнейшая обработка остатка зависит от схемы анализа. Когда не требуется отделять сопутствующие элементы, осадок смывают с фильтра струей воды в стакан и растворяют в 10 мл HCl (1:1). Промывают фильтр небольшой порцией HCl (1:1). Выпаривают кислоту до влажных солей, которые растворяют в 25 мл 5 %-ной HCl . Раствор переводят в мерную колбу и разбавляют водой до метки.

Если необходимо удалить сопутствующие элементы и оставить в растворе всю группу щелочноземельных, то осадок в стакане растворяют в 25 мл 5М HNO_3 . Раствор нагревают почти до кипения. Прибавляют по каплям раствор аммиака (без CO_2) для осаждения железа, алюминия, марганца и других металлов. Осадок отфильтровывают, промывают 2 %-ным раствором NH_4NO_3 и отбрасывают. Раствор переводят в мерную колбу и разбавляют водой до метки. При определении бария в породах и минералах, содержащих большое количество кальция, соосаждают барий с сульфатом свинца.

В полученных растворах барий определяется методом атомно-абсорбционной спектроскопии без отделения сопутствующих элементов начиная с 0,1 мас.% Ва. При определении более низких содержаний бария необходимо отделение щелочноземельных элементов от сопутствующих. При испарении аэрозоля в пламени образуются термостойкие соединения бария, поэтому барий атомизируют в горячем пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$. Наблюдаются значительные помехи со стороны Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , которые устраняют методом добавок, введением ионизационных и спектроскопических буферов – KCl , $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, оксихинолин, NH_4Cl , соли лантана. Отмечается также спектральная помеха со стороны кальция – молекулярная полоса поглощения гидроксида кальция совпадает с наиболее сильной линией поглощения бария 553,6 нм. Это влияние сильнее в воздушно-ацетиленовом пламени, т.к. при высокой температуре уменьшается количество молекул в пламени. Помехи от молекулярной полосы исключаются, если измерение аналитического сигнала проводить по ионной линии бария 455,4 нм. Более радикальный путь повышения точности определения бария – отделение его от кальция в процессе подготовки рабочего раствора проб.

Стронций. Наиболее широкое применение в аналитической службе для определения стронция нашла эмиссионная пламенная фотометрия, однако атомно-абсорбционный метод более специфичен и обеспечивает более низкие пределы обнаружения, особенно в пламени $\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$ (0,006 мкг/мл Sr). При определении стронция наблюдаются такие же помехи, как при определении бария и кальция. Для их устранения в анализируемые растворы вводят ионизационный буфер (1-2 мг/мл K) и спектроскопические буферы (Na_2 ЭДТА, соли лантана, 8-оксихинолин, глицерин и др.). В горячем пламени $\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$ химические помехи проявляются в меньшей степени и только при больших концентрациях (> 2 мг/мл) влияющего элемента.

Щелочные металлы. Натрий и калий – основные породообразующие элементы, литий, рубидий, цезий – редкие элементы. Li, Rb, Cs встречаются в небольших количествах во многих щелочных минералах, например, в полевых шпатах, слюдах. Литий и цезий образуют собственные минералы, например, сподумен – алюмосиликат лития $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, лепидолит – литиевая слюда непостоянного состава с содержанием от 1,5 до 5 мас.% Li_2O . В лепидолите содержится до 0,7 мас.% Cs_2O . Петалит – алюмосиликат лития $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$ содержит до 4,5 мас.% Li_2O . Минералы цезия поллуцит $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ и авогадрит $(\text{K}, \text{Cs})\text{BF}_4$ являются редкими. Рубидий – типичный рассеянный элемент, не образует собственных минералов, но более распространен, чем литий и цезий. Основная масса рубидия сосредоточена в калиевых минералах, относительно высокие его содержания находятся в минералах лития и цезия. При анализе горных пород, руд, минерального сырья содержание щелочных металлов необходимо определять в широком диапазоне концентраций – от 0,001 мас.% до десятков процентов. Эмиссионная фотометрия пламени обеспечивает более низкие пределы обнаружения щелочных металлов, однако влияние состава меньше в атомно-абсорбционном методе. Для определения щелочных металлов методами атомной спектроскопии необходимо все щелочные металлы перевести в хлориды, которые хорошо растворяются в воде. Если анализируемая проба нерастворима в HCl , то ее сначала обрабатывают смесью кислот HF , HClO_4 , HNO_3 или HF , H_2SO_4 , HNO_3 . Обработка навески пробы этими смесями способствует удалению кремния. Затем необходимо удаление фтора и превращение сульфатов или перхлоратов в хлориды. Когда в пробах содержатся минералы, трудно разлагаемые в кислотах, вскрытие производят спеканием навески пробы со смесью $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CaCO}_3$. Спекшуюся массу выщелачивают водой, ею же извлекают щелочные металлы. В процессе разложения пробы и подготовки раствора к анализу потери щелочных металлов могут достигать 4-5 отн.%. Поэтому наиболее предпочтительный метод разложения – это вскрытие смесью кислот в закрытых сосудах или автоклавах.

Щелочные металлы атомизируются в низкотемпературных пламенах – воздушно-пропановом или воздушно-ацетиленовом. Основная причина

взаимного влияния на интенсивность линий в спектре излучения и на величину аналитического сигнала – это ионизация атомов. Наиболее высокая степень ионизации наблюдается для атомов Cs и K. Добавление в пламя другого щелочного металла уменьшает степень ионизации первого, что приводит к росту парциального давления первого металла; соответственно увеличивается интенсивность его излучения или величина атомного поглощения. Эффект тем значительнее, чем выше температура пламени, меньше концентрация первого металла, больше атомный номер первого (определяемого) и второго (добавляемого) элементов. В связи с этим наиболее подходящие буферные элементы, снижающие ионизацию щелочных металлов, – калий и цезий.

Степень ионизации щелочных металлов растет, если в пламени присутствуют атомы, способные захватывать электроны (например, по уравнению $Cl + e^- \leftrightarrow Cl^-$). Это одна из причин анионного эффекта. Другое проявление анионного эффекта – помехи в конденсированной фазе, связанные с образованием термостойких соединений Al, Si, Ti и др. Способность к их образованию возрастает в ряду Na, K, Li, Rb, Cs. Таким образом, концентрация атомов рубидия и цезия в пламени наиболее подвержена изменению из-за присутствия в растворе других катионов и анионов. Химические помехи в конденсированной фазе устраняют путем повышения эффективности распыления, добавляя в растворы 3-5 об.% бутилового спирта или другого органического растворителя. Анионный эффект проявляется, если в растворе присутствуют большие концентрации кислот. В присутствии Ca, Sr или Fe наблюдаются спектральные помехи, связанные с излучением молекулярных полос, которые находятся близко к резонансным линиям щелочных металлов.

Хром, никель, кобальт. Распространенность этих элементов группы железа в земной коре значительно меньше, чем железа и марганца. Основные минералы хрома – хромиты – представляют собой хромшпинели состава $(Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)_2O_4$. Содержание хрома в хромшпинелях может изменяться от 18 до 62 мас.% Cr_2O_3 , содержание железа - от 2 до 30 мас.% Fe_2O_3 и FeO до 18 мас.%, содержание магния - от 6 до 16 мас.% MgO , содержание алюминия - до 33 мас.% Al_2O_3 . Известны также силикатные минералы хрома – хромгранат $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$, волконскоит $(Cr, Fe, Al)_4 \cdot (Si_4O_{10}) \cdot (OH)_8 \cdot 2H_2O$ и др.

Известны никелевые минералы типа сульфидов, арсенидов, сульфоарсенидов, силикатов. Кобальт – постоянный спутник никеля и почти всегда содержится в никелевых минералах. Он образует ряд собственных минералов, в которых характерна связь кобальта с мышьяком. Например, кобальтин или кобальтовый блеск $CoAsS$, скуттерудит $CoNiAs_3$, эритрин $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Кобальт часто присутствует в марганцевых рудах.

При атомно-абсорбционном определении этих элементов необходимо полное растворение навески пробы, т.к. хромиты обычно разлагаются в последнюю очередь. Чтобы полностью разложить навеску, обработку

кислотами проводят в автоклавах или применяют сплавление. Щелочные плавни не всегда разлагают хромиты. Более полное разложение минералов хрома наблюдается при сплавлении с пероксидом натрия и карбонатом калия-натрия или с карбонатом натрия и бурой. При разложении проб с этими плавнями хром полностью окисляется до шестивалентного. Если плав выщелачивают водой, то хром переходит в раствор и таким образом отделяется от основной массы железа и ряда других компонентов пробы, соединения которых не растворяются в воде. Никель и кобальт находятся в остатке, который обычно растворяют в HCl. Если в пробах содержатся сульфиды или органическое вещество, то их предварительно прокаливают или обрабатывают HCl или HNO₃ для озоления органической составляющей, удаления основной массы серы и мышьяка. Затем разложение пробы проводится по общей методике кислотами или сплавлением.

Атомно-абсорбционная спектроскопия пламени при распылении растворов проб, полученных после разложения навески, позволяет определять содержание Cr, Ni и Co от 0,001мас. % и выше без отделения сопутствующих элементов. При этом необходима коррекция фона либо корректором, либо каким-либо другим способом, например, по нерезонансным линиям. Атомизация Cr, Ni и Co проводится обычно в воздушно-ацетиленовом пламени. Степень окисления хрома оказывает влияние на величину аналитического сигнала. В воздушно-ацетиленовом обогащенном пламени сигнал трехвалентного хрома больше, чем шестивалентного. При стехиометрическом соотношении газов в горючей смеси разница между поглощением Cr(III) и Cr(VI) практически не наблюдается. В связи с этим необходимо полное окисление хрома в процессе подготовки растворов проб, строгий контроль за соотношением газов в пламени и соответствие валентности хрома в градуировочных и анализируемых растворах проб. При значительном содержании сопутствующих элементов (K, Ca, Mg, Fe, Na и др.) наблюдается неселективное поглощение, величина которого зависит от типа пламени, соотношения газов в горючей смеси и природы анионов. В азотно – и сернокислых растворах неселективное поглощение больше, чем в присутствии HCl. В пламенах, обедненных горючим, неселективные помехи меньше, но одновременно уменьшается и величина аналитического сигнала хрома.

Цветные металлы – медь, цинк, свинец, висмут, кадмий, сурьма – в большинстве пород присутствуют в следовых количествах. Они образуют минералы в виде сульфидов простого или сложного состава или оксидов разной степени окисления. Примерами могут служить сульфидные минералы меди (халькопирит CuFeS₂, халькозин CuS), цинка (сфалерит ZnS), свинца (галенит PbS), висмута (висмутин Bi₂S), сурьмы (сурьмяный блеск Sb₂S). Продуктом окисления сульфидных минералов являются оксиды, силикаты, карбонаты цветных металлов: малахит CuCO₃·Cu(OH)₂, азурит 2CuCO₃·Cu(OH)₂, хризокол CuSiO₃·2H₂O, цинкит ZnO, смитсонит ZnCO₃,

виллемит Zn_2SiO_4 , англезит PbSO_4 , перуссит PbCO_3 , висмутит $(\text{BiO}_2)\text{CO}_3$, базовисмутит $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, валентинит Sb_2O_3 , сервантит Sb_2O_4 , сурьмяная охра $\text{Sb}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, стибиконит $\text{Sb}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и др. Минералы кадмия мало известны, встречаются редко. Кадмий – типичный рассеянный элемент. Встречаются породы, обогащенные минералами одного цветного металла. Полиметаллические руды – это породы, обогащенные минералами нескольких цветных металлов. Цветные металлы встречаются в свободном состоянии в виде самородков.

При разложении навесок руд цветных металлов пробу вначале обрабатывают HCl при кипячении для удаления основного количества серы. Раствор выпаривают до влажных солей и продолжают обработку другими кислотами (HNO_3 , HClO_4 , HF). Серную кислоту применять не следует, т.к. возможны потери свинца из-за осаждения PbSO_4 . Однако сульфат свинца может образоваться в результате окисления сульфидов, присутствующих в пробе. Если в осадке имеется BaSO_4 , то вероятность присутствия свинца в осадке возрастает вследствие изоморфного соосаждения. Поэтому для обеспечения полного растворения навески остаток отделяют фильтрованием и сплавляют. Плав растворяют в кислоте, раствор плава и фильтрат объединяют.

Разложение сплавлением следует предпочесть для окисленных руд и руд с большим содержанием Pb , Cu , Bi , Sb . При растворении плава и разбавлении растворов соли висмута и сурьмы легко гидролизуют. Поэтому отделение нерастворимого остатка и промывание его должно проводиться в достаточно кислых растворах. Когда разлагается большая навеска минерала с высоким содержанием свинца, необходимо учитывать невысокую растворимость хлорида свинца.

В полученных растворах определяют цветные металлы в пламени ацетилен-воздух методом атомно-абсорбционной спектроскопии, которая обеспечивает достаточно низкие пределы обнаружения этих элементов: Cu – 10^{-4} мас. %, Zn и Cd – 10^{-5} мас.%, Pb , Sb и Bi – 10^{-3} мас.%. Если необходимо определить более низкие содержания, их предварительно концентрируют с помощью экстракции. Отдельные цветные металлы или всю группу экстрагируют хлороформом, бутилацетатом, четыреххлористым углеродом, метилизобутилкетонном или смесью изо-пентанола с метилизобутилкетонном в виде комплексов с N-циннамоил-фенилгидроксиламином, N-бензоилфенилгидроксиламином, 8-оксихинолином, диэтилдитиокарбаматом натрия, пирролидиндитиокарбаматом аммония и др. Снижению предела обнаружения способствует также использование электротермического способа атомизации.

Аналитический сигнал цветных металлов повышается благодаря добавлению в раствор ацетона, изопропилового спирта, монокарбоновых кислот и других органических растворителей. Этот простой прием снижения предела обнаружения эффективен в тех случаях, когда концентрация солей в

растворе невелика. Аналитический сигнал Cu, Zn, Pb, Bi, Cd, Sb уменьшается, если в растворе присутствует более 1 мг/мл Si, Al, Ca, Ti, Zr или более 2мг/мл Fe, Mg, Sr, Ba, Na и др. Причиной снижения сигналов определяемых элементов является неполнота испарения частичек аэрозоля растворов с большей концентрацией растворенного вещества, неполная диссоциация термостойких соединений сопутствующих элементов, в состав которых входят цветные металлы (физическая блокировка). Кроме того, при большой концентрации Ca, Si, Fe, Mg, Na наблюдаются полосы поглощения молекулярных соединений вблизи наиболее сильных линий в спектрах поглощения Cu, Zn, Bi, Sb, Pb. Поэтому при работе с растворами с высокой концентрацией растворенного вещества необходим корректор неселективного поглощения.

Молибден образует ряд минералов сульфидного и окисленного типов. Наиболее распространенный из них – молибденовый блеск MoS_2 . Встречаются также молибдат $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, повеллит $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$, вульфенит PbMoO_4 . Молибденовые минералы имеют сравнительно простой состав, они хорошо разлагаются кислотами. Для оценки месторождения часто требуется раздельное определение сульфидного и окисленного молибдена. Определение основано на разной растворимости молибденита и окисленных минералов молибдена в кислотах. Определение молибдена как примеси в породах, рудах и минералах – более сложная задача. Атомно-абсорбционная спектроскопия при атомизации растворов проб геологических материалов в пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ позволяет определять от 10^{-3} мас. % Мо. Разложение проб проводят кислотами или сплавлением. Пробы, содержащие органическое вещество, предварительно прокаливают или разлагают сплавлением с добавкой сухих окислителей. Сплавление проводят в платиновых, графитовых, никелевых тиглях. Никелевые тигли могут содержать молибден. При сплавлении и прокаливании нагревание должно быть медленным, особенно в начале. Охлажденный плав выщелачивают водой, куда переходят сульфаты щелочных металлов, галогениды, фосфаты, алюминаты, германаты, молибдаты, вольфраматы, станнаты, хроматы. Чтобы обеспечить полное растворение молибдена, добавляют пероксид водорода в водную вытяжку и кипятят вместе с остатком. При этом обеспечивается полное окисление молибдена до шестивалентного, растворимость соединений которого выше, чем соединений молибдена низшей валентности.

При определении молибдена методом атомно-абсорбционной спектроскопии предпочтительно кислотное разложение, после которого концентрация солей в растворе невелика. Пробы, содержащие сульфиды, предварительно обрабатывают HCl и HNO_3 , чтобы удалить основную массу серы. Если в пробе содержится молибденит, то его мелкие частицы всплывают, образуя на поверхности жидкости серую пленку, которая постепенно поднимается по стенкам чашки. Пленку рекомендуют смыть со стенок спиртом (1-2 мл). Количественный перевод молибдена в раствор

обеспечивается смесью $\text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ при разложении в открытых сосудах, одновременно удаляется кремний. Необходимо тщательное удаление фтора и обработка остатка солей раствором HCl . Это способствует повышению степени атомизации соединений молибдена в пламени.

Молибден - тугоплавкий металл ($t_{\text{пл}} = 2630^\circ\text{C}$); кроме того, он образует тугоплавкие карбиды. Поэтому для атомизации применяют пламя $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$. Степень атомизации выше в пламени, обогащенном углеродом. Поэтому предел обнаружения Мо из органических растворов ниже, чем из водных. Величина аналитического сигнала зависит от присутствия посторонних элементов – Al, Ca, Fe, Cr, Mn, SO_4^{2-} . Добавление в раствор Na, K, HCl снижает предел обнаружения Мо в воздушно-ацетиленовом пламени. Этот эффект еще сильнее в пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$, т.к. добавка соединений натрия и калия уменьшает ионизацию атомов молибдена. Когда содержание сопутствующих элементов в растворе велико, проводят предварительное отделение и концентрирование молибдена, используя ионный обмен и экстракцию. Наиболее низкие пределы обнаружения молибдена достигаются при использовании электротермических атомизаторов. Атомизация в графитовых трубках осложняется образованием термостойких карбидов.

Бериллий относится к рассеянным элементам. Присутствует в основном в силикатных породах в малых количествах, порядка 10^{-4} мас. %. Известны минералы с высоким содержанием бериллия. Это силикаты, алюминаты, алюмосиликаты. Наиболее распространенный минерал – берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$. Встречаются бериллы с примесями цезия, рубидия, лития, хрома, железа, натрия. При анализе пород, руд и минералов необходимо определять очень низкие содержания бериллия, если же исследуют бериллиевые минералы и соли – определяют Be на уровне целых процента. В ходе анализа бериллию сопутствует алюминий, поэтому разложение анализируемых минералов проводят так же, как и при определении алюминия. Применяют сплавление и кислотное разложение в автоклавах или открытых сосудах с дополнительной обработкой нерастворимого остатка. Бериллий при выщелачивании плава пробы с карбонатом натрия выпадает в осадок.

Для атомизации бериллия применяют пламена C_2H_2 -воздух и C_2H_2 - N_2O и электротермический атомизатор. Пределы обнаружения составляют $n \cdot 10^{-4}$, $n \cdot 10^{-5}$ и $n \cdot 10^{-6}$ % бериллия, соответственно. В пламени воздух-ацетилен отмечается много помех, в пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ влияние состава растворов меньше. При атомизации в электротермическом атомизаторе наблюдается неселективное поглощение в присутствии более чем 0,2 мг/мл соединений Si, Al, Ca, Mg, Ti. При разложении хлорной кислотой получают перхлораты, которые создают наиболее сильные неселективные помехи в электротермическом атомизаторе.

Чтобы исключить влияние состава проб на результаты атомно-абсорбционного определения бериллия, в процессе разложения проб удаляют кремний. В полученные растворы добавляют спектрохимические

буферы, которые предотвращают образование труднолетучих и термостойких соединений алюминия, кальция и других сопутствующих элементов. При анализе растворов в электротермических атомизаторах для разложения проб не применяют хлорную кислоту. Устранение помех достигается использованием методов предварительного разделения и концентрирования, чаще всего – экстракционного концентрирования.

Олово в рассеянном состоянии фиксируется в гранитоидах, пегматитах, слюдах, полевых шпатах и различных осадочных породах. Благодаря большой плотности минералы олова концентрируются в россыпях. Олово образует около двадцати минералов, которые по химическому составу относятся к сульфидам, оксидам, сульфостаннатам. Наиболее распространенный минерал олова – касситерит – не разлагается кислотами. Только коллоидные формы диоксида олова, которые встречаются в окисленных сульфидных рудах, растворяются в разбавленных кислотах. Станнин и сульфидные минералы олова разлагаются в концентрированных кислотах при нагревании.

Если пробы, содержащие олово, обрабатывать HCl, то при нагревании в открытых сосудах могут быть значительные потери определяемого элемента из-за большой летучести хлорида олова (II). Олово теряется даже при выпаривании раствора без кипения, когда на стенках чашки образуется кольцо сухих солей. Улетучивание не происходит, если разложение проводить в растворе HCl под часовым стеклом или в закрытом сосуде. Хлорид олова (II) не улетучивается, если в раствор добавить серную кислоту. При разложении пород, руд и минералов азотной кислотой олово осаждается в виде метаоловянной кислоты. Количественное переведение олова в осадок обеспечивается при повторном выпаривании с азотной кислотой и подсушивании осадка.

Переведение соединений олова в растворимое состояние осуществляется сплавлением их со щелочами при добавлении металлического цинка, натрия, калия. Касситерит может быть разложен сплавлением со смесями пероксида натрия и буры или карбоната натрия и буры. Плав растворяют в воде, а затем добавляют достаточное количество HCl, чтобы предотвратить гидролиз соединений олова. При добавлении 1мас. % винной кислоты олово не гидролизует даже в разбавленном растворе HCl. Атомно-абсорбционный метод с атомизацией в пламени $N_2O-C_2H_2$ позволяет определять от 0,001 мас.% Sn и выше; в воздушно-ацетиленовом пламени нижний предел определяемых содержаний 0,01мас. % Sn. Предел обнаружения снижается, если олово находится в виде фторидных комплексов или соединений и атомизируется в пламени, обогащенном горючим газом, или в среде с восстановительными свойствами.

Атомно-абсорбционный сигнал олова в значительной степени зависит от состава раствора при атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени. В более горячем пламени $N_2O-C_2H_2$ помехи проявляются при более высоких

концентрациях сопутствующих элементов. Алюминий, хром, магний, титан, ванадий уменьшают аналитический сигнал олова. Сигнал также снижается в присутствии HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 . Наблюдается увеличение сигнала олова при введении в пламя калия, щелочноземельных элементов, лантана и др.

6.3. Почвы

Почва – это естественно-историческое образование, возникшее в результате изменения поверхностного слоя литосферы совместным воздействием воды, воздуха и живых организмов. Почва – это геологическое тело, отличающееся от всех похожих на нее глинистых и песчаных образований прежде всего накоплением разложившихся органических веществ и плодородием.

Почва состоит из:

1. твердых компонентов;
2. жидких компонентов;
3. газообразных компонентов;
4. макро- и микроорганизмов (растительных и животных).

Твердый компонент состоит из минеральной и органической частей (гумуса). Минеральную часть составляют первичные материалы, оставшиеся от материнской породы, а также вторичные минералы, образовавшиеся в результате разложения первичных – это глинистые минералы, а также минералы-соли – карбонаты, сульфаты, галогениды и др., выпавшие в осадок из почвенных вод. Органическая часть почвы – гумус – сложное органическое вещество, образовавшееся в результате физико-химического разложения отмерших органических веществ. Гумус содержит около 50 мас. % углерода в виде белков, аминокислот, углеводов, лигнина, природных смол. Разрушение лигнина ведет к появлению пирокатехина, пирогаллола, оксигидрохинона. Разрыв ароматического кольца дает муконовую или щавелевую кислоты. Все эти соединения участвуют в реакциях вторичного синтеза, приводящих к образованию гуминовых кислот. Гуминовые кислоты – наиболее распространенные природные органические соединения, образующиеся в результате разложения растительного вещества и последующего взаимодействия продуктов распада при участии микроорганизмов. Молярная масса гуминовых кислот колеблется от 2000 до 300000. Гуминовые кислоты экстрагируются из почв слабыми щелочами и выпадают в осадок при подкислении. Соединения, остающиеся в растворе после осаждения гуминовых кислот, называются фульвокислоты.

Жидкий компонент почв представлен свободной, связанной и капиллярной водой. Весь жидкий компонент почв называют почвенным раствором, который содержит NO_3^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} – анионы и другие соли, водорастворимые органические кислоты и их соли, сахара и др. соединения, в том числе и труднорастворимые.

Почвенная биота представлена флорой и фауной (дождевые черви, мокрицы, земляные клещи, грибы, бактерии, водоросли). Особую роль играют газы почвы – азот, водород, кислород, углекислый газ, метан, аргон и др. Макросостав почвы является одним из решающих факторов при взятии, подготовке и вскрытии образцов почв перед их атомно-абсорбционным определением. Так, большинство элементов взаимодействуют с гуминовыми веществами почвы, и их связи могут быть описаны с помощью явлений ионного обмена, сорбции на поверхности, хелатообразования, коагуляции и пептизации. Связывание металла может проходить по нескольким реакционным центрам гуминовой кислоты. Все реакции между органическими веществами и катионами ведут к образованию водорастворимых и/или нерастворимых в воде комплексов. Выделены три группы элементов по их сродству к гуминовым веществам:

а) наибольшее сродство к органическому веществу имеют Ga, Be, B, Br и Sb;

б) среднее – Co, Ni, Cu, Cr, Se;

в) минимальное сродство имеют Cd, Mn, Mo, Fe, Zn и As, но они присутствуют во всех органических фракциях.

Особенность атомно-абсорбционного и иного анализа почв заключается в том, что оценку почв проводят не только по валовому содержанию элементов, но и по содержанию их подвижных форм. Под подвижными формами элементов обычно понимают ту их часть, которая извлекается теми или иными растворителями – растворами солей, минеральных кислот (1М HCl, 1М HNO₃, 1М CH₃COOH), буферными растворами (аммиачно-ацетатный буфер pH 4,5-4,8). При этом моделируется взаимодействие почвы с корневой системой растений.

Сравнение среднего содержания элементов в почвах и пределов их обнаружения атомно-абсорбционным методом показывает, что прямым методом в минерализате почв можно определить валовое содержание Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Mn, Ba, Sr, Cr, Rb, Zn, Ni, Li, Ga, Cu, Pb, Co, Be. Элементы, образующие в пламени термостойкие соединения или соединения с высокой энергией диссоциации (B, Zr, некоторые РЗЭ), не могут быть определены с достаточной для практических целей чувствительностью. Нельзя определить элементы, спектры которых не имеют линий поглощения, лежащих в доступной для наблюдения области спектра (ниже 200 нм): это F, Cl, C, N, S, P, O.

В интересах почвоведения, агрохимии и защиты окружающей среды атомно-абсорбционный метод позволяет решать следующие аналитические задачи: 1) проведение валового анализа почв и зольного анализа растений; 2) определение катионного состава водных вытяжек из почвы; 3) определение емкости поглощения и состава обменных катионов почвы; 4) определение валового содержания и формы соединений наиболее биологически важных микроэлементов; 5) контроль загрязнения почв, растений, вод тяжелыми металлами и некоторыми неметаллами.

Данные о нормативных документах, регламентирующих атомно-абсорбционные методики определения состава и загрязняющих веществ в почвах и отвалах, обобщены в табл. 6.8.

Метод отбора проб почв зависит от целей исследования. В целях контроля загрязнения почв металлами отбор проб следует производить в соответствии со следующими документами:

1. ГОСТ 17.4.4.02.-84. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. – М.: Издательство стандартов, 1985.
1. ГОСТ 17.4.3.01. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. – М.: Гидрометеиздат, 1981.
2. Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. – М.: Гидрометеиздат, 1983.

При отборе проб почв должна быть определена протяженность и топография зон загрязнения, которая зависит от розы ветров, периода выпадения осадков. Для контроля загрязнения тяжелыми металлами отбор проб проводят не менее одного раза в 3 года. При изучении динамики самоочищения отбор проб проводят в течение первого месяца еженедельно, а затем ежемесячно в течение вегетационного периода до завершения активной фазы самоочищения. При контроле загрязнения почв предприятиями промышленности пробные площадки намечают вдоль векторов «розы ветров». При неоднородном рельефе местности пробные площадки располагаются по элементам рельефа. Участки для отбора проб почв должны хорошо отражать структуру района исследования: почвенного покрова, материнской породы, рельефа, геологии и гидрологии. Для контроля загрязнения почв сельскохозяйственных угодий в зависимости от характера источника загрязнений, возделываемой культуры и рельефа местности на каждые 0,5-20 га территории закладывают не менее 1 пробной площадки размером не менее 10×10 м. Точечные пробы отбирают на пробной площадке из одного или нескольких слоев или горизонтов методом конверта (четыре точки в углах и одна в центре). Каждая проба должна представлять собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов или слоев данного типа почвы. Пробы почвы на целине необходимо отбирать на глубине 0-5 см, на пашне – 0-20 см (или на глубине пахотного горизонта). Объединенную пробу составляют путем смешивания точечных проб, отобранных на одной пробной площадке. Для химического анализа объединенную пробу составляют не менее чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг. Для контроля загрязнения почвы веществами, распределяющимися по поверхности, в том числе тяжелыми металлами, точечные пробы отбирают послойно с глубины 0-5 и 5-20 см массой не более 200 г каждая.

Таблица 6.8 – Перечень атомно-абсорбционных методик определения состава почв и отвалов, а также веществ, загрязняющих указанные объекты

Показатель	Наименование методики	Объект	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг	Литература
Оксид железа (III)	Материалы и изделия огнеупорные. Методы определения оксида железа.	Кремнеземы, алюмосиликаты, глиноземно-известковые, магнезиальные материалы.	0,01-6 % Fe_2O_3	ГОСТ 2642.5-86
Кальций в водной вытяжке почв	Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке.	Почвы засоленные	$\geq 1,25$ ммоль/100г Ca	ГОСТ 26428-85
Кальций водорастворимый	Почвы тепличные. Метод определения водорастворимого кальция и магния.	Почвы тепличные	≥ 125 Ca ≥ 25 Mg	ГОСТ 27753.9-88
Кальций обменный	Почвы. Определение обменного кальция и обменного (подвижного) магния методами ЦИНАО.	Все типы почв, кроме карбонатных, загипсованных и засоленных горизонтов.	$\geq 0,3$ ммоль/100г Ca 1-10 ммоль/100г Mg	ГОСТ 26487-85
Кадмий	Определение кадмия в почве	Почвы сельхозугодий.	0,2-20	Методические указания

	атомно-абсорбционным методом.			по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (издание 2-е переработанное и дополненное) – М., 1992.
Подвижные формы кадмия	Определение кадмия в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы сельхозугодий	0,4-40	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., 1989.
	Определение подвижных форм соединений кадмия в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы разного типа	0,5-10	
Марганец обменный	Почвы. Определение обменного марганца методами ЦИНАО.	Почвы разного типа	11-138	ГОСТ 26486-85
Подвижные формы меди	Атомно-абсорбционный метод определения подвижной формы меди.	Почвы разного типа	2-25	МУ 3210-85
	Определение меди в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы сельхозугодий	1-300	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (издание 2-е переработанное и дополненное) – М., 1992.
Медь общая	Определение меди в почве	Почвы сельхозугодий	5-150	Методические указания

	атомно-абсорбционным методом			по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., 1989.
Подвижные формы никеля	Атомно-абсорбционный метод определения подвижной формы никеля в почвах.	Почвы разных типов	3-42	МУ 3210-85
Никель	Определение никеля в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы разных типов	3-42	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., 1989.
Ртуть	Атомно-абсорбционный метод определения ртути в почве	Почвы разных типов	2,5-250	СанПиН 42-128-4433-87
Свинец	Атомно-абсорбционный метод определения свинца в почве	Почвы разных типов	12-120	СанПиН 42-128-4433-87
Свинец валовый	Атомно-абсорбционный метод определения свинца в почве	Почвы сельхозугодий	5-200	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (издание 2-е переработанное и дополненное) – М., 1992. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., 1989.
Свинец подвижный	Атомно-абсорбционный метод определения свинца в почве	Почвы сельхозугодий	1-400	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах

				сельхозугодий и продукции растениеводства (издание 2-е переработанное и дополненное) – М., 1992. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных и продукции растениеводства. – М., 1989.
Подвижные виды хрома	Атомно-абсорбционный метод определения подвижной формы хрома в почве.	Почвы разных типов	2-200	СанПиН 42-128-4433-87
Цинк валовый	Определение цинка в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы сельскохозяйственных	2-150	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных и продукции растениеводства (издание 2-е переработанное и дополненное) – М., 1992. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных и продукции растениеводства. – М., 1989.
Цинк подвижный	Определение цинка в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы сельскохозяйственных	2-300	
Кислоторастворимые формы металлов	Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом	Почвы	от 20 ppm Ni, Cu, Pb, Zn; от 1 ppm Cd; верхний предел не ограничен	РД 52.18.191-89. Методические указания

При отборе точечных проб и составления объединенной пробы должна быть исключена возможность их вторичного загрязнения. Инструменты для отбора проб почв должны быть из прочной пластмассы. Можно применять инвентарь из любой стали, предварительно очистив его от ржавчины. Однако перед взятием пробы слой, который соприкасался с металлом, необходимо удалить острым ножом из пластмассы. При отборе проб не следует употреблять оцинкованные ведра, медные изделия, эмалированные тазы, окрашенные инструменты и детали, содержащие цветные металлы или другие определяемые элементы.

Пробы почвы для химического анализа высушивают до воздушно-сухого состояния по ГОСТ 5180-75. Воздушно-сухие пробы хранят в матерчатых мешочках, в картонных коробках или в стеклянной таре. Отобранные пробы необходимо зарегистрировать в журнале и пронумеровать, заполнив сопроводительный талон. Для определения химических веществ пробу почвы в лаборатории рассыпают на бумаге или кальке и разминают пестиком крупные комки. Затем выбирают включения – корни растений, насекомых, камни, стекло, уголь, кости животных, а также новообразования – друзы гипса, известковые образования и др. Почву растирают в ступке пестиком и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Отобранные новообразования анализируют отдельно, подготавливая их к анализу так же, как пробу почвы. Для определения валового содержания минеральных компонентов из просеянной пробы отбирают представительную пробу массой не более 20 г и растирают ее в ступке из агата, яшмы или плавленого корунда до пудрообразного состояния.

Разложение почв и почвообразующих пород сплавлением.

Удобным способом разложения почв и почвообразующих пород перед их атомно-абсорбционным определением является сплавление с тетраборатом стронция. Присутствие в растворе стронция в сочетании с высокотемпературным пламенем $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ приводит к подавлению взаимных влияний элементов. Плавень $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ получают путем смешивания тонкоизмельченных SrCO_3 и H_3BO_3 и нагревания в муфеле до 300 °С с последующим выдерживанием в течение 1 часа при температуре 700 °С. Тонкоизмельченную пробу массой 0,1 г и 0,5 г плавня смешивают и помещают в графитовую капсулу (тигель). Тигель помещают в высокочастотную индукционную печь и сплавляют содержимое при температуре 1100 °С в течение 15 минут до полной прозрачности плава. Горячий плав вместе с тиглем помещают в стакан с разбавленной азотной кислотой и перемешивают с помощью магнитной мешалки. Раствор разбавляют водой до 200 мл и используют для атомно-абсорбционного анализа. Определение Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg проводят в пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$, для определения Na, K, Mn, Cu, Ni и других элементов используют пламя ацетилен-воздух. Градуировочные растворы готовят разбавлением исходных

растворов элементов раствором, содержащим 50 г $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ и 50 мл 65 %-ной HNO_3 в 1 л.

Для определения порообразующих и некоторых других микроэлементов атомно-абсорбционным методом предложено также сплавление со смесью соды и буры, сплавление с метаборатом лития, кислотное разложение смесью $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (в случае неполного разложения остаток дополнительно сплавляют со смесью соды и буры или метаборатом лития; кремний определяют из отдельной навески). Плав, содержащие метаборат и тетраборат лития, не растворяются в воде и кислотах при комнатной температуре, поэтому для выщелачивания таких плавов их обрабатывают горячей 1М HCl , растворение проводят с использованием магнитной мешалки.

Кислотное разложение почв. При обработке почв, пород и других геологических объектов кислотами в любом сочетании без применения HF всегда имеется риск потери ряда элементов из-за неполноты разложения проб, т.к. при обработке этими кислотами минеральная часть почв полностью не разлагается. В присутствии HF основная часть почвенных минералов (за исключением очень редких и устойчивых) разлагается полностью. При повышенных температурах образуется летучий SiF_4 , который уносится из реакционной среды. Концентрация солей в конечном растворе за счет этого значительно снижается, а самое главное – удаляется кремний, который часто мешает атомно-абсорбционному определению других элементов.

Чтобы определить валовое содержание элементов в почвах обычно используют HF в присутствии H_2SO_4 . Такой прием служит для замедления начальной реакции между HF и тонкоизмельченной почвой и для перевода легколетучих фторидов некоторых элементов в труднолетучие сульфаты. Перед разложением рекомендуется всю массу тонкоизмельченной почвы смачивать водой. Несоблюдение этой рекомендации ведет к перегреву почв и к возможной потере образца за счет разбрызгивания. Однако при атомно-абсорбционном определении элементов сульфат-ион является весьма нежелательным компонентом раствора, подавляющим сигнал многих элементов, а также образующим с некоторыми катионами трудно растворимые осадки.

Удобным компонентом при разложении почвы с помощью HF является HCl , т.к. большинство ее солей легко растворимо, сама кислота легко удаляется при выпаривании, однако при атомно-абсорбционном определении некоторых металлов возможна неполная атомизация получаемых хлоридов. Необходимо также учитывать, что при разложении с HCl и выпаривании растворов возможны потери таких элементов, как As (III), Se (IV), Sb (III), Hg (II) и других, образующих летучие хлориды.

Эффективный способ разложения почв и других силикатных материалов смесью $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ с конечным растворением остатка в разбавленной HNO_3 для определения многих макро- и микроэлементов

описан в Методических рекомендациях по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами (под ред. Зырина Н.Г., Малахова С.Г. – М.: Гидрометеиздат, 1981). Разложение проводят во фторопластовых или стеклоуглеродных стаканах или чашках. К 0,5-1 г смоченной бидистиллятом почвы приливают 3-5 мл царской водки и 10 мл HF, стаканчик медленно нагревают на плитке, выпаривая содержимое до влажных солей. Обработку почв HF (если выпаривание произведено досуха, то и царской водкой) повторяют 2-3 раза, последующие аликвоты HF сокращают до 5 мл. Для удаления фтора сухой остаток обрабатывают концентрированной HNO₃ и выпаривают досуха (операцию повторяют 2 раза). К остатку в стаканчике приливают 10 мл разбавленной HNO₃, нагревают до кипения и фильтруют через фильтр средней плотности в колбу вместимостью 25-50 мл. Стаканчик и фильтр несколько раз промывают 0,5М раствором HNO₃. Полученный раствор используют для определения элементов атомно-абсорбционным методом. Для определения некоторых микроэлементов на фоновом уровне необходимо получить максимально возможную концентрацию элемента в растворе. Практически это можно достичь, растворяя 1 г почвы в конечном объеме растворителя 25 мл. Дальнейшее увеличение навески нецелесообразно.

Кислоторастворимые формы соединений элементов в почвах. Для характеристики содержания в почвах подвижных форм соединений элементов в качестве экстрагентов часто используют кислоты. Так, подвижный кобальт в некарбонатных и малокарбонатных почвах предложено извлекать 1М HNO₃, медь – 1М HCl, Mn – 0,05М H₂SO₄. В этих вытяжках определяют и другие элементы – Fe, Zn, Ni, Pb, Cd и др. Вытяжку 1М HNO₃ успешно используют для извлечения элементов из почв, подверженных техногенным воздействиям. Из сильно загрязненных почв эта вытяжка извлекает 60-95 % тяжелых металлов, поэтому полученные результаты могут быть использованы для характеристики степени загрязнения почв. Массовое отношение навески почвы к раствору экстрагента - 1:10, время взаимодействия - 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивании в течение суток после кратковременного встряхивания. Пробу почвы массой 2-5 г помещают в колбу вместимостью 100 мл, добавляют 20-50 мл соответствующего экстрагента и взбалтывают суспензию на ротаторе в течение 1 часа. Для предупреждения контакта раствора с резиновой пробкой последнюю заворачивают в полиэтиленовую пленку. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают, в последующих определяют микроэлементы с использованием различных пламен. Кислоты, присутствующие в анализируемых растворах до концентрации 1 моль/л, практически не оказывают влияния на определение Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Pb, Cd в пламени ацетилен-воздух. При электротермическом определении элементов в

вытяжках наиболее корректным будет использование процедуры градуировки по методу стандартных добавок.

Подвижные формы соединений элементов в почвах, извлекаемые ацетатно-аммонийным буферным раствором. Подвижные формы соединений Mn, Zn, Ca, Co и др. элементов извлекают ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8. Метод пригоден как для некарбонатных, так и для карбонатных почв, он принят агрохимической службой для оценки обеспеченности почв микроэлементами.

Пробу почвы массой 2-5 г, растертой и просеянной через сито с отверстиями 1 мм, помещают в колбу емкостью 100 мл и приливают 20-50 мл буферного раствора. Суспензию взбалтывают в течение 1 часа или настаивают в течение суток после кратковременного встряхивания. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр в пробирку, первыми порциями ополаскивают пробирку и их выливают. В полученном фильтрате определяют микроэлементы атомно-абсорбционным методом. Градуировочные растворы готовят по стандартным растворам соответствующих микроэлементов, приготовленных на ацетатно-аммонийном буфере. Реактивы для приготовления буфера должны быть квалификации не ниже «х.ч.», вода – бидистиллированная. Одновременно ставят холостой опыт, проводя его через все стадии анализа. Для приготовления 1 л буферного раствора с pH 4,8 берут 108 мл 98 %-ной CH_3COOH и 75 мл 25 %-ного раствора NH_3 , добавляют 800-900 мл бидистиллированной воды, перемешивают, определяют pH и, если необходимо, доводят его величину до 4,8, после чего разбавляют до 1 л.

Определение Co, Cu, Ni в некоторых почвах в ацетатно-аммонийном буферном растворе в пламени невозможно из-за очень низких концентраций этих элементов. Также невозможно определять Cd и Pb в вытяжке из незагрязненных или малозагрязненных почв. Для определения меди достаточно бывает провести простое выпаривание вытяжки с растворением полученного осадка в меньшем объеме (10-кратное концентрирование). Снизить предел обнаружения атомно-абсорбционного определения можно с использованием электротермических атомизаторов либо предварительной экстракцией дитизонатов определяемых элементов из вытяжки.

Сопоставление данных, полученных при извлечении подвижных форм микроэлементов различными экстрагентами, показало, что вытяжка 1M HCl является лучшей для извлечения меди, 1M HNO_3 – кобальта, 1M KCl – цинка, 0,05M H_2SO_4 – марганца, оксалатный буферный раствор с pH 3,3 – молибдена. «Слабые» экстрагенты – 1M раствор уксусной кислоты и ацетатно-аммонийный буфер с pH 4,5 или 4,8 извлекают лишь небольшие количества микроэлементов в раствор. По степени извлечения элементов экстрагенты могут быть расположены в такой последовательности:

Cu 1M HCl \geq 1M $\text{HNO}_3 \approx$ 2,5 % $\text{CH}_3\text{COOH} \approx$ буфер pH 4,8;

Co 1M $\text{HNO}_3 \geq$ 0,02M трилон Б > 1M HCl > 2,5 % $\text{CH}_3\text{COOH} \approx$ буфер pH 4,8;

Zn 1M HNO₃ > 0,02M трилон Б > 1M HCl;

Mn 1M HNO₃ > 0,05M H₂SO₄ > 0,02M трилон Б.

Для характеристики комплексного элементного состояния почв предложено одновременно делать 3 вытяжки:

1. 1M HCl (1M HNO₃) для извлечения элементов, входящих в состав аморфных соединений, что характеризует весь потенциальный запас элемента в почве;
2. аммонийно-ацетатный буфер pH 4,5 для извлечения обменных и растворимых в слабых кислотах форм, что характеризует актуальный запас элемента в почве;
3. 1 % раствор трилона Б в ацетатно-аммонийном буфере (pH 4,5). Он позволяет в дополнение к обменным и растворимым в слабых кислотах формам извлекать элементы из почвенных, в основном органических, комплексов для оценки “актуальных”, доступных растениям запасов тяжелых металлов.

Для оценки потенциальных запасов подвижных форм тяжелых металлов в почве в связи с ухудшением экологической обстановки, необходимостью контроля их содержания в продуктах растительного происхождения используют растворы минеральных кислот. Целесообразно анализировать вытяжки на основе 1M HCl (1M HNO₃) и ацетатно-аммонийного буфера (pH 4,5) с трилоном Б, что позволяет контролировать содержание элементов – загрязнителей параллельно с определением биоэлементов в одних и тех же вытяжках, а также проводить оценку всего потенциально доступного запаса по содержанию в 1M по HCl (1M HNO₃) вытяжке. При этом одновременно по содержанию элементов в вытяжке NH₃⁺ CH₃COOH + трилон Б можно определять критические уровни, при которых возможно загрязнение возделываемых культур.

Для извлечения соединений кадмия и свинца из черноземов и сероземов используют 1M растворы CH₃COOH, NH₄NO₃ и HCl. При изучении поведения хрома в почвах, прочности его связи с компонентами почвы, а также доступности и возможности поступления элемента в растение и его накопления там используют в качестве реагентов 0,1 и 1M HCl, 0,5M HNO₃, 1M CH₃COONH₄, 1M KCl, 0,1M NaF, 0,1M KH₂PO₄, 0,1M NaOH, 1M NH₄Cl.

Обменные формы соединений макро- и микроэлементов в почвах. Обменные формы соединений элементов в почвах определяют после их извлечения 1M раствором CH₃COONH₄. В фильтрате можно определить Ca, Mg, K, Na, Mn, Zn; после концентрирования – Cu, Co, Ni, Pb, Cd. Классическая техника вытеснения обменных форм соединений элементов сводится к следующему: 5-10 г почвы, просеянной через сито с диаметром 1 мм, промывают декантацией 1M раствором CH₃COONH₄ с pH 6,5-7,0 до прекращения реакции на Ca²⁺ – ион. Фильтрат собирают в мерную колбу, доводят до метки 1M раствором CH₃COONH₄, перемешивают, а затем определяют концентрацию элементов атомно-абсорбционным методом. Для

подавления депрессирующего влияния алюминия, фосфора и других элементов на аналитический сигнал Ca и Mg в полученный раствор добавляют спектрохимический буфер (до концентрации 1,5-2 г/л La или Sr). Градуировочные растворы готовят на 1М растворе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с добавлением соответствующих количеств буферного раствора. При определении обменных форм соединений микроэлементов (Zn, Mn, Cu, Co, Ni, Pb, Cd) по упрощенной методике берут 10-20 г почвы, добавляют 100-200 мл 1М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, взбалтывают на ротаторе в течение 1 часа (или настаивают в течение суток) и фильтруют. Co, Ni, Pb, Zn и другие тяжелые металлы можно определить прямым пламенным методом в фильтрате только в почвах, загрязненных этими элементами.

Следует особо остановиться на возможных матричных помехах при атомно-абсорбционном анализе почв, как в пламени, так и в электротермических атомизаторах. В пламени отмечают значительные химические и ионизационные помехи, происхождение которых подробно обсуждено в разделе 4. Типичным примером такого рода помех является понижение сигнала щелочноземельных элементов при определении в растворах вскрытых и подготовленных почв в присутствии алюминия, кремния, фосфора, а также элементов, образующих устойчивые оксиды (алюминий, ванадий, бор, молибден и др.). Устранить помехи в конденсированной фазе можно двумя путями: использовать высокотемпературные пламена, энергия которых достаточно высока, чтобы разрушить молекулы, и добавлять к анализируемым, холостым и градуировочным растворам спектрохимические добавки. В качестве примера можно привести добавление к почвенной вытяжке соли лантана. В почвенно-агрохимической практике лантан, как правило, не является определяемым элементом, и его часто используют в качестве защитного реагента. Ионизационные помехи устраняются путем добавления в анализируемые и градуировочные растворы избытка легкоионизируемых элементов – Cs, Rb, K, Li.

Помехи при получении и переносе аэрозоля возникают из-за различий в составе проб и эталонов, в вязкости, поверхностном натяжении и т.д. Элиминируются эти помехи благодаря использованию метода добавок. Самыми нежелательными кислотами при пробоподготовке почв являются серная и фосфорная кислоты – вызывают депрессирующий эффект. Добавка CH_3COOH вызывает рост сигнала. На примере определения валового содержания Mn в почвах было показано, что при разложении почвы сплавлением со смесью соды и буры наблюдаются значительные помехи со стороны многих элементов. Для устранения влияния Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, P и S на сигнал марганца предложено фотометрировать участок воздушно-ацетиленового пламени, находящийся значительно выше области максимальной чувствительности определения. При кислотном разложении почв смесью HCl, HNO_3 , HF с последующим растворением остатка в HCl или HNO_3 помех встречается гораздо меньше. Например, при кислотном

разложении пробы почвы определение железа возможно по «чистым» градуировочным растворам, содержащим только железо. Определение железа в почвах при разложении сплавлением со смесью буры и соды проводят после буферирования раствором соли лантана, если используют пламя ацетилен-воздух, или по градуировочным растворам, содержащим только железо, при применении пламени $N_2O-C_2H_2$. При определении алюминия в почвах после кислотного разложения необходимо буферирование раствором, содержащим 0,1 мас.% калия (I), при разложении пробы сплавлением со смесью буры и соды определение проводят после буферирования раствором, содержащим 4 мг/мл лантана(III), фотометрируя участок пламени на высоте 4 мм от уровня горелки.

При анализе почвенно-биологических объектов существенно увеличивается неселективное поглощение, что особенно сказывается на правильности и воспроизводимости результатов анализа методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Неселективное поглощение особенно велико при определении малых концентраций элементов, аналитические линии которых расположены в ультрафиолетовой части спектра (200-300 нм). Поэтому при электротермическом атомно-абсорбционном определении микроколичеств металлов в почвах определение обязательно проводят по методу температурно-стабилизированной печи с платформой, описанному в разделах 5.4, 5.6.

В случае определения фоновых содержаний элементов в почвах или при недостаточной чувствительности прибора прибегают к методам предварительного концентрирования. В почвенно-агрохимической практике часто для концентрирования применяют простое упаривание проб до определенного объема с последующим растворением сухого остатка в малом объеме подходящего для атомно-абсорбционной спектроскопии растворителя.

Широко распространенным и универсальным методом концентрирования являются экстракция и соосаждение. При экстракции элементов чаще всего используют в качестве реагента пирролидиндитиокарбамат аммония, который образует комплексы более чем с 30 элементами в широком диапазоне pH. Атомно-абсорбционное определение элементов непосредственно в органических экстрактах метилизобутилкетона позволяет снизить предел обнаружения на два порядка.

Добавление в анализируемый раствор смешивающихся с водой органических растворителей (например, этанола) также может увеличить чувствительность пламенного атомно-абсорбционного метода в 5-10 раз, что часто бывает достаточно для решения конкретных почвенно-агрохимических задач. Например, введение этанола в объемном соотношении 1:1 в ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8 позволяет надежно определять в почве доступную для растений медь. Конечно органические растворители необходимо добавлять в градуировочные и холостые растворы.

6.4. Металлы и сплавы

6.4.1 Цветные металлы и сплавы

Атомно-абсорбционная спектроскопия является преимущественно методом определения металлов. Поэтому неудивительно, что самое широкое применение данный метод получил в различных отраслях металлургического производства. Конечно, этот метод не может конкурировать по экспрессности с оптическим или рентгеновским спектрометром. Однако высокая точность метода и независимость получаемых результатов от многих факторов позволяют отнести атомно-абсорбционный метод к числу наиболее пригодных для поверочного анализа и для целей аттестации состава стандартных образцов, необходимых для калибровки оптических и рентгеновских спектрометров. Кроме того, атомно-абсорбционная спектрометрия оказывается предпочтительной в лабораториях, выполняющих сравнительно небольшой объем анализов, а также анализ металлов, сплавов и продуктов металлургического производства сложного, переменного, а порой и неустановленного состава, для которых отсутствуют стандартные образцы.

При использовании атомно-абсорбционной спектроскопии в цветной металлургии чаще других приходится анализировать следующие типы металлов и сплавов:

- алюминий и его сплавы;
- медь и ее сплавы (бронзы, латуни, мельхиор, нейзильбер и др.);
- свинец и его сплавы (баббиты, припой, типографский сплав и др.).

Сплавы меди с цинком (латуни) содержат от 80 до 20мас.% меди, остальное – цинк. Латуни бывают красные (менее 20мас. % цинка, обладают хорошей тягучестью), желтые (20-50мас.% цинка) и белые (50-80мас.% цинка, хрупкие). Помимо этого выделяют специальные латуни, содержащие кроме Cu и Zn также Pb, Ni, Mn, Fe, Sn, Al.

Сплавы меди с оловом или алюминием (бронзы) содержат 90мас.% меди и 10мас.% олова. Бронзы классифицируют в зависимости от их химического состава на оловянные, алюминиевые, фосфористые, специальные. Последние наряду с Cu и Sn содержат также Al, Pb, Ni, Mn, Fe, Si, Be. К наиболее широко применяемым сплавам меди относятся также ЦАМ (сплавы цинка-алюминия-магния) и мельхиоры (80мас.% Cu, 20мас.% Ni).

Наиболее распространенные алюминиевые сплавы - силумин АК (Al+Si, примеси Fe, Mn, Ca, Ti, Cu, Zn), АВ (Al+Si+Mg, примеси Ca, Zn, Pb, Sn и др.), АМгМц (Al+Mg+Mn).

Баббиты, припой и типографские сплавы содержат в качестве основных компонентов Pb, Sn, Sb. Марки баббитов различаются в зависимости от массовой доли олова (оловянные и свинцовые баббиты). Так, баббит Б83 содержит около 8мас.% сурьмы, 2,5-3,5мас.% меди, 0,8-1,2мас.% кадмия, до 0,3мас.% никеля, 0,1мас.% свинца, остальное - олово. Баббит Б16

содержит лишь 17мас.% олова и 64мас.% свинца. Баббит БК содержит кальций, а БКА – еще и алюминий. Аналогичный состав имеют оловянно-свинцовые припои (ПОС). Специальные припои могут содержать до 5мас.% серебра.

Сплавы никеля – это бронзы, латуни, монетные сплавы, сплавы для электрических сопротивлений. Например, константан (40мас.% Ni, 60мас.% Cu), никелин (31мас.% Ni, 56мас.% Cu, 13мас.% Zn), манганин (4мас.% Ni, 12мас.% Mn, 84мас.% Cu), сплав для зубных протезов – тикониум (68,2мас.% Co + Ni, 30мас.% Cr, 1,8мас.% Be). Атомно-абсорбционным методом часто анализируют бериллий и его сплавы; золото и его сплавы; магний; никель, его сплавы и припои; олово, его сплавы и припои. Химический состав металлов (примеси) и сплавов (нормируемые компоненты и примеси) определяется соответствующим стандартом или техническими условиями.

Особенно следует остановиться на анализе чистых цветных металлов – меди, цинка, алюминия, свинца и т.д. Чистые рафинированные металлы имеют соответствующую маркировку, позволяющую установить их чистоту, например:

например:

Свинец	марка	C0	C1	C2C	C2	C3	C3C		
	массовая доля Pb, %	99,992	99,985	99,99	99,95	99,9	99,5		
Алюминий	марка	A999	A995	A99	A95	A8	A7	A6	A0
	массовая доля Al, %	99,999	99,995	99,99	99,95	99,8	99,7	99,6	99,0
Медь	марка	M0 _к	M0	M1	M2	M3			
	массовая доля Cu, %	99,97	99,93	99,90	99,70	99,50			

Как правило, при анализе чистых металлов содержание самого металла не определяют, а определяют примеси. Массовую долю металла находят как разность 100 % и суммы массовых долей всех нормируемых примесей. Исключение составляет медь – при массовой доле меди от 99,0 до 99,9 % медь в сумме с серебром определяют электрогравиметрически с последующим атомно-абсорбционным определением оставшейся в электролите меди. Если массовая доля меди превышает 99,9 %, ее находят по разности, вычитая сумму определяемых примесей из 100 %.

Нормируемые компоненты некоторых наиболее распространенных цветных металлов и сплавов представлены в табл. 6.9

Из приведенных данных следует, что при анализе цветных металлов и сплавов необходимо определять довольно значительное число элементов в диапазоне содержаний от 10^{-5} до 15-20мас.%.

Таблица 6.9 – Химический состав цветных металлов и сплавов
согласно нормативным документам

Объект анализа	Документ, регламентирующий химический состав	Компоненты	Диапазон содержания, мас. %
Цинк	ГОСТ 3640-94 Цинк. Технические условия.	железо медь мышьяк олово сурьма алюминий свинец кадмий	0,001 – 0,2 0,0005 – 0,08 0,00025 – 0,03 0,0005 – 0,06 0,0005 – 0,05 0,002 – 0,03 0,002 – 3,0 0,001 – 0,3
Сплавы цинковые	ГОСТ 19424-97 (ДСТУ 3586-97) Сплавы цинковые литейные в чушках. Технические условия. ГОСТ 25140-93 Сплавы цинковые литейные. Марки. ГОСТ 21437-95 (ДСТУ 2774-94) Сплавы цинковые антифрикционные. Марки, технические требования и методы испытаний. ГОСТ 21438-95 (ДСТУ 2775-94) Сплавы цинковые антифрикционные в чушках. Технические условия.	алюминий медь магний свинец кадмий железо олово кремний	3 – 13 0,005 – 8 0,005 – 0,1 0,002 – 0,05 0,001 – 0,03 0,01 – 0,4 0,0005 – 0,05 0,005 – 0,1
Свинец	ГОСТ 3778-98 Свинец. Технические условия.	серебро медь цинк висмут мышьяк олово сурьма железо магний кальций натрий	0,0001 – 0,02 0,0002 – 0,2 0,0005 – 0,2 0,001 – 0,2 0,0002 – 0,1 0,0002 – 0,2 0,0002 – 0,4 0,0005 – 0,02 0,0005 – 0,05 0,0005 – 0,05 0,0005 – 0,05
Сплавы свинцово-сурьмянистые	ГОСТ 1292-81 Сплавы свинцово-сурьмянистые. Технические условия.	сурьма медь олово мышьяк висмут цинк железо серебро никель	0,05 – 20 0,001 – 0,3 0,001 – 0,6 0,001 – 1,0 0,01 – 0,15 0,0005 – 0,05 0,0005 – 0,04 0,001 – 0,1 0,0005 – 0,005

Припои оловянно-свинцовые	ГОСТ 21930-76 Припои оловянно-свинцовые в чушках. Технические условия.	олово сурьма медь кадмий мышьяк железо никель цинк алюминий сера висмут	1,8 – 96 0,002 – 6 0,002 – 2 17 – 19 0,002 – 0,05 0,001 – 0,02 0,0005 – 0,08 0,0005 – 0,002 0,0005 – 0,002 0,001 – 0,02 0,002 – 0,20
Баббиты оловянные и свинцовые	ГОСТ 1320-74 Баббиты оловянные и свинцовые. Технические условия.	олово сурьма медь кадмий никель мышьяк свинец железо цинк висмут алюминий	5 – 20 5 – 20 0,1 – 7 0,01 – 1,2 0,1 – 0,5 0,01 – 1 0,1 – 3 0,002 – 0,10 0,001 – 0,15 0,002 – 0,10 0,002 – 0,05
Олово	ГОСТ 860-75 Олово. Технические условия.	мышьяк железо медь свинец висмут сурьма сера цинк алюминий	0,00001 – 0,25 0,00002 – 0,05 0,002 – 0,12 0,005 – 3,1 0,002 – 0,10 0,00001 – 0,35 0,001 – 0,06 0,0003 – 0,002 0,0005 – 0,05
Сурьма	ГОСТ 1089-82 Сурьма. Технические условия.	свинец мышьяк железо сера никель золото натрий	0,02 – 5,0 0,00002 – 4,0 0,008 – 0,15 0,005 – 0,2 0,005 – 0,05 0,000001 – 0,002 0,00005 – 0,0002
Бронзы оловянные	ГОСТ 613-79 Бронзы оловянные литейные. Марки. ГОСТ 5017-74 Бронзы оловянные, обрабатываемые давлением. Марки. ГОСТ 614-97 Бронзы литейные в чушках. Технические условия.	медь олово цинк свинец фосфор никель алюминий железо кремний	50 и более 0,25 – 12,0 0,1 – 30,0 0,002 – 30,0 0,005 – 1,2 0,05 – 2,5 0,001 – 0,25 0,0025 – 0,6 0,001 – 0,30

		сурьма висмут мышьяк магний сера титан марганец	0,001– 0,6 0,001 – 0,02 0,01 – 0,15 0,001 – 0,05 0,001 – 0,10 0,02 – 0,2 0,05 – 0,3
Бронзы безоловян- ные	ГОСТ 614-97 Бронзы литейные в чушках. Технические условия. ГОСТ 493-79 Бронзы безоловянные литейные. Марки. ГОСТ 18175-78 Бронзы безоловянные, обрабатываемые давлением. Марки.	медь олово цинк свинец фосфор никель алюминий железо кремний сурьма марганец мышьяк магний кадмий серебро хром	50 и более 0,01 – 0,5 0,01 – 10 0,002 – 65 0,005 – 1,2 0,05 – 7 0,005 – 13 0,001 – 7 0,01 – 4 0,001 – 0,65 0,01 – 6 0,001 – 0,4 0,001 – 0,05 0,1 – 1,5 0,02 – 2,5 0,2 – 1,5
Медь	ГОСТ 859-78 Медь. Марки.	висмут сурьма мышьяк железо никель свинец олово сера цинк фосфор серебро	0,00005 – 0,02 0,0005 – 0,10 0,0005 – 0,10 0,0005 – 0,10 0,0005 – 0,6 0,0005 – 0,06 0,0005 – 0,06 0,001 – 0,02 0,0005 – 0,006 0,0003 – 0,06 0,001 – 0,005
Сплавы медно- фосфорис- тые	ГОСТ 4515-93 (ДСТУ 2530-94) Сплавы медно-фосфористые. Технические условия.	медь фосфор висмут сурьма железо	80 и более 5 – 14 0,0008 – 0,02 0,001 – 0,20 0,01 – 0,5
Сплавы медно- цинковые (латуни)	ГОСТ 17711-93 Сплавы медно- цинковые (латуни) литейные. Марки. ГОСТ 1020-97 (ДСТУ 3473-96) Латуни литейные в чушках. Технические условия. ГОСТ 15527-70. Сплавы медно- цинковые (латуни),	медь алюминий железо марганец кремний олово свинец сурьма	45 и более 0,005 – 8 0,01 – 5 0,01 – 7 0,05 – 5 0,001 – 5 0,005 – 5 0,001– 0,3

	обрабатываемые давлением. Марки.	фосфор никель цинк висмут мышьяк сера	0,002 – 0,1 0,01 – 7 3,0 – 45,0 0,0005 – 0,05 0,001 – 0,2 0,001 – 0,05
Алюминий и сплавы алюминий- евые	ГОСТ 4784-97 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. ГОСТ 295-98 Алюминий для раскисления, производства ферросплавов и алюминотермии. Технические условия. ГОСТ 1131-76 Сплавы алюминиевые деформируемые в чушках. Технические условия. ДСТУ 2839-94 (ГОСТ 1583-93) Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия.	цинк марганец железо медь магний кремний цирконий натрий мышьяк бериллий титан бор висмут ванадий калий кадмий литий никель олово свинец сурьма хром сумма РЗЭ иттрий скандий галлий кальций	0,004 – 12,0 0,005 – 2,0 0,005 – 2,0 0,001 – 12,0 0,01 – 13,0 0,02 – 25,0 0,002 – 0,5 0,0002 – 0,05 0,002 – 0,04 0,001 – 1,0 0,005 – 0,7 0,0001 – 0,5 0,005 – 1,0 0,005 – 0,5 0,001 – 0,05 0,005 – 1,0 0,05 – 3,0 0,005 – 8,0 0,005 – 1,0 0,01 – 1,5 0,0002 – 0,3 0,001 – 1,0 0,2 – 2,0 0,1 – 2,0 0,02 – 5,0 0,001 – 1,0 0,03 – 0,30
Сплавы магниевого	ГОСТ 14957-76 Сплавы магниевого деформируемого. Марки. ГОСТ 2856-79 Сплавы магниевого литейного. Марки.	алюминий марганец цинк цирконий никель медь кремний бериллий железо кадмий лантан литий калий кальций	0,003 – 12,0 0,01 – 3,0 0,02 – 8,0 0,00005 – 1,5 0,0005 – 0,4 0,001 – 0,8 0,003 – 0,6 0,0001 – 0,015 0,001 – 0,2 0,02 – 2,0 0,2 – 2,0 10,0 – 25,0 0,002 – 0,02 0,01 – 0,2

		натрий	0,001 – 0,05
		неодим	1,0 – 5,0
		сумма РЗЭ	0,3 – 5,0
		церий	0,1 – 1,5
		серебро	0,5 – 2,0
		титан	0,001 – 0,02
		хлор	0,002 – 0,01
Никель и сплавы никелевые	ГОСТ 492-73. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки.	медь	0,005 и выше
		никель	0,5 и выше
		кобальт	0,02 – 1,5
		цинк	0,001 – 30
		железо	0,001 – 6,5
		марганец	0,001 – 15,0
		кремний	0,001 – 1,6
		алюминий	0,005 – 3,5
		вольфрам	2 – 4
		магний	0,002 – 0,20
		мышьяк	0,0005 – 0,05
		хром	8 – 11
		сурьма	0,0005 – 0,05
		висмут	0,0005 – 0,02
		сера	0,001 – 0,05
		фосфор	0,0005 – 0,05
		свинец	0,002 – 2,5
		титан	0,05 – 0,4
		олово	0,0005 – 0,25

Роль атомно-абсорбционного метода в решении этой сложной задачи иллюстрируют данные табл. 6.10, в которой приведены сведения об атомно-абсорбционных методиках, включенных в стандарты на методы химического анализа цветных металлов и сплавов.

Из представленных в табл. 6.10 данных видно, что атомно-абсорбционный метод, наряду с другими, включен во многие государственные стандарты и обеспечивает определение более 15 элементов в широком диапазоне содержаний.

Таблица 6.10 – Стандартные атомно-абсорбционные методики при анализе цветных металлов и сплавов

Наименование нормативного документа	Определяемые элементы	Диапазон определяемых концентраций, мас. %
ГОСТ 19251.1-79, ГОСТ 19251.3-79, ГОСТ 19251.4-79, ГОСТ 19251.6-79. Цинк. Методы анализа. ГОСТ 19251.7-93 Цинк. Методы определения алюминия. ГОСТ 23957.1-80, ГОСТ 23957.2-80. Цинк. Методы атомно-абсорбционного определения Pb, Cd, Sb и Sn.	свинец кадмий железо медь олово алюминий сурьма	0,002 – 3,0 0,001 – 0,3 0,001 – 0,2 0,0005 – 0,08 0,01 – 0,06 0,002 – 0,03 0,0005 – 0,05

ГОСТ 25284.1-95- ГОСТ 25284.8-95. Сплавы цинковые. Методы анализа.	алюминий медь магний свинец железо кадмий	3 – 13 0,005 – 8 0,005 – 0,1 0,0025 – 0,05 0,01 – 0,4 0,001 – 0,03
ГОСТ 11739.4-78, ГОСТ 11739.9-78, ГОСТ 11739.13-78, ГОСТ 11739.16-78-ГОСТ 11739.18-78, ГОСТ 11739.20-78, ГОСТ 11739.21-78, ГОСТ 11739.3-82, ГОСТ 11739.6-82, ГОСТ 11739.7-82, ГОСТ 11739.11-82- ГОСТ 11739.20-82, ГОСТ 11739.23-82, ГОСТ 11739.24-82, ГОСТ 11739.1-90, ГОСТ 11739.2-90, ГОСТ 11739.4-90, ГОСТ 11739.5-90, ГОСТ 11739.8-90, ГОСТ 11739.9-90, ГОСТ 11739.10-90, ГОСТ 11739.16-90, ГОСТ 11739.17-90, ГОСТ 11739.18-90, ГОСТ 11739.19-90, ГОСТ 11739.21-90, ГОСТ 11739.22-90, ГОСТ 11739.25-90, ГОСТ 11739.26-90, ГОСТ 11739.11-98, ГОСТ 11739.12-98, ГОСТ 11739.13-98, ГОСТ 11739.24-98, ГОСТ 11739.6-99, ГОСТ 11739.7-99, ГОСТ 11739.14-99, ГОСТ 11739.15-99, ГОСТ 11739.23-99. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы анализа. ГОСТ 12697.2-77, ГОСТ 12697.3-77, ГОСТ 12697.5-77- ГОСТ 12697.11-77. Алюминий. Методы химического анализа. ГОСТ 1762.1-71 – ГОСТ 1762.7-71. Силумин в чушках. Методы анализа.	цинк марганец железо медь магний натрий бериллий висмут ванадий калий кадмий литий никель олово свинец сурьма хром иттрий скандий галлий	0,01 – 12,0 0,01 – 3,0 0,01 – 2,0 0,01 – 7,0 0,01 – 12,0 0,0002 – 0,05 0,001 – 1,0 0,05 – 1,0 0,05 – 0,5 0,001 – 0,05 0,01 – 1,0 0,05 – 3,0 0,005 – 8,0 0,01 – 1,0 0,01 – 1,5 0,01 – 0,3 0,01 – 1,0 0,1 – 2,0 0,1 – 5,0 0,05 – 1,0
ГОСТ 1953.1-79-ГОСТ 1953.12-79, ГОСТ 1953.13-79, ГОСТ 1953.14-79, ГОСТ 1953.15-79, ГОСТ 1953.16-79-ГОСТ 1953.17-79 Бронзы оловянные. Методы анализа.	цинк никель свинец железо висмут алюминий марганец магний	0,1 – 30,0 0,05 – 2,5 0,002 – 30,0 0,0025 – 0,6 0,001 – 0,02 0,001 – 0,25 0,05 – 0,3 0,001 – 0,05
ГОСТ 15027.1-77- ГОСТ 15027.12-77, ГОСТ 15027.14-77, ГОСТ 15027.16-86-ГОСТ 15027.18-86. Бронзы безоловянные. Методы анализа.	алюминий железо марганец олово свинец сурьма никель цинк висмут	0,01 – 13,0 0,01 – 7 0,01 – 6 0,05 – 7 0,002 – 12 0,01 – 10 0,02 – 2,5 0,2 – 1,5 0,1 – 1,5
ГОСТ 1652.1-77- ГОСТ 1652.8-77, ГОСТ 1652.9-77, ГОСТ 1652.10-77- ГОСТ 1652.13-77. Сплавы медно-цинковые. Методы анализа. ГОСТ 24978-91. Сплавы медно-цинковые. Методы определения цинка.	алюминий железо марганец олово свинец сурьма никель цинк	0,03 – 8 0,01 – 2 0,01 – 4 0,005 – 2 0,005 – 4,5 0,001 – 0,2 0,01 – 1 0,001 – 6,0

	висмут	0,0005 – 0,05
ГОСТ 13938.2-78 – ГОСТ 13938.12-78. Медь. Методы анализа.	железо никель свинец цинк серебро	0,002 – 0,10 0,02 – 0,4 0,001 – 0,1 0,0005 – 0,006 0,001 – 0,004
ГОСТ 26880.1-86 – ГОСТ 26880.2-86 Свинец. Атомно-абсорбционные методы анализа. ГОСТ 20580.1-80 – ГОСТ 20580.8-80. Свинец. Методы химического анализа.	серебро медь цинк висмут мышьяк олово сурьма железо магний кальций натрий	0,0002 – 0,015 0,0003 – 0,15 0,0005 – 0,2 0,002 – 0,2 0,01 – 0,1 0,01 – 0,2 0,0002 – 0,25 0,0005 – 0,015 0,0005 – 0,02 0,0005 – 0,02 0,0005 – 0,05
ГОСТ 1293.1-83 – ГОСТ 1293.5-83, ГОСТ 1293.7-83, ГОСТ 1293.10-83 – ГОСТ 1293.13-83. Сплавы свинцово-сурьмянистые. Методы химического анализа.	медь мышьяк висмут цинк железо серебро никель	0,001 – 0,3 0,001 – 1,0 0,01 – 0,15 0,0005 – 0,05 0,0005 – 0,04 0,001 – 0,1 0,0005 – 0,005
ГОСТ 21877.1-76- ГОСТ 21877.11-76. Баббиты оловянные и свинцовые. Методы анализа	медь кадмий никель свинец железо цинк висмут алюминий	0,1 – 7 0,01 – 1,2 0,1 – 0,5 0,1 – 3 0,002 – 0,1 0,001 – 0,15 0,002 – 0,10 0,002 – 0,05
ГОСТ 1367.2-83 – ГОСТ 1367.7-83, ГОСТ 1367.10-83. Сурьма. Методы анализа.	железо никель золото натрий	0,008 – 0,15 0,005 – 0,05 0,000001 – 0,002 0,00005 – 0,0002
ГОСТ 15483.1-78 – ГОСТ 15483.10-78. Олово. Методы анализа.	железо медь свинец висмут цинк	0,002 – 0,05 0,005 – 0,10 0,005 – 3,1 0,01 – 0,10 0,0003 – 0,002
ГОСТ 6689.1-92 – ГОСТ 6689.2-92, ГОСТ 6689.4-92 – ГОСТ 6689.9-92, ГОСТ 6689.11-92 – ГОСТ 6689.15-92, ГОСТ 6689.17-92 – ГОСТ 6689.22-92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы анализа	цинк железо марганец магний сурьма висмут свинец олово	0,1 – 0,6 0,01 – 6,5 0,01 – 1,5 0,002 – 0,05 0,001 – 0,05 0,001 – 0,02 0,002 – 0,1 0,01 – 0,25

ГОСТ 6674.1-96-ГОСТ 6674.3-96. Сплавы медно-фосфористые. Методы анализа	висмут сурьма железо	0,0008 – 0,02 0,001 – 0,20 0,01 – 0,5
ГОСТ 3240.1-76 – ГОСТ 3240.21-76. Сплавы магниевые. Методы анализа.	алюминий марганец цинк никель медь бериллий железо кадмий калий кальций натрий серебро	0,003 – 12,0 0,01 – 3,0 0,02 – 8,0 0,0005 – 0,4 0,001 – 0,8 0,0001 – 0,015 0,001 – 0,2 0,02 – 2,0 0,002 – 0,02 0,01 – 0,2 0,001 – 0,05 0,5 – 2,0
ГОСТ 27225-87. Баббиты кальциевые. Метод атомно-абсорбционного определения магния, меди и алюминия.	медь магний алюминий	0,01 – 0,20 0,01 – 0,20 0,02 – 0,20
ГОСТ 9519.3-77. Баббиты кальциевые. Метод атомно-абсорбционного спектрального анализа.	кальций натрий цинк	0,1 – 1,2 0,1 – 1,2 0,001 – 0,06

Точность результатов атомно-абсорбционного метода при анализе цветных и черных металлов и сплавов обеспечивает отбор представительной пробы. Состав материала цветных и черных металлов и сплавов не может быть совершенно однородным по всей массе. Неоднородность химического состава сплавов обусловлена ликвацией.

Кристаллизация сплава проходит не при определенной температуре в отличие от чистых металлов, а в некотором интервале температур. Химический состав закристаллизовавшихся при разной температуре частей сплава оказывается неодинаковым. Отдельные составляющие сплава при охлаждении перемещаются в глубинные зоны слитка и застывают в последнюю очередь. В результате поверхность металла чище его объема. Это явление иногда обнаруживается визуально. Например, в желтых с красноватым оттенком сплавах меди с оловом можно наблюдать белые пятна олова. Причем таких пятен в объеме сплава больше, чем на его поверхности. Значительная ликвация наблюдается для сплавов свинца и цинка, меди и свинца, цинка и олова, меди и серебра.

В связи с этим главная задача при отборе проб металлов и сплавов – обеспечение представительности пробы. Отбор проб цветных металлов и сплавов регламентирован либо техническими условиями на данный сплав, например, ГОСТ 3640-94 «Цинк. Технические условия», или СТ СЭВ 456-77, ГОСТ 3778-98 «Свинец. Технические условия», или ГОСТ 21930-76 «Припой оловянно-свинцовые в чушках. Технические условия», либо общим стандартом по отбору и подготовке проб для химического анализа. Для цветных металлов и сплавов – это ГОСТ 24231-80 «Цветные металлы и сплавы. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического

анализа» и ГОСТ 28053-89 «Стружка цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки проб и методы испытания» (для сплавов Al, W, Cu, Mo, Ni, Sn, Pb, Ti, Zn). Указанные стандарты нормируют отбор проб заготовок и полуфабрикатов, а также стружки. Точечные пробы от чушек, отливок, слитков, прутков, профилей проволоки отбираются сверлением, фрезерованием, распиловкой, резкой, обточкой. Для отбора точечных проб должны применяться машины и инструменты, исключающие загрязнение пробы. Поверхность заготовок или полуфабрикатов перед отбором проб должна быть очищена от поверхностных загрязнений и оксидов (металлической щеткой, обточкой, фрезерованием или другими способами). Точечную пробу от катодов отбирают сверлением насквозь в пяти точках – в середине и в четырех по углам на расстоянии от 50 до 100 мм от края. В технических условиях оговорено, сколько чушек из партии металла следует взять для химического анализа. Каждую чушку, отобранную в выборку, или слиток толщиной до 100 мм сверлят насквозь в пяти точках: в середине и в четырех точках по диагонали – на расстоянии от $1/5$ до $1/6$ диагонали от угла. При толщине чушки или слитка более 100 мм заготовки сверлят в шести точках: по три на верхней и нижней поверхностях, при этом одно сверление проводят в середине и два на расстоянии от $1/5$ до $1/6$ диагонали от углов, на глубину, равную половине высоты заготовки. При подготовке объединенной пробы полученные точечные пробы тщательно перемешивают на чистой поверхности и, при необходимости, измельчают до получения частиц необходимых размеров. В зависимости от массы объединенной пробы при подготовке пробы для химического анализа отбирают квартованием часть объединенной пробы или используют всю объединенную пробу. При квартовании объединенную пробу равномерно распределяют на поверхности и разбивают на четыре равных сектора двумя пересекающимися в центре перпендикулярными друг к другу прямыми линиями. Для квартования рекомендуется применять крестовину. Металл двух диаметрально противоположных секторов отбрасывают, а двух других – соединяют вместе. При необходимости эту операцию повторяют, каждый раз отбрасывая металл противоположных секторов. Минимальную массу лабораторной пробы устанавливают в зависимости от числа определяемых элементов и в соответствии с требованиями стандартов на методы химического анализа, а также с учетом массы запасной пробы. Лабораторная проба немагнитных металлов и сплавов должна быть очищена от возможных примесей железа магнитом достаточной мощности. Лабораторную пробу делят на две равные части и помещают в две соответствующие упаковки, обеспечивающие сохранность проб; одна предназначена для химического анализа у изготовителя, другая сохраняется на случай появления разногласий в оценке качества партии. По требованию потребителя лабораторную пробу делят на три равные части, при этом третья часть предназначена для проведения химического анализа у потребителя. При разногласиях в оценке качества допускается отбор проб для химического

анализа повторить. Каждая упаковка должна быть снабжена этикеткой с указанием вида заготовки или полуфабриката, марки металла или сплава, номера партии или плавки, даты отбора пробы, товарного знака или наименования предприятия – изготовителя. В каждую упаковку должна быть вложена такая же этикетка. Упаковки должны быть запломбированы. Срок хранения запасных проб – не менее 6 месяцев.

При отборе проб стружки цветных металлов и сплавов масса точечной пробы должна быть не менее 1 кг. Минимально необходимое число точечных проб зависит от однородности партии стружки и при массе партии свыше 20 т составляет 32 минимально необходимых точечных проб. Отбор точечных проб при разгрузке стружки проводят в начале, середине и конце разгрузки с каждой вновь образующейся поверхности. Точки отбора точечных проб располагают в шахматном порядке по всей поверхности опробуемого материала. Отбор точечных проб сыпучей стружки проводят методом вычерпывания: выкапывают лунки глубиной 200-400 мм, и вдоль стенок лунок в один-два приема совком снизу вверх отбирают точечную пробу. Содержимое совка ссыпают в закрывающуюся тару. Отобранные таким образом точечные пробы составляют объединенную пробу. Отбор точечных проб смеси сыпучей и витой стружки проводят от сыпучей части совком, от витой – с помощью ножниц.

Объединенную пробу стружки подвергают рассеву на сите с дополнительным измельчением материала, оставшегося на решетном полотне. Объединенную пробу перемешивают и сокращают квартованием. Половину объединенной пробы (около 10 кг) массой не менее 2 кг используют для определения показателей качества. Другую часть пробы взвешивают и хранят на случай расхождения между результатами анализа и данными, указанными в отгрузочными документах (до момента исключения разногласий). Хранят пробы в закрытой опломбированной таре, заполненной на 3/4 объема. В тару с пробой вкладывают этикетку, содержащую номер пробы, наименование материала, номер партии, массу пробы, дату отбора.

Далее проводят испытание лабораторной пробы. Однородность партии по физическому состоянию устанавливают рассеиванием на сите и определением отношения (в %) массы стружки, оставшейся на решетном полотне, к массе объединенной пробы. Если это отношение не превышает 5 %, партию считают однородной, в противном случае – неоднородной. Далее определяют засоренность пробы – наличие механических примесей неметаллического характера (мусор, дерево, упаковочные и строительные материалы). Оставшуюся после удаления мусора стружку сушат при температуре $(400 \pm 10) ^\circ\text{C}$ до постоянной массы и рассчитывают влажность и содержание масел. После удаления влаги и масел магнитом извлекают фракцию черных металлов. Ручной сортировкой из магнитной фракции выбирают цветные металлы, а из немагнитной – немагнитные черные металлы. Далее проводят определение металлургического выхода стружки алюминия, меди и их сплавов. Каждую пробу стружки, полученную после

удаления мусора, помещают в тигель под слой предварительно расплавленного флюса массой 300-500 г. Для стружки алюминия и его сплавов флюс должен состоять из NaCl и KCl в соотношении 1:1. Температура плавки 750-800 °С. Для стружки меди, латуни, оловянной бронзы флюс должен состоять из буры; для стружки алюминиевой бронзы – из криолита. Температура плавки стружки не должна превышать: для меди и алюминиевой бронзы – 1150 °С, оловянной бронзы – 1100 °С, латуни – 1000 °С. После полного расплавления пробы металл перемешивают, дают отстояться в течение 2 мин, снимают шлак, металл выливают в кокиль и используют для спектрального анализа, а остаток помещают в подогретую изложницу и используют для химического анализа. Пробу для химического анализа отбирают сверлением чушки.

Отбор проб шлаков цветной металлургии проводят по ГОСТ 28192-89 «Отходы цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки проб и методы испытаний». От шлака крупностью менее 10 мм отбирают предварительную пробу, составляющую 2,5 % массы партии, в том числе крупностью 1-50 мм – 5 %, крупностью 50 мм и более – 10 %. Минимальная масса точечной пробы зависит от массы и однородности партии. Например, при размере максимального куска пробы 10 мм минимальная масса точечной пробы составляет не менее 1 кг.

Алюминий и его сплавы. Подготовка образцов сплавов алюминия к анализу атомно-абсорбционным методом основана на амфотерных свойствах матрицы, для вскрытия которой можно использовать как кислоты, так и щелочи. Наличие кремния в сплавах и лигатурах алюминия заставляет, как правило, отдавать предпочтение щелочному растворению или вводить значительное количество фторидов в качестве комплексантов. При повышенных требованиях к точности определения кальция, магния, меди и других элементов рекомендуется количественно выделять кремния из растворов, содержащих H_2SO_4 или $HClO_4$, посредством отгонки тетрафторида кремния или разложения образцов в автоклавах. Согласно ГОСТ 11739-82 и 11739-90 алюминиевые сплавы растворяют в HCl (1:1) с добавлением пероксида водорода. При необходимости раствор слегка подогревают. Избыток пероксида водорода после растворения пробы удаляют кипячением. Если массовая доля кремния не превышает 1 %, а раствор непрозрачен, его фильтруют через сухой фильтр средней плотности («белая лента») в мерную колбу, промывая осадок на фильтре 3-4 раза горячим раствором хлороводородной кислоты (1:99).

При содержании кремния более 1 мас.% фильтр вместе с содержимым озоляют в платиновом тигле, не допуская воспламенения, и прокаливают при температуре около 550 °С. После охлаждения добавляют 2 мл раствора серной кислоты (1:1), 5 мл 40 %-ного раствора фтороводородной кислоты и по каплям азотную кислоту до получения прозрачного раствора. Затем раствор выпаривают досуха и прокаливают в течение нескольких минут при температуре 700 °С. После охлаждения остаток растворяют в азотной

кислоте (1:4) и, при необходимости, фильтруют и присоединяют к полученному фильтрату. Параллельно через все стадии анализа проводят холостой опыт. Растворы переносят в мерные колбы, разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и, если необходимо, разбавляют растворы проб в соответствии с методикой анализа.

Растворы алюминиевых сплавов в смеси HNO_3 и HBF_4 используют для определения в них Sb, Cr, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, Si, Sn, Ti и Zn в пламенах C_2H_2 -воздух и C_2H_2 - N_2O . Навеску сплава 0,5 г растворяют в пластиковом стакане в 25 мл 40 %-ного раствора HNO_3 при нагревании. После прекращения реакции к охлажденному до 50 °С раствору добавляют 6 мл HF, через 10 мин - 20 мл 20 %-ного раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и разбавляют раствор до объема 100 мл. Из исходного раствора, а также из растворов, полученных его разбавлением, определяют элементы, содержащиеся в сплавах.

Влияние основы сплава на результаты анализа выражается в снижении интенсивности абсорбционных линий вследствие физической блокировки и помех в конденсированной фазе. Помехи учитываются введением фонового раствора алюминия, приготовленного из Al осч, в градуировочные растворы, использованием пламени N_2O - C_2H_2 , а также введением в градуировочные и анализируемые растворы солей стронция или лантана в качестве освобождающих реагентов. Присутствие кремния снижает аналитический сигнал магния и меди в пламени C_2H_2 -воздух; медь и литий мешают при определении магния, медь – при определении цинка.

Значительное снижение пределов обнаружения элементов при одновременном улучшении селективности определений достигается при использовании методов экстракционного концентрирования (табл. 6.11).

Таблица 6.11 – Экстракционно-атомно-абсорбционные методы анализа цветных материалов

Анализируемые сплавы на основе	Определяемый элемент	Реагент	Растворитель	Характеристика водной фазы	Чувствительность, %
Al	Cu	батофенантролин, диэтилдитиокарбамат Na	метилизобутилкетон	–	$3 \cdot 10^{-3}$
	Fe	–	то же	7М HCl	$5 \cdot 10^{-4}$
	Zn	8-оксихинолин или дитизон	то же	pH 9,0-9,6	$1 \cdot 10^{-4}$
	Bi	дибензилдитиокарбамат	то же	0,2М HNO_3 0,5-1М HCl	0,5 мкг/мл
	Zn, Fe, Ni, Cu, Pb, Ga, V, Sb, Cd, Bi	пирролидиндителиокарбамат	то же	HCl (1:1)	$(1-20) \cdot 10^{-5}$
	Zn, Pb, Mg, Cu, Fe, Cr,	диэтилдитио-	то же	pH 3	$1 \cdot 10^{-5}$

	Mn, Cd	карбамат			
	Sb, Bi, Pb, Sn	триоктилфосфин оксид	то же	10М HCl	$(2-10) \cdot 10^{-4}$
	Be	—	ацетилацетон	pH 5-7	$1 \cdot 10^{-3}$
	Cd	три-н-октиламин	метилизобутилкетон	HCl 1:4	$1 \cdot 10^{-5}$
	Sb	—	то же	6М HCl	$1 \cdot 10^{-3}$
Bi	Zn	8-оксихинолин или дитизон	метилизобутилкетон	pH 9,0-9,6	$1 \cdot 10^{-4}$
Cu, Pb, Zn, Cd, Co	Fe	—	метилизобутилкетон	HCl (2:3)	10^{-3}
	Ag	диэтилдитиокарбамат	метилизобутилкетон	HCl+HClO ₄	10^{-4}
Cu	Au	—	изоамиловый спирт	HCl	0,2 мкг/мл
	Pb	—	метилизобутилкетон	HCl	$1 \cdot 10^{-3}$
	Zn	8-оксихинолин или дитизон	то же	pH 9,0-9,6	$1 \cdot 10^{-4}$
	Ag	дитизон, диаминоциклогексатетрауксусная кислота	CCl ₄	pH 3,0	$1 \cdot 10^{-4}$
	Se	ацетофенон, 3,3-диаминобензидин	CHCl ₃ , толуол	pH 6,5 pH 2-2,5	1мкг/мл $2,3 \cdot 10^{-11}$
	Te	—	метилизобутилкетон	4М HCl	$1 \cdot 10^{-4}$
	Sb	—	то же	HCl	0,1 мкг/мл
Ni	Bi	10 % KI	то же	HCl	$2 \cdot 10^{-5}$
	Bi	пирролидиндитиокарбамат	то же	HCl+HNO ₃	$1 \cdot 10^{-4}$
Nb	Mo	8-оксихинолин	бутанол	pH 4,5	$6 \cdot 10^{-3}$
	Mo	8-оксихинолин	этилацетат	pH 4,5	$1 \cdot 10^{-4}$
Sn	Cd	теноилтрифтор-ацетон, о-фенантролин	ксилол	pH 5,0	$2 \cdot 10^{-4}$
Re	Cd, Mg, Zn, Mn, Ag, Cu, Fe, Cr	три-н-октиламин	толуол	H ₂ O ₂	$5 \cdot 10^{-8}$
Pb	Tl	Br ⁻	метилизобутилкетон	1М HNO ₃	0,2 мкг/мл
	Zn	8-оксихинолин, дитизон	то же	pH 9-9,6	10^{-4}
Zn	In	диэтилдитиокарбамат	метилизобутилкетон	pH 4,5-5	10^{-4}

Групповое определение 18 примесей в высокочистом алюминии проводят по следующей схеме. После растворения пробы в HCl (1:1) добавляют раствор пирролидиндитиокарбамата натрия и экстрагируют образовавшиеся с этим экстрагентом комплексы Zn, Fe, Ni, Cu, Pb, Ga, V, Sb, Cd и Bi метилизобутилкетон, затем экстрагируют кремний метилизобутилкетон в виде кремнемолибденовой кислоты и олово в виде комплекса с кверцетином. После растворения алюминия в NaOH отделяют гидроксиды Cu, Mn, Fe, Mg, Ti, Bi, Ni, Co и Ag. Последние растворяют в HCl и измеряют абсорбционность экстрактов и солянокислого раствора в пламени C₂H₂-N₂O для V, Si, Sn, Mn и Ti или в пламени C₂H₂-воздух для остальных примесей. При навеске 10 г и конечном объеме 100 мл предел обнаружения составляет $(1-5) \cdot 10^{-4}$ мас.% для большинства примесей и достигает $5 \cdot 10^{-5}$ мас.% для Mg, Ag и $2 \cdot 10^{-5}$ мас.% для цинка.

Прямым атомно-абсорбционным методом в пламенах различного типа после растворения пробы проводят определение алюминия (в лигатурах), а также бериллия, висмута, галлия, железа, кадмия, кальция, кремния, лития, магния, марганца, меди, никеля, олова, свинца, сурьмы, хрома, цинка. Диапазон определяемых содержаний, предел обнаружения и метрологические характеристики методик, а также условия определения достаточно подробно изложены в монографиях и методических руководствах.

При контроле химического состава шлаков, образующихся при производстве алюминиевых сплавов, навеску 1 г подготовленной пробы помещают в стакан, приливают горячую прокипяченную дистиллированную воду и нагревают до прекращения растворения. Остаток шлака, не растворившегося в воде, отфильтровывают через фильтр «белая лента», промывают водой и собирают фильтрат вместе с промывными водами в мерную колбу. Полученный раствор используют для атомно-абсорбционного определения магния и эмиссионного пламенно-фотометрического определения натрия и калия. Фильтр вместе с остатком шлака переносят в стакан, в котором вели растворение, приливают 100 мл HCl (1:5) и растворяют при слабом нагревании. После прекращения растворения отфильтровывают не растворившуюся часть шлака через фильтр «синяя лента» с небольшим количеством беззольной бумажной массы, промывают горячей водой, собирают фильтрат и промывные воды в мерную колбу, охлаждают, разбавляют водой до метки. Полученный раствор используют для определения металлических составляющих шлака: алюминия, магния, железа, марганца, никеля, хрома, цинка. Нерастворившуюся часть шлака вместе с фильтратом помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют и прокалывают в муфельной печи при 700-800 °С в течение 40-50 мин. К осадку прибавляют 5-6 капель H₂SO₄, 2-3 мл HF и нагревают до прекращения выделения паров серного ангидрида. Затем осадок сплавляют с 12-15 г пиросульфата калия при 700-800 °С. Если осадок не сплавился, в тигель добавляют еще 1 г пиросульфата калия, 4-5 капель серной кислоты и

вновь сплавляют. После этого содержимое тигля охлаждают и выщелачивают плав в 50-ю мл хлороводородной кислоты (1:1). Полученный раствор количественно переводят в мерную колбу и определяют в нем содержание алюминия и магния с последующим пересчетом полученных результатов на оксиды алюминия и магния.

Медь, ее сплавы и припои. Присутствие склонных к гидролизу Sn, Sb и Si в ряде сплавов меди создает трудности при разложении проб и последующей консервации растворов до момента измерения аналитического сигнала. Единого способа разложения проб материалов на основе меди практически не существует. Безоловянные бронзы типа БрАЖ, БрАЖН, БрАЖМц, безоловянные латуни типа Л63, ЛС59-1 и др. целесообразно растворять в азотной кислоте (1:1). Кремнистые бронзы типа ВБрЗ, БрКН, БрКМц растворяют в царской водке. После растворения навески в раствор добавляют 10-20 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до густых белых паров. Выделившуюся кремневую кислоту перед взятием аликвотной части раствора отфильтровывают.

Сурьмянистые бронзы типа ВБ24Н, ВБ23НП, оловянные бронзы всех марок, оловянные латуни растворяют в смеси кислот, состоящей из 2 частей HNO_3 (1:1) и 1 части 50 %-ного раствора винной кислоты при слабом нагревании, не давая упариваться раствору. В зависимости от состава проб возможны следующие варианты вскрытия проб.

Навеску бронзы массой 1 г, содержащую кремний, помещают в платиновую чашку, приливают 10 мл HNO_3 (1:1), после растворения добавляют 2-3 мл HF и упаривают до влажных солей. Затем приливают 10 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают раствор до выделения белого дыма. Чашку охлаждают и растворяют соли в 50-60 мл горячей воды.

Навеску бронзы массой 1 г, содержащую олово, помещают во фторопластовый стакан вместимостью 250 мл, добавляют 0,4-0,5 мл HF и 15 мл HNO_3 (1:1), накрывают стакан крышкой из фторопласта и растворяют сначала на холоду, а затем при нагревании.

При анализе сплавов, содержащих больше 0,2мас.% Sn, можно удалять олово или связывать его в прочный комплекс. В первом случае навеску пробы 0,5 г растворяют в смеси $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ (1:1). Раствор выпаривают почти досуха, приливают 10 мл воды, 1-2 мл H_2O_2 и вновь выпаривают досуха, повторяя эту операцию еще 2-3 раза, до полного удаления олова. К раствору прибавляют 5 мл HNO_3 и вновь выпаривают его досуха. Затем приливают 15 мл HNO_3 (1:1) и разбавляют раствор до определенного объема.

Во втором случае навеску растворяют в платиновой чашке в 15 мл HNO_3 (1:1) с добавлением 0,5-1,0 г NH_4F , или NaF, или 0,5-1,0 мл HF. После удаления оксидов азота кипячением приливают 15 мл прокипяченной HNO_3 и 20 мл раствора H_3BO_3 (30 г/л).

Следует также отметить, что большинство медных сплавов сравнительно легко растворяется в смесях 25 %-ных растворов HNO_3 и HCl

или H_3PO_4 . При этом осадки при растворении сплавов с содержанием олова до 5 мас. % выпадают только через 8 часов после разбавления растворов до рабочих концентраций. При дополнительном введении HCl осадки вообще не образуются. В смеси HNO_3 и H_3PO_4 растворяется большинство сплавов и припоев на основе меди, содержащих до 5 мас.% Sn. При этом необходимо учитывать растворимость свинца в концентрированных растворах HCl .

Медь не оказывает существенного влияния на сигнал определяемых элементов, однако следует иметь в виду, что в высокотемпературных пламенах наблюдается проявление матрицей свойств ионизационного буфера, приводящее к возрастанию сигнала исследуемых элементов.

Изучены условия атомно-абсорбционного метода определения Co, Zn, Te, Sb, Bi, Sn, Cd и Pb в латунях. Навеску латуни растворяют в смеси 10 мл HCl (1:1), 5 мл HNO_3 (1:1) и 85 мл H_2O . Градуировочные растворы должны содержать такие же количества меди. Для определения олова используется пламя $\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2\text{O}$, для остальных элементов – пламя смеси $\text{C}_2\text{H}_2\text{-воздух}$.

При анализе электролитической меди после растворения навески в смеси HNO_3 и HCl , медь удаляют электролизом. Устранение возможных помех проводят, используя метод добавок. При недостаточной чувствительности прибора используют предварительное концентрирование определяемых элементов или электротермические атомизаторы. Обязательной при анализе является проверка правильности результатов анализа с использованием государственных стандартных образцов или стандартных образцов предприятия.

Никель, его сплавы и припои. Вскрытие проб никеля проводят обычно обработкой анализируемых образцов HNO_3 или смесями HNO_3 и HCl . Разбавленные HCl или H_2SO_4 растворяют никель медленно. Состав смесей для вскрытия проб сплавов никеля определяется химическим составом последних.

Навеску сплавов, содержащих ≤ 10 мас.% W, ≤ 15 мас.% Cr, ≤ 1 мас.% Nb, растворяют в царской водке. Образцы, содержащие 15-25 мас.% W, до 30 мас.% Cr, до 2 мас.% Nb растворяют в 80 мл смеси $\text{HNO}_3\text{+HCl}$, взятых в объемном отношении 1:10. Сплавы, содержащие ≤ 20 мас.% Cr, ≤ 10 мас.% Nb, ≤ 5 мас.% W, растворяют в 50-60 мл HCl с последующим окислением 15-20 мл HNO_3 . Для удержания в растворе вольфрама к смесям кислот приливают H_3PO_4 .

Для растворения абсолютного большинства высоколегированных никелевых сплавов пригоден следующий метод вскрытия. Навеску сплава массой 1 г помещают во фторопластовый стаканчик, прибавляют 25-30 мл HF , ставят на теплую плитку, затем по каплям добавляют 2-3 мл HNO_3 . При добавлении HNO_3 растворение проходит бурно и заканчивается через 3-5 мин. По окончании растворения в стаканчик вводят 10 мл H_3PO_4 и раствор

выпаривают до сиропообразного состояния или до влажных солей. По охлаждении соли растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии широко применяются для определения как примесей, так и основных компонентов никелевых сплавов. Никель, с одной стороны, оказывает слабое депрессирующее влияние при определении железа в пламени смеси ацетилена с воздухом, устраняемое добавлением NH_4Cl , но с другой стороны, проявляет своеобразный «эффект матрицы», подавляя влияние алюминия и кремния при определении магния.

Общая схема анализа методом атомно-абсорбционной спектроскопии никелевых сплавов, содержащих в качестве легирующих элементов Al, Co, Cr, Fe, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W, выглядит следующим образом. Навеску пробы массой 0,5 г растворяют в смеси 5 мл HNO_3 и 8 мл HCl (при содержании в пробах Nb, Ta и W) или 16 мл царской водки (при отсутствии W и РЗЭ), дважды упаривают раствор досуха, остаток растворяют в 5 мл HCl и 2 мл HF , переносят в мерную колбу и разбавляют водой до метки. Анализ проводят в пламени C_2H_2 -воздух (при определении Co и Fe) или C_2H_2 - N_2O (при определении остальных элементов). При определении Al, Cr и Fe используют обогащенное пламя.

Методика определения Cr, Co, Al, Ti, Mo, W, V, Fe, Nb, Ta, Mn в жаропрочных сплавах на основе никеля основана на растворении навески сплава массой 1 г в смеси 10 мл H_2O + 5 мл HNO_3 + 1 мл HF с добавлением 0,7 г NH_4F при нагревании и упаривании до влажных солей. К остатку добавляют 6 мл HCl и 2 мл HF и снова упаривают. Затем раствор переносят в мерную колбу и определяют из него все элементы, кроме ниобия и тантала. Для их определения 2,5 г сплава растворяют в смеси 15 мл HCl и 6 мл HF с добавлением 0,7 г NH_4F , упаривают, остаток растворяют в воде и разбавляют до 100 мл. Все элементы, за исключением железа и меди, определяют в пламени $\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$. Градуировочные растворы содержат все определяемые элементы, а также никель.

Атомно-абсорбционный спектрометр Сатурн использован для анализа в сплавах на основе никеля 0,2-7 мас.% Al; 0,005-5 мас.% Cu; 0,005-7,5 мас.% Zn; 1-54 мас.% Sn; 0,01-0,5 мас.% Cd; 0,2-2 мас.% Mn; 1-2,5 мас.% Cr; 3,5-6 мас.% V; 2-3,8 мас.% Mo и 0,7-3,2 мас.% Ti.

Для определения качества образцов жаропрочных сплавов никеля особое значение имеет проблема определения в них таких микрокомпонентов, как Bi, Pb, Se, Cd, Al, Te, Pb, Ag, As и других, а также модифицирующих добавок, раскислителей и десульфураторов (Ca, Mg, РЗЭ). Чаще всего для этих целей используется электротермический атомизатор и метод температурно-стабилизированной печи с платформой.

Олово, его сплавы и припой. Трудности вскрытия образцов сплавов олова в основном связаны с выпадением в осадки метаоловянной кислоты. Вследствие этого для растворения проб обычно используют смеси HCl и HNO_3 (9:1), смеси HNO_3 и $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, введение в растворы HF .

Выбор способа растворения определяется составом образца. Для определения следов Al, Ag, As, Au, Cd, Cu, Fe, Ni, Sb и Zn в оловянно-свинцовых припоях навеску пробы массой 1 г растворяют в 50 мл смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, взятых в объемном отношении 2:3:5, разбавляют водой до метки в мерной колбе и анализируют в пламени $\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2\text{O}$ при определении Al и As или $\text{C}_2\text{H}_2\text{-воздух}$ при определении остальных элементов. Взаимные химические помехи элементов незначительны. Градуировочные растворы готовят на фоновом растворе олова, приготовленном из олова особой чистоты.

Снижение предела обнаружения микропримесей достигается предварительным экстракционным концентрированием или использованием электротермического атомизатора

Свинец, его сплавы и припой. Вскрытие проб свинца и его малолегированных сплавов проводят обработкой образцов HNO_3 . Для растворения сплавов, содержащих значительные количества олова или сурьмы, используют смеси HNO_3 , $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, HF и H_2O_2 . При анализе свинцовооловянистых припоев, не содержащих значительных количеств серебра, может быть использован способ растворения проб в смесях Br_2 и HBr (1:3). Раствор нагревают для удаления избытка брома и разбавляют до заданного объема 10 %-ным раствором HBr . Успешно применяют также для растворения проб свинцовых материалов смесь 70 %-ной HNO_3 , HBF_4 и H_2O , взятых в объемном отношении 3:2:5. Эту смесь готовят непосредственно перед выполнением анализов. Для приготовления HBF_4 к 200 мл 40 %-ной HF при 10 °C добавляют небольшими порциями 75 г H_3BO_3 .

Для ускоренного растворения сплавов Pb-Sn пробу обрабатывают смесью, содержащей равные объемы 48 %-ной HF, 30 %-ной H_2O_2 и 0,02 М ЭДТА.

Для повышения селективности и чувствительности определения примеси Fe, Cu, Zn, Mn, Ni, Co, Mg, Al, Ti, Cd, Bi экстрагируют хлороформом в виде купферонатов; Sn, Sb и As соосаждают с MnO_2 ; Ag, Cu, Bi и Sb экстрагируют CCl_4 в виде диэтилдитиокарбаматов в присутствии ЭДТА.

При определении Ag, Cu, Zn, Bi, As, Sn, Sb, Fe, Mg, Ca в свинце особой чистоты растворение пробы проводят в смеси винной и азотной кислот. В градуировочные растворы добавляют раствор соли свинца(II) в количестве, соответствующем содержанию свинца в растворе пробы согласно используемой навеске. ГОСТ содержит также метод, предусматривающий обогащение пробы и снижение предела обнаружения As, Sn, Sb, который включает разложение пробы азотной кислотой, осаждение основной массы свинца в виде нитрата, упаривание полученного раствора до небольшого объема и измерения в нем аналитического сигнала по линиям определяемых элементов при введении анализируемого, холостого и градуировочных растворов в пламя $\text{C}_2\text{H}_2\text{-воздух}$ и $\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2\text{O}$.

Кальциевые баббиты БК и БКА (с алюминием) растворяют в HNO_3 (1:3). Для устранения возможных помех в градуировочные растворы вводят раствор свинца(II) в соответствующих количествах.

Сурьма и ее сплавы. Сурьму высоких марок чистоты Cu_{00} , Cu_0 , Cu_1 , Cu_2 растворяют в соляной кислоте с добавкой пероксида водорода или в царской водке. Так, при атомно-абсорбционном определении $2 \cdot 10^{-3}$ - 10^{-6} мас.% золота пробу сурьмы растворяют в смеси HCl-HNO_3 , взятых в объемном отношении 3:1, содержимое стакана выпаривают до влажных солей, прибавляют 3 М раствор HCl и винную кислоту и нагревают до растворения солей.

Магний и его сплавы. Переведение в раствор магния и его сплавов в процессе их анализа методом атомно-абсорбционной спектроскопии легко осуществляется обработкой проб разбавленными минеральными кислотами. Присутствие в сплавах меди требует введения окислителей (H_2O_2 , HNO_3 и др.), присутствие серебра исключает использование галогеноводородных кислот, наличие циркония часто требует дополнительного проведения сплавления.

Ниже приводится стандартная процедура вскрытия образцов магния и подавляющего большинства промышленных сплавов на его основе. Навеску пробы массой 2 г помещают в термостойкий стакан или коническую колбу вместимостью 300-400 мл и растворяют в 30 мл HCl (1:1). Навеску сплава массой 1 г растворяют в 20 мл HCl . Для растворения 0,5 г пробы достаточно 15 мл кислоты.

При наличии в сплаве меди ее переводят в раствор добавлением нескольких капель азотной кислоты. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу, разбавляют дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и используют для атомно-абсорбционного определения. Магний не оказывает заметного влияния на величину аналитического сигнала Zn , Cd , Mn , Al , Cu , хотя следует иметь в виду обычное проявление «эффекта матрицы» при переносе и получении аэрозоля в концентрированных растворах проб. Используют пламена C_2H_2 -воздух и C_2H_2 - N_2O . В то же время следует отметить существенное депрессирующее влияние магния на редкоземельные металлы в пламени C_2H_2 -воздух. Повышению чувствительности определения способствует экстракционное разделение и концентрирование соединений определяемых элементов и использование электротермического способа атомизации.

В заключение этого раздела приводим условия определения отдельных элементов, в частности, выбор аналитических линий, при атомно-абсорбционном анализе цветных металлов и сплавов (табл. 6.12).

Таблица 6.12 – Длины волн резонансных линий (λ , нм), применяемых в атомно-абсорбционном методе (линии с дублетной структурой имеют индекс Д)

Определяемый элемент	λ , нм	Тип пламени	Характеристическая концентрация, мкг/мл
Ag	328,1	воздушно-пропановое, обедненное	0,05
	328,1	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,1
	328,3	то же	0,2
Al	309,3(Д)	закись азота – ацетилен	0,8
	308,2(Д)	то же	3
	394,4	то же	5
Au	242,8	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,18
	267,6	то же	0,6
	274,8	то же	250
Be	234,9	закись азота – ацетилен, обогащенное	0,05
Bi	223,1	воздушно-пропановое, обедненное	0,5
	223,1	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,8
	222,8	то же	1,5
	306,8	то же	2,2
	227,7	то же	10
Ca	422,7	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	0,06
	422,7	закись азота – ацетилен, обедненное	0,03
	239,9	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	20
Cd	228,8	воздушно-пропановое, обедненное	0,01
	228,8	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,015
	326,1	то же	20
Co	240,7	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,08
	242,5	то же	0,2
	252,1	то же	0,5
	341,3	то же	4,0
Cr	357,9	воздушно-ацетиленовое, обогащенное	0,05
	357,9	закись азота – ацетилен, обогащенное	0,10
	359,3	воздушно-ацетиленовое, обогащенное	0,15
	360,5	то же	0,2
	425,4	то же	0,5
Cu	324,8	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,04
	327,4	то же	0,1
	217,9	то же	0,6
	222,6	то же	2,0

	249,2	то же	10
	244,2	то же	40
Fe	248,3	воздушно-ацетиленовое, обедненное, стехиометрическое	0,08
	252,3	то же	0,3
	271,9	то же	0,5
	302,1	то же	0,7
	296,7	то же	1,0
	372,0	то же	1,0
	386,0	то же	2,0
	344,1	то же	5,0
	382,4	то же	30,0
Ga	287,4	воздушно-ацетиленовое, обедненное	2,3
	294,4	то же	2,4
	417,2	то же	3,7
	403,3	то же	6,2
Ge	265,2(Д)	закись азота – ацетилен, обогащенное	1,5
	265,2(Д)	воздушно-ацетиленовое, светящееся	5
	259,3	то же	12
	271,0	то же	12
	275,4	то же	10
Hg	253,7	воздушно-пропановое, обедненное	5
	253,7	воздушно-ацетиленовое, обедненное	8
In	303,9	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,9
	325,6	то же	0,9
	410,5	то же	2,6
K	766,5	воздушно-пропановое, обедненное	0,03
	766,5	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,1
	769,9	то же	0,2
	404,4	то же	10,0
Li	670,7	воздушно-пропановое, обедненное, стехиометрическое	0,01
	670,7	воздушно-ацетиленовое, обедненное, стехиометрическое	0,03
	323,3	то же	20
Mg	285,2	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	0,005
	285,2	закись азота – ацетилен	0,005
	279,6	то же	0,2
	202,5	то же	25
Mn	279,5	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	0,025

	403,1	то же	0,5
	222,2	то же	1,0
	321,7	то же	100
Mo	313,3	воздушно-ацетиленовое, обогащенное	0,5
	313,3	закись азота – ацетилен, обогащенное	0,2
	317,0	воздушно-ацетиленовое, обогащенное	1,5
	379,8	то же	2,0
	320,8	то же	10
Na	589,0(Д)	воздушно-пропановое, обедненное	0,01
	589,0(Д)	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,02
	330,2(Д)	то же	5,0
Nb	405,9	закись азота – ацетилен, обогащенное	35
	358,0	то же	35
	334,9	то же	40
Ni	232,0	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,1
	234,6	то же	0,5
	341,5	то же	0,2
	346,2	то же	1,0
	352,5	то же	2,5
	339,1	то же	5,0
	247,7	то же	50
Pb	217,0	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,12
	283,3	то же	0,2
	261,4	то же	6,0
Pd	247,6	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,5
	244,8	то же	1,0
	276,3	то же	3
Pt	265,9	воздушно-ацетиленовое	2,5
	306,5	то же	5,0
	217,5	то же	10
	299,8	то же	15
Rb	780,0	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,5
	794,8	то же	1,0
	420,2	то же	10
Sb	206,8	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	0,5
	217,6	то же	1,1
	231,2	то же	1,9
Sn	224,6	закись азота – ацетилен, обогащенное	0,8
	286,3	то же	2,5
	286,3	воздушно-ацетиленовое, обогащенное	10
	270,6	то же	25

	303,4	то же	50
Sr	460,7	закись азота – ацетилен, стехиометрическое	0,04
	460,7	воздушно-ацетиленовое,	0,2
	407,8	то же	3,0
Ta	271,5	закись азота – ацетилен	30
	277,6	то же	58
Ti	364,3	закись азота – ацетилен, обогащенное	1,5
Tl	276,8	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	0,2
	377,6	то же	–
	238,0	то же	–
V	318,39(Д) 318,39(Д)	закись азота – ацетилен, стехиометрическое	1,0
W	255,1	закись азота – ацетилен, обогащенное	5
	294,7	то же	18
	400,9	то же	25
Zn	213,9	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	0,012
	307,6	то же	150

6.4.2. Черные металлы и сплавы

Черные металлы и сплавы - это сплавы на основе железа. Сюда относятся чугуны, стали, ферросплавы, некоторые сверхтвердые сплавы. Чугун – это сплав железа с углеродом (С более 1,7 мас.%) и сопутствующими элементами S, P, As, Si, Mn и др. Чугун отличается хрупкостью, его нельзя прокатывать и ковать. Различают серые, белые и специальные чугуны. Серые чугуны образуются при большом расходе топлива в домне и содержат 1,7 – 4,3 мас.%, С в виде графита, 1,3 – 4 мас.% Si, 0,5 – 1,3 мас.% Mn, менее 0,6 мас.% S, 0,2 – 0,6 мас.% P. Серые чугуны применяют при отливке различных деталей. Белые чугуны образуются при малом расходе горючего и содержат 1,7 – 4,3 мас.% С в виде цементита Fe_3C , более 4 мас.% Mn, 0,9 – 1,6 мас.% Si, 0,08 мас.% S. Специальные легированные чугуны – ферросплавы с большим содержанием Si, Mn, Cr и др. Они применяются как раскислители при получении сталей. Химический состав некоторых ферросплавов приведен в табл. 6.13.

Таблица 6.13 – Химический состав ферросплавов

Сплав	Массовая доля, %										
	Cr	C	Si	Ti	P	S	Mn	Cr	Al	Fe	Cu
феррохром	до 64	1	1,6	–	0,04	0,004	–	–	–	остальное	–
ферромарганец	–	6,4	0,9	–	0,4	0,01	60-80	–	–	остальное	–
ферросилиций	–	0,1	12-75	–	0,03	0,004	0,1	0,1	1	23	–
ферротитан	–	0,07	3,6	26	0,05	–	–	–	8	остальное	1,6

Стали – это сплав железа с углеродом, содержащий кремний, марганец, фосфор, серу в следующих максимально возможных количествах: 0,1 – 1,7 мас.% С, 0,3 мас.% Si, 0,6 мас.% Mn, 0,05 мас.% S, 0,05 мас.% P. Сталь получают аффинажем (частичное окисление и частичное удаление) С, Si, Mn, S и иногда Р. Стали делят на простые и легированные, содержащие специальные добавки Cr, Ni, Mn, V, Nb, Zr, Mo, W, Ti, Al, Cu, B, Si.

Перед взятием пробы поверхность сталей или чугунов очищают от окалины с двух противоположных концов на наждачном круге или металлическими щетками. При взятии стружки на сверлильном станке применяют сверла диаметром 18 мм из быстрорежущей стали. Скорость вращения сверла не должна превышать 150 об/мин. Если пробу берут на строгальном станке, то стружку снимают по всему продольному и поперечному сечению слитка. Если исследуемый материал неоднороден, то производят отдельные анализы середины и краев слитка. Во время строгания (сверления) не допускают окисления стружки вследствие разогревания и распыления ее. Следует также избегать получения длинных витых стружек. Стружку измельчают, сортируют на крупные и мелкие кусочки и отбирают для анализа порции от двух фракций пропорционально их весам. Для удаления смазочных веществ стружку промывают эфиром и сушат. Особенно тщательно это следует делать перед определением углерода. Стружку от проволоки и прутка берут по всему сечению тщательно очищенного образца.

При взятии стружки от труб последние очищают от смазочных материалов наждачной бумагой и стенки сверлят насквозь. Для анализа металла сварных труб все сечение трубы подвергают фрезерованию. Для взятия пробы от листового материала отрезают полосу шириной около 5 см во всю длину листа. Полосу складывают в несколько раз по длине, и стружку отбирают строганием краев полосы. Для анализа ленточной стали в мотках берут 2 полосы из различных концов. От листа, полученного из слитка продольно-поперечной прокаткой, пробой может служить полоска, отрезанная по всей длине листа (по краю) параллельно направлению прокатки. Если лист получен прокаткой в одном направлении, то для пробы берут полосы, отрезанные от обоих концов (поперечных к оси) листа и по всей его ширине. И в том, и в другом случае полученные полосы очищают травлением или иным способом и складывают в два или более раз. Стружку получают путем фрезерования по всему сечению со стороны отрезанного края.

Перед отбором пробы чугун очищают железными или стальными щетками и затем обтачивают верх чушки наждачным кругом, пока не обнажится чистый металл. Взятую из центра очищенной площадки стружку взвешивают и просеивают. Пробу от белых чугунов берут с помощью молота, отбивая куски от болванки. Отбитые куски очищают и измельчают в пневматической ступке из особо твердой стали до получения зерна, проходящего через сито с 50 отверстиями на 1 см. Иногда, чтобы получить

среднюю пробу, берут навеску чугуна в 5 г, растворяют в азотной кислоте (1:1) или в смеси хлороводородной и азотной кислот; раствор собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Для анализа отбирают отдельные аликвоты раствора.

Ферросплавы принадлежат к числу очень неоднородных материалов. Неоднородность особенно проявляется в слитках ферровольфрама, ферромolibдена, малоуглеродистого феррохрома и ферросилиция. Для получения правильных результатов анализа пробу необходимо брать так, чтобы отношение крупного материала к мелкому в пробе было приблизительно таким же, как и во всей партии сплава. Крупные куски просверливают сверлом диаметром 10-18 мм на глубину 3-4 см. Для очень твердого материала (например, углеродистый феррохром) применяют сверла из твердых сплавов. В практике обычно берут по 2-3 куска от каждой партии. Феррохром, высокоуглеродистый ферромарганец измельчают в специальных стальных ступках. Измельчение подобных материалов в ступках значительно облегчается и ускоряется применением пневматического молотка. Пробы, полученные путем сверления кусков, строгания или распиливания, не должны содержать окалины, масла, грязи или других посторонних веществ. Для очистки от масла стружку или порошок ферросплава промывают эфиром, а для очистки от окалины пропускают через два латунных сита с размером отверстий 2 мм для большого сита и 0,2 мм для малого. Для анализа берут стружку обеих фракций в количестве, пропорционально их весам. От каждой партии берут из различных мест по три лопаты. Взятые порции соединяют вместе. Количество набранной пробы сокращают квартованием до получения пробы массой 50-100 г. Полученную пробу истирают в тонкий порошок в агатовой ступке, делят на 4 равные части, каждую из которых сохраняют отдельно в стеклянной банке с хорошо притертой пробкой.

В системе контроля химического состава черных металлов атомно-абсорбционный метод занимает второе место после эмиссионного спектрального и рентгенофлуоресцентного методов. На крупных металлургических предприятиях его выгодно использовать для аттестационного анализа стандартных образцов выплавляемых новых марок стали, для определения малых содержаний вредных примесей в сталях и сплавах, для анализа большого ассортимента вспомогательных материалов, контролировать химический состав которых невозможно или невыгодно на квантометрах. Эти же соображения относятся и к практике анализа на крупных машиностроительных заводах с собственной литейной базой или с большим объемом входного контроля. Для некоторых предприятий машиностроения и приборостроения, атомно-абсорбционный метод может быть основным методом контроля химического состава выпускаемой продукции. Некоторые стандартные атомно-абсорбционные методики при контроле химического состава черных металлов и сплавов представлены в табл. 6.14.

Таблица 6.14 – Атомно-абсорбционный анализ в черной металлургии

Нормативный документ	Определяемые элементы	Диапазон определяемых концентраций, мас. %
1. ГОСТ 12348-78. Стали легированные и высоколегированные	Mn	0,1–5,0 (пламя)
2. ГОСТ 12353-78. Стали легированные и высоколегированные	Co	0,25–5,0 (пламя)
3. ГОСТ 12355-78. Стали легированные и высоколегированные	Cu	0,10–4,0 (пламя)
4. ГОСТ 12352-81. Стали легированные и высоколегированные	Ni	0,1-15,0 (пламя)
5. ГОСТ 12357-84. Стали легированные и высоколегированные	Al	0,20-7,0 (пламя) 0,01-0,20 (электротермический атомизатор)
6. ГОСТ 14250.5-90. Ферротитан	Cu	0,03-3,5 (пламя)
7. ГОСТ 14250.12-85. Ферротитан	Cr	0,05-2,0 (пламя)
8. ГОСТ 14250.13-85. Ферротитан	Mn	0,1-2,0 (пламя)

Рассмотрим применение атомно-абсорбционной спектроскопии в контроле химического состава материалов черной металлургии.

Алюминий определяется атомно-абсорбционным методом при содержании его от 10^{-4} мас. % до нескольких десятков процентов в пламени закись азота–ацетилен или в электротермических атомизаторах. Как и в других химических методах анализа, связанных с переводом анализируемой стали в раствор, атомно-абсорбционным методом можно определять как общее содержание алюминия, так и содержание кислоторастворимого алюминия. В первом случае весь анализируемый материал переводят в раствор, во втором случае осадок, не растворившийся в разбавленных кислотах, отфильтровывают и отбрасывают. При определении Al в пламени $N_2O-C_2H_2$ для подавления ионизации в анализируемые растворы и эталоны вводят соли легкоионизирующихся металлов – калия или натрия.

Определению алюминия не мешают Na, Mg, K, Zn, Cu, Pb. Серная кислота, HBr, H_3PO_4 , CH_3COOH приводят к изменению сигнала алюминия. Присутствие значительных количеств этих кислот, а также высоких содержаний различных катионов может несколько увеличивать сигнал алюминия из-за подавления ими процессов ионизации. Характер и степень мешающего влияния могут меняться вследствие изменения вязкости раствора, поверхностного натяжения, скорости испарения и т.д. Для определения менее 0,01 мас. % Al в сталях рекомендованы методы с предварительным отделением железа изобутилацетатом или экстракцией метилизобутилкетонем.

При электротермическом определении малых количеств алюминия в солянокислых растворах аналитический сигнал снижается в присутствии солей железа, что, вероятно, связано с потерями алюминия в виде хлорида, увлекаемого вместе с хлоридом железа на стадии пиролиза. При работе с сернокислыми растворами чувствительность определения повышается, а

влияние железа значительно снижается. Вместе с тем, при этом наблюдается большое фоновое поглощение в присутствии солей железа, хрома и никеля. Максимально допустимая температура пиролиза алюминия – 1400 °С. Добавка химических модификаторов позволяет увеличить температуру пиролиза до 1700 °С.

Ванадий можно определять атомно-абсорбционным методом при содержании его от 10^{-4} до нескольких мас. процентов. В пламени $N_2O-C_2H_2$ основные компоненты чугуна и стали, в том числе легирующие добавки молибдена, титана и других элементов, влияют на определение ванадия. Для подавления помех при определении ванадия от 0,01 мас.% и выше вводят соли алюминия и лантана. В присутствии органических растворителей ацетона, метилизобутилкетона, некоторых спиртов чувствительность определения ванадия увеличивается в 2-8 раз. Отмечено влияние железа и сульфат-ионов на результаты анализа, устранить которое можно добавкой 1 мг/мл соли алюминия. Электротермическое определение проводят при 2660°С, что обусловлено прочностью связи V–O и образованием труднодиссоциирующих карбидов ванадия.

Висмут в материалах черной металлургии определяется в пламени воздух-ацетилен. При определении менее 0,01 мас.% Bi в металлургических материалах в пламени необходимо отделение и концентрирование его экстракционными или хроматографическими методами. В пламени не отмечается влияния кислот HF, HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$. Фосфорная кислота значительно подавляет величину аналитического сигнала висмута. Не обнаружено помех со стороны Be, Ca, Co, Cr, Ni. Обнаружены помехи со стороны Al, B, Ce, Si, Zr. Влияние других элементов полностью устраняется путем добавления 0,2 % $MgCl_2$ к пробе.

Электротермический вариант атомно-абсорбционного метода позволяет определять до 10^{-5} мас.% Bi. В 2М HNO_3 сигнал висмута уменьшается на 40 %. В 1,5М H_2SO_4 ввиду сильного фонового поглощения обязательно применение корректора фона. Определение, как правило, выполняют методом добавок. Максимально допустимая температура пиролиза – 600 °С, в присутствии модификаторов – 1200 °С.

Предел обнаружения кадмия в материалах черной металлургии атомно-абсорбционным методом достигает $n \cdot 10^{-6}$ мас.%. Прямой атомизацией в пламени ацетилен-воздух в сталях кадмий определяют от $2 \cdot 10^{-3}$ мас.% и более. Железо, никель и хром практически не оказывают влияния, если их содержание колеблется в пределах 10-15 % от содержания их в градуировочных растворах. Градуировочный график строится на фоне хромоникелевой стали, предварительно проверенной на отсутствие в ней заметных количеств кадмия. Образцы обычно растворяют в смеси хлороводородной и азотной кислот. При наличии вольфрама добавляют фосфорную кислоту. При определении кадмия в ферросилиции пробу разлагают в HNO_3 с добавлением HF, приливают H_2SO_4 и выпаривают досуха. Экстракцию кадмия раствором три-н-октиламина в

метилизобутилкетоне используют для определения $5 \cdot 10^{-5}$ мас.% и более кадмия в никеле, меди, цинке и алюминии. Экстракционное отделение примеси кадмия в виде иодидного комплекса с использованием раствора триоктиламина в метилизобутилкетоне используют при определении его в легированных сталях.

При электротермическом определении кадмия возможно его улетучивание и потери в виде хлоридов, которые компенсируются при введении PO_4^{3-} . Увеличение сигнала Cd в присутствии SO_4^{2-} -ионов можно скомпенсировать введением NO_3^- или в большей степени PO_4^{3-} . Катионы влияют значительно слабее. Так, при 1000-кратных количествах цинка сигнал увеличивается на 6-9 %, медь снижает сигнал на 8 %. Значительное депрессирующее влияние оказывают хлориды железа, хрома и никеля. Наилучшая среда определения – азотнокислые растворы. В этом случае присутствие даже больших количеств железа не влияет на величину полезного сигнала кадмия. Резко снижается также влияние больших количеств хрома и никеля. Максимально допустимая температура пиролиза кадмия – 300 °С, в присутствии химических модификаторов – 900 °С.

Кальций. Объекты анализа – стали, металлургические шлаки, ферросплавы, вспомогательные силикатные материалы, металлургические, сварочные флюсы. В большинстве случаев при определении кальция используют метод атомизации в пламени воздух-ацетилен или N_2O -ацетилен. Определение кальция атомно-абсорбционным методом в водных солянокислых растворах не встречает особых затруднений и достаточно высокочувствительно. Однако следует учесть помехи в конденсированной фазе и ионизационные помехи, особенно в пламени $\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$. Кислоты HF, HClO_4 , H_2SO_4 , CCl_3COOH , фосфорная, ЭДТА снижают сигнал кальция. Такой же эффект оказывает и присутствие в растворе избыточных по отношению к кальцию количеств Al, Be, Si, Ti, V, Zr, которые в пламени образуют с кальцием устойчивые оксисоли. Химические помехи проявляются в большей степени в нижних зонах пламени. В присутствии органических растворителей сигнал кальция несколько увеличивается. Устранению помех в конденсированной фазе способствует введение освобождающих добавок – солей лантана(III) или стронция(II), а также использование высокотемпературного пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ и метода добавок. Подавляющее влияние некоторых неорганических ионов на сигнал кальция наиболее эффективно устраняется добавлением стронция(II). Органические растворители (этанол, пропанол) несколько повышают чувствительность определения, но не снимают влияние неорганических ионов. Влияние некоторых неорганических ионов устраняется добавлением 8-оксихинолина, хлорида лантана(III) или сульфосалициловой кислоты. Наиболее полное исключение мешающего влияния неорганических ионов в пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ достигнуто при введении в раствор сульфосалициловой кислоты и HCl.

Однако при этом полностью не устраняется мешающее действие алюминия в присутствии SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , F^- .

Кобальт можно определять в материалах черной металлургии при содержании его от $n \cdot 10^{-4}$ мас.% до нескольких десятков процентов. Помехи химического характера в пламени ацетилен-воздух наблюдаются сравнительно редко. При содержании в хлорнокислых растворах 1 % Fe сигнал кобальта увеличивается на 25 %. В восстановительном пламени одни и те же легирующие элементы в зависимости от природы кислоты, присутствующей в растворе, могут завышать или занижать сигнал кобальта. В растворе, содержащем 10 % HCl, хром и никель завышают результаты, а в растворах, содержащих 10 % HClO_4 или 3 % H_2SO_4 и 3 % H_3PO_4 , эти же элементы занижают результаты. В окислительном пламени влияние хрома и никеля отсутствует, но возникает молекулярное поглощение в области линии кобальта 240,7 нм, что связывают с образованием в пламени частиц FeO. В пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ чувствительность уменьшается в 2,5 раза, но помехи отсутствуют. Влияние железа, хрома, марганца и никеля на сигнал Co при его определении в хромоникелевой стали в пламени ацетилен-воздух устраняется добавлением 5 об. % бутанола.

Марганец является одним из элементов, наиболее часто определяемых в материалах черной металлургии атомно-абсорбционным методом. В пламенном варианте используют главным образом пламя воздух-ацетилен. Характер помех определяется характером пламени и высотой аналитической зоны над уровнем горелки. Железо в концентрации 100 мкг/мл, лантан и особенно цирконий в концентрации менее 5 мг/мл в сернокислых растворах значительно снижают сигнал марганца. Серная и фосфорная кислоты оказывают депрессирующее действие на сигнал марганца. При анализе сплавов на никелевой основе присутствие в пробе титана и ниобия в виде пероксидных комплексов приводит к беспорядочным колебаниям сигнала марганца и ряда других элементов. Это связывают с образованием в пламени прочных соединений, которые захватывают определяемый элемент и обуславливают неполную диссоциацию соответствующих молекул. Это влияние устраняется при использовании пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$.

При определении 0,01 мас.% Mn и более в сталях различного состава навески проб растворяют в различных минеральных кислотах или их смесях, например, смесь H_2SO_4 , H_3PO_4 и HClO_4 или смесь HNO_3 и HF. Низко- и высоколегированные стали можно растворять в смеси хлороводородной и азотной кислот или в одной из этих кислот. Иногда рекомендуют выполнять определение марганца из сернокислых растворов. Градуировочные графики строят или по растворам стандартных образцов близкого состава, или по стандартным растворам марганца. Но при этом всегда рекомендуется вводить железо в эти растворы.

Широко применяется атомно-абсорбционный метод при определении марганца в силикатных минералах: в цементах, глинах, доменных шлаках и золе тепловых электростанций. При вскрытии предпочтение отдается кислотному разложению навесок и удалению кремния с плавиковой кислотой. При анализе руд навеску иногда приходится сплавлять. Электротермическое определение позволяет определять до 10^{-12} г Mn. Хлориды кальция, стронция, никеля, кобальта и алюминия подавляют сигнал марганца. Максимальная температура пиролиза $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, в присутствии химических модификаторов – $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Медь можно определять от $n \cdot 10^{-5}$ мас.% до нескольких процентов. В сталях и чугунах прямым методом в пламени определяется от 0,001 мас.% Cu и более. При меньших содержаниях медь необходимо отделять и концентрировать или использовать электротермический атомизатор. Помехи в пламени ацетилен-воздух незначительны. Однако очень большой избыток некоторых металлов, например железа, вызывает снижение сигнала меди. Сигнал меди увеличивается в присутствии 0,01M хлорида натрия в обогащенном пламени. Влияние щелочных металлов уменьшается в ряду $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{RbCl} > \text{CsCl}$. Несколько снижают аналитический сигнал кислоты H_2SO_4 и H_3PO_4 . Минимальное влияние оказывают HCl и HNO_3 . Добавление спиртов (этанола, пропанола, изопропанола, н-бутанола и изопентанола) увеличивает сигнал меди. Эффект тем сильнее, чем выше молекулярная масса спирта. Медь определяется из растворов, в которых определяются и другие компоненты сплавов. Так, при анализе низко- и высоколегированных сталей на содержание Cu, Al, Co, Cr, Mn, Ni, V пробу массой 1 г растворяют в смеси 30 мл HCl (1:1) и 5 мл HNO_3 (1:1). Раствор упаривают, остаток сушат, растворяют в 10 мл концентрированной HCl и разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой, полученные растворы распыляют в пламя. В градуировочные растворы вводят эквивалентное количество железа. При анализе ферросилиция пробу массой 1 г растворяют в 20 мл HNO_3 с добавлением фтороводородной кислоты. Затем прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 10 мл 5M HCl, переносят в мерную колбу, разбавляют до метки 5 %-ным раствором бутилового спирта, фильтруют и используют для определения меди, а также Zn, Cd, Ni, Mg, Co.

При определении малых количеств меди в таких сложных по составу материалах, как легированные стали, целесообразно прибегать к отделению ее от основных компонентов. Так, примеси меди и других цветных металлов экстрагируют в виде иодидных комплексов 0,2 M раствором три-н-октиламина в метилизобутилкетоне и экстракт вводят в пламя воздух-ацетилен. Для определения примеси меди в никелевых сплавах использовали экстракцию ее в виде комплекса с нафтилвисмутолом, а для определения меди как компонента стали и алюминиевых сплавов – экстракцию тиоцианатного комплекса.

Аналитический сигнал в электротермических атомизаторах зависит от содержания кислот в растворах, вносимых в графитовую трубку. Максимально допустимая температура пиролиза без потерь соединений меди 1100°C , в присутствии химических модификаторов – 1300°C .

Молибден определяют в обогащенном пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$, хотя используют также пламя C_2H_2 -воздух, чувствительность определения Мо в котором в 4-5 раз хуже. Чувствительность определения снижается в присутствии H_3PO_4 , H_2SO_4 . Наиболее подходящая среда для определения молибдена – разбавленные HCl и HNO_3 . Стали и сплавы обычно растворяют в смеси хлороводородной и азотной кислот. Используют также хлорнокислые и сернокислые растворы. Для устранения мешающего влияния других элементов применяют добавки сульфата натрия, гидроксилamina, хлорида аммония. Стандартные растворы готовят на основе солей железа.

Для определения малых и больших количеств Мо в углеродистой, низколегированной, нержавеющей, быстрорежущей стали и ферромolibдене навеску пробы массой 0,1-0,5 г растворяют в 10 мл царской водки при нагревании, добавляют к раствору 0,5 мл концентрированной H_3PO_4 и разбавляют водой до концентрации молибдена в растворе 5-25 мкг/мл. Распыляют раствор в пламя ацетилен-воздух. Градуировочные растворы готовят на фоне раствора H_3PO_4 такой же концентрации, что и в пробе. Показано, что HF , HNO_3 и H_2SO_4 при концентрации менее 2 моль/л и HClO_4 при концентрации менее 6 моль/л не влияют на аналитический сигнал молибдена при содержании его 10^{-3} мас.%. Не мешают хром, никель, кобальт, медь, вольфрам. Мешающее влияние алюминия, кальция, железа, магния, марганца, свинца и сурьмы лучше всего устраняется фосфорной кислотой, которая связывает эти элементы в труднодиссоциирующие фосфаты.

По другим данным для определения Мо во всех сталях пробу массой 1 г растворяют в 10 мл HClO_4 , раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 100 мл воды и распыляют в пламя $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$. Для приготовления градуировочных растворов 1 г чистого железа и определенные аликвоты стандартного раствора молибдена проводят через все стадии анализа. В присутствие более 0,05 мас.% W получаются заниженные результаты для молибдена вследствие соосаждения его с осадком вольфрамовой кислоты. Для удержания вольфрама в растворе пробу массой 1 г растворяют в 50 мл смеси воды, хлорной, фосфорной и серной кислот, взятых в объемном отношении (3:1:1:1). После растворения добавляют несколько капель азотной кислоты, упаривают до паров HClO_4 .

В материалах черной металлургии никель определяют главным образом как остаточный элемент или легирующую добавку. Атомно-абсорбционным методом можно определить никель от $n \cdot 10^{-5}$ мас.% до нескольких десятков процентов. Наиболее часто в практике используют метод атомизации в пламени воздух-ацетилен. Методы отделения и

концентрирования применяют в том случае, если необходимо определять $n \cdot 10^{-3}$ мас.% никеля и менее. Измерение сигнала никеля по линии 232,0 нм необходимо проводить при ширине щели монохроматора не более 0,2 нм, в противном случае градуировочные графики получаются искривленными. Помехи химического характера встречаются довольно редко, особенно в пламени, обогащенном воздухом. Но в каждом конкретном случае необходимо исследовать возможность влияния высоких концентраций других компонентов смеси. Например, при введении в пробу 1 % Fe сигнал Ni при концентрации его 10 мкг/мл завышается на 10 %. Однако этот эффект меньше в случае пламени $N_2O-C_2H_2$. При определении 1-1,5 мкг/мл Ni присутствие 10-кратных количеств железа и натрия несколько уменьшает сигнал никеля, но дальнейшее увеличение концентрации этих элементов не влияет на величину сигнала. Изучение помех при определении никеля в восстановительном пламени показало, что величина влияния сопутствующих элементов Fe(III), Zn(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Cu(II) при концентрации 2 мг/мл на сигнал 20 мкг/мл никеля в значительной степени зависит от высоты просвечиваемой зоны. При малой высоте все сопутствующие элементы, кроме цинка, увеличивают сигнал никеля, а на большой высоте сигнал никеля подавляется. При высоте 15 мм марганец, медь и хром не влияют на сигнал никеля. В нижней части пламени малые концентрации меди подавляют, а большие (более 0,5 мг/мл) увеличивают поглощение. В окислительном пламени мешающее влияние сопутствующих элементов значительно меньше. Обнаружено депрессирующее влияние W и Mo на аналитический сигнал никеля в пламени воздух- C_2H_2 . В пламени $N_2O-C_2H_2$ это влияние незначительно.

Соли щелочных металлов при их концентрации в растворе до 3 % снижают сигнал никеля на 30-40 %, что связано, возможно, с изменением вязкости растворов и размеров капель аэрозоля, а также с возможным образованием более крупных кристаллов солей и их меньшей летучестью.

Из кислот минимальное влияние на сигнал никеля оказывают HCl и HNO_3 . В пламени воздух- C_2H_2 с однощелевой горелкой влияние $HClO_4$, H_2SO_4 и H_3PO_4 незначительно, но при использовании трехщелевой горелки эти кислоты заметно снижают сигнал начиная с малых концентраций. Аналитический сигнал никеля повышается при использовании некоторых органических растворителей. Максимальный эффект отмечен для ацетилаcetона, метилэтилкетона, метилизобутилкетона. Величина сигнала никеля возрастает с уменьшением вязкости и температуры кипения органического растворителя. Аналитический сигнал для комплексов Ni с аминами увеличивается в обогащенном воздушно-ацетиленовом пламени. Сигнал для комплексов со щавелевой кислотой, ЭДТА и цианид-ионами сильно уменьшается в низкотемпературной области обогащенного ацетиленом пламени. Мешающего влияния этих лигандов не наблюдается в верхней части обедненного горючим пламени, где температура выше 2250 °C.

Анализируемые образцы растворяют в различных минеральных кислотах или их смесях, полученные растворы разбавляют водой до определенного объема и используют для анализа. Для построения градуировочных графиков рекомендуется использовать искусственные смеси, которые по кислотности и составу должны максимально приближаться к анализируемым.

При атомизации никеля в электротермических атомизаторах возможны его потери на стадии пиролиза. Максимально допустимая температура пиролиза 1200 °С. В 2 М растворе HCl сигнал снижается на 65 %, а в 3 М растворе HNO₃ – на 15 %. Потери никеля в растворах H₂SO₄ и H₃PO₄ вдвое меньше. Это связано с тем, что образующиеся при высыхании растворов сульфаты и фосфаты никеля восстанавливаются труднее, чем оксиды. Следует также контролировать тождественность процессов для градуировочных растворов и растворов образцов. При определении нано- и пикограммовых количеств никеля методом электротермической атомизации следует учитывать возможность снижения сигнала при использовании концентрированных растворов кислот, что связывают с разрушением пиропокрытия печи.

Методом атомизации в пламени обычно определяют сотые доли процента олова в материалах черной металлургии. Чтобы определить меньшие количества, необходимо прибегнуть к операциям отделения и концентрирования. При пламенной атомизации используют обогащенное пламя воздух-ацетилен. Азотная и серная кислоты не оказывают заметного влияния на сигнал олова. Влияние фосфорной кислоты сильно зависит от соотношения воздух/ацетилен и может быть как отрицательным, так и положительным. Содержание кислот в градуировочных и исследуемых растворах должно быть примерно одинаковым. Щелочные металлы, алюминий и титан в пламени воздух-ацетилен увеличивают сигнал олова. Пламя закись азота-ацетилен дает большую чувствительность и значительно меньшее число помех. При анализе сталей на содержание примеси олова навеску стали массой 1 г растворяют в 20 мл HCl (1:1) и разбавляют водой до 100 мл. Градуировочные растворы содержат такие же количества железа, как и анализируемые растворы. При использовании пламени N₂O-C₂H₂ предел обнаружения олова составил 0,0018 мас.%. Из навески 5 г в объеме 50 мл предел обнаружения составляет $8 \cdot 10^{-4}$ мас.%. Наибольшей чувствительности определения достигают при отделении олова соосаждением с гидроксидом бериллия или после предварительной экстракции в виде роданидного комплекса метилизобутилкетонем.

Описано атомно-абсорбционное определение примесей олова в стали с использованием летучих гидридов. Для получения гидрида олова использовали таблетки боргидрида натрия. Достигнут предел обнаружения $2 \cdot 10^{-4}$ мас.% Sn.

Электротермический вариант атомно-абсорбционного метода позволяет определять до 10^{-5} мас.% Sn в материалах черной металлургии.

Определения проводят с корректором фона. Азотнокислые растворы позволяют определять олово в сталях от $2 \cdot 10^{-3}$ мас.%, а при программе «газ-стоп» – от $4 \cdot 10^{-4}$ мас.% и более, причем достигается это прямым методом без каких-либо дополнительных операций по химической подготовке растворов.

Примесь олова (0,002-0,04 мас.%) в простых углеродистых, нержавеющих и инструментальных (быстрорежущих) сталях можно определять по единому градуировочному графику. Пробу углеродистой или низколегированной стали (0,5 г) растворяют в 40 мл HNO_3 (1:1) при нагревании, охлаждают и разбавляют до 100 мл. Пробу нержавеющей стали массой 0,5 г растворяют в смеси 10 мл концентрированной HCl и 15 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют водой до 100 мл. Пробу быстрорежущей стали 0,5 г растворяют в смеси 5 мл H_3PO_4 ($\rho = 1,7$ г/мл), 5 мл концентрированной HCl и 15 мл концентрированной HNO_3 при нагревании, охлаждают и разбавляют водой до 100 мл. Аликвотные части (10 мкл) вводят в графитовую печь электротермического атомизатора. Температура атомизации – 2600°C при минимальном расходе инертного газа. Максимально допустимая температура пиролиза без модификатора – 800°C ; в присутствии модификаторов она может достигать 1500°C . Градуировочные растворы готовят из чистого металлического железа, растворенного в HNO_3 (1:1).

Свинец определяют в материалах черной металлургии атомно-абсорбционным методом как примесь при содержании его от 10^{-5} мас.% и более или как специальную добавку к некоторым маркам сталей в количестве сотых-десятых долей процента. Обычно свинец хорошо определяется в пламени воздух-ацетилен окислительном, обогащенном по воздуху. Электротермический атомизатор позволяет определять $3 \cdot 10^{-4}$ мас.%, а с программой «газ-стоп» – от $6 \cdot 10^{-5}$ мас.% и более. При правильно подобранном температурно-временном режиме пиролиза и атомизации свинец и другие вредные примеси цветных металлов в сталях можно определять из смеси хлороводородной и азотной кислот. При этом влияние матрицы сводится к минимуму. Необходимо подобрать такой режим пиролиза, при котором потери свинца минимальные, железо в основном успевает удалиться, а оставшиеся количества его практически не влияют на полезный сигнал определяемого элемента. Максимально допустимая температура пиролиза – 600°C без модификаторов. Однако она может быть увеличена до 1400°C в присутствии химических модификаторов. Немаловажное значение имеет и скорость нагрева на стадии пиролиза, которая зависит от объема аликвоты раствора, вводимого в печь, точнее от количества железа, вводимого в печь. В этом случае меняется скорость выноса железа из графитовой печи в виде хлорида на стадии пиролиза, что может повлечь за собой потери свинца.

Хром определяют в пламенах ацетилен-воздух и закись азота-ацетилен. Большое влияние на сигнал хрома в пламени воздух-ацетилен

оказывает железо и другие сопутствующие элементы. Устранение помех и мешающих влияний достигается использованием маскирующих реагентов, пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$, выравниванием степени окисления хрома. Тысячные доли процента хрома определяют в материалах черной металлургии наиболее простым способом – прямым определением из раствора навески анализируемого материала с атомизацией в пламени. Аналитический сигнал хрома значительно зависит от ионного состояния этого элемента в растворе. В пламени воздух-ацетилен, обогащенном горючим газом, чувствительность определения хрома в растворах, содержащих Cr(III) , выше, чем в растворах, содержащих Cr(VI) . В стехиометрических пламенах такого различия не наблюдается. В пламени воздух-ацетилен при расходе ацетилена более 1,7 л/мин сигнал хрома растет в ряду соединений $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 < \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 < \text{CrCl}_3 < \text{K}_2\text{CrO}_4$. При расходе ацетилена менее 1,7 л/мин сигнал хрома для всех этих соединений одинаков. Различия в чувствительности устраняются введением 0,02 М раствора хлорида аммония. Интересно, что такого различия в поведении не наблюдается в случае железа (II) и (III), а для марганца оно выражено гораздо слабее.

Характер мешающего влияния железа, марганца и никеля зависит также от степени окисления хрома. Железо уменьшает сигнал Cr(III) , но увеличивает сигнал Cr(VI) . Марганец и никель также уменьшают сигнал хрома (III), но незначительно увеличивают сигнал хрома (VI). Однако эти влияния практически совсем устраняются при использовании пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$. Влияние указанных катионов металлов, а также ряда других металлов можно объяснить конкуренцией их с хромом в образовании стабильных оксидов в пламени.

Для уменьшения влияния железа на сигнал хрома рекомендуется использовать соли кальция в концентрации 1-5 мг/мл в присутствии 500 мг/мл CH_3COOH . Концентрация кальция(II) должна в 5 раз превышать концентрацию железа. Лантан и иттрий также снижают влияние железа, но значительно слабее. Введение кальция устраняет также депрессирующее влияние фосфорной кислоты на сигнал хрома. Влияние железа устраняется также введением 2 % NH_4Cl .

При определении хрома в сталях рекомендовано для устранения влияния железа использовать гидроксилламин и 1,10-фенантролин. Для устранения влияния железа и других элементов рекомендовано введение в раствор 0,1 М перхлората аммония и бифторида аммония. Для устранения мешающего влияния катионов и анионов при определении малых количеств хрома в пламени воздух-ацетилен предлагается также вводить в раствор 1 % Na_2SO_4 , соблюдая соотношение ацетилен : воздух = 10 : 7,5.

Из многих органических растворителей и их смесей, растворимых в воде, только метиловый спирт увеличивает сигнал хрома по сравнению с 0,5 М раствором HCl . Из неорганических растворителей максимальный сигнал наблюдается в растворах хрома (III) в HClO_4 , а минимальный – в H_2SO_4 . В пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ мешающее влияние сопутствующих элементов

на сигнал хрома сказывается гораздо меньше, чем в пламени воздух-ацетилен. Так, при определении хрома в углеродистых и низколегированных сталях навеску стали массой 2 г растворяют в 40 мл HCl (1:1), окисляют азотной кислотой, выпаривают для удаления оксидов азота, охлаждают и разбавляют водой до 100 мл. Из этого раствора определяют хром в пламени $N_2O-C_2H_2$ при содержании его менее 0,12 мас.%. При определении 0,12-1,2 мас.% Cr в сталях аликвотную часть раствора 5 мл разбавляют в 10 раз. Градуировочный график строят по стандартным растворам, имитирующим химический состав анализируемых образцов, или методом добавок.

Цинк определяют атомно-абсорбционным методом от 10^{-5} мас.% и выше. В ряде случаев нижний предел обнаружения цинка, особенно для метода электротермической атомизации, ограничивается величиной холостого опыта. Наиболее часто для определения цинка используют окислительное пламя C_2H_2 -воздух. Принято считать, что никаких заметных помех при определении цинка не отмечается. Наблюдается некоторое депрессирующее влияние кремния, но его влияние устраняется добавлением солей кальция или лантана. Добавление минеральных кислот к раствору цинка уменьшает, а добавление органических монокарбоновых алифатических кислот увеличивает сигнал цинка. В присутствии HCl, HNO_3 , $HClO_4$ и H_2SO_4 сигнал цинка уменьшается на 10-30 %. Примерно такое же влияние оказывает присутствие в растворе до 50 мкг/мл Al, Mo, Mn, Cu и P (каждого). Наличие в растворе 5 мг/мл La значительно уменьшает, а 2,5 мг/мл Ca почти полностью устраняет влияния этих элементов, за исключением меди. При определении 1,5 мкг/мл Zn его сигнал снижается в присутствии 10-кратных количеств Na и Fe, но дальнейшее увеличение концентрации этих элементов почти не влияет на результаты измерений. Вместе с тем следует считаться с мешающим влиянием железа при определении цинка в железосодержащих материалах. Это влияние объясняют поглощением линии железа при длине волны 213,86 нм, что приводит к завышению результатов по цинку.

При определении цинка в присутствии больших количеств железа, хрома и никеля из солянокислых растворов в пламени воздух-ацетилен предел обнаружения составляет 10^{-4} мас.%. Навеску стали массой 1 г растворяют в 20 мл HCl (1:1) и раствор разбавляют водой до 100 мл. Градуировочные растворы готовят по чистой соли цинка с добавлением такого же количества железа, которое содержится в пробе.

Снижение предела обнаружения достигается с предварительным экстракционным отделением и концентрированием цинка, ионообменным отделением, использованием электротермических атомизаторов. Максимально допустимая температура пиролиза для цинка – 600 °C, в присутствии модификаторов она может быть увеличена до 1000 °C.

6.4.3. Благородные металлы

Для определения благородных металлов широко используют различные химические и инструментальные методы анализа. При содержании благородных металлов от десятых долей до десятков процентов обычно используют гравиметрические и титриметрические методы. Для определения низких концентраций благородных металлов используют фотометрические, электрохимические, радиоактивационные и спектральные методы. Атомно-абсорбционная спектроскопия позволяет определять благородные металлы в очень широком диапазоне концентраций от 10^{-6} мас.% до десятков процентов. По величине погрешности определения больших концентраций благородных металлов атомно-абсорбционные методы уступают гравиметрическим и титриметрическим. Однако гравиметрические методы малоспецифичны для платиновых металлов, и их применение требует предварительного химического разделения определяемых компонентов. Большинство титриметрических методов хотя и является довольно специфичным для благородных металлов, но они, как правило, критичны к условиям проведения анализа. Применение спектрофотометрических методов связано со сложными схемами выделения определяемых элементов, что делает их трудоемкими и малопродуктивными. Электрохимические методы могут конкурировать с атомно-абсорбционными только в тех случаях, когда не требуется предварительного разделения и концентрирования определяемых элементов. В радиохимических методах неизбежно использование сложного дорогостоящего оборудования, и, кроме того, определение таких элементов, как родий, рутений, осмий, палладий, платина, требует их предварительного выделения и радиохимической очистки. Эмиссионные спектральные методы значительно уступают атомно-абсорбционным по пределам обнаружения благородных металлов и воспроизводимости результатов анализа. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов описано в монографиях, стандартах и др. Наиболее подробно информация представлена в монографии И.Г. Юделеви́ча, Е.А. Старцевой.

Атомно-абсорбционный анализ с успехом применяется для определения 25 примесных элементов в благородных металлах, их сплавах и соединениях, содержание которых в зависимости от объекта анализа варьируется в широком диапазоне концентраций – от $n \cdot 10^{-6}$ мас.% до нескольких процентов. Самые низкие пределы обнаружения при пламенном методе атомизации получены для Mn, Cd, Cu – на уровне 10^{-7} мас.%; для Pt, Al, Se – они на полтора порядка выше. Погрешность определения, как правило, не превышает 0,1. В зависимости от набора определяемых элементов и их содержаний анализ проводится либо прямым методом, либо после предварительного концентрирования примесных элементов.

Последнее снижает пределы обнаружения, устраняет помехи со стороны макрокомпонентов, обеспечивая увеличение воспроизводимости и

правильности определения. Концентрировать микроэлементы можно двумя способами - непосредственным или косвенным. Первый способ предусматривает избирательное извлечение отдельных элементов или групповое извлечение близких по свойствам элементов. По второму способу концентрирование проводится за счет отделения макроосновы. В отдельных случаях для повышения коэффициента концентрирования целесообразно сочетать оба способа. Подавляющее число атомно-абсорбционных методов разработано для анализа золота и серебра.

В золоте прямым методом определяют Cu, Fe, Ag, In, Pb, Ni, Co, Pt, Pd, Rh, Se, Te, Zn, Mn, Sb, Mg, Ca, Ga в диапазоне концентраций $n \cdot 10^{-4}$ – 2 мас.%. Для устранения взаимных влияний, снижения матричного эффекта широко используется прием буферирования. Используются буферы CuSO_4 (0,5 %), $\text{CuSO}_4 + \text{CdSO}_4$ (по 0,5 %), LaCl_3 (0,2 %), LiClO_4 (0,06 %), Li_2SO_4 (0,5 %), $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (1 %), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (1 %), $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ (по 1 %) и другие. Для уменьшения характеристических концентраций определяемых элементов в анализируемые растворы вводят органические растворители этанол (30 об.%), изобутиловый спирт (50 об.%), метанол (40 об.%) и другие.

Атомно-абсорбционное определение микропримесей, содержащихся в анализируемых пробах на уровне 10^{-5} – 10^{-6} мас.%, проводят после предварительного концентрирования. В анализе золота и его сплавов распространено косвенное концентрирование. Отделение золота наиболее эффективно проводить с помощью экстракции или осаждения его из растворов за счет восстановления до металла. Для экстракционного отделения микроколичеств золота в атомно-абсорбционном анализе применяются методы концентрирования: экстракция его из солянокислых растворов диэтиловым эфиром, хлорексом, смесью метилизобутилкетона и изоамилацетата, органическими сульфидами. Предпочтение следует отдавать органическим сульфидам как высокоселективным экстрагентам с большой емкостью по золоту, позволяющим небольшим объемом экстрагента и минимальным числом операций экстракции достигать высоких коэффициентов концентрирования. Однако органические сульфиды непригодны при анализе золота на содержание палладия, платины, серебра.

Разработаны комбинированные методы концентрирования, сочетающие отделение макроосновы с выделением определяемых элементов различными методами - ионообменной хроматографией, экстракцией. Такие методы применяются при анализе электролитического золота и золотых сплавов.

Серебро прямым методом с пламенной атомизацией проб анализируют на содержание Cd, Cu, Zn, Ni, Fe, Pb, Se, Te с диапазоном определяемых концентраций 10^{-2} – 10^{-4} мас.%. При косвенном концентрировании макрооснову серебра отделяют осаждением в виде AgCl или экстракцией третичным додецилмеркаптаном или органическими сульфидами, а также термической диссоциацией азотнокислого серебра,

восстановлением серебра до металла. Пределы обнаружения примесей при этом составляют $10^{-5} - 10^{-7}$ мас. %.

Для непосредственного концентрирования микроэлементов при анализе серебра нашли применение различные методы – экстракция, осаждение, дистилляция. Экстракцией диоктилсульфоксидом выделяют из азотнокислых растворов Pd, метилизобутилкетонем экстрагируют палладий в виде диэтилдитиокарбамината. Дистилляция из хлорнокислых растворов проводится для селективного выделения осмия и рутения. Сорбцией на активированном угле в виде хелатов с ксиленоловым оранжевым концентрируют Co, Cu, Fe, In, Pb, Bi. Соосаждением с гидроксидами марганца, цинка, железа или лантана выделяют Cu, Pb, Fe, Zn, Au, Mg, Bi, Cr, Te, Mn, Ni, Sb. При анализе чистого серебра предложено проводить комбинированное концентрирование – сброс макроосновы экстракцией третичным додецилмеркаптаном и экстракционное выделение Zn, Bi, Te, Sb дибутилтиофосфорной кислотой.

Природную платину анализируют атомно-абсорбционным методом на содержание Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Au. Рутений и осмий определяют после дистилляции, остальные примеси – прямым методом на фоне буфера $\text{CuSO}_4 + \text{CdSO}_4$.

Государственный стандарт Украины ДСТУ 2897-94 «Лом и отходы драгоценных металлов и сплавов» устанавливает ряд методик пламенного атомно-абсорбционного определения благородных металлов. Отходы сплавов на основе железа (пыли, шлаки, шламы) растворяют в смеси концентрированных хлороводородной и азотной кислот и определяют серебро (0,005 - 0,10 мас. %), золото (0,01 – 0,2 мас. %), палладий (0,01 – 0,2 мас. %), платину (0,1 – 0,8 мас. %).

В отходах рутений-алюминиевых и рутений-железных катализаторов определяют от 4 до 40 мас. % рутения после сплавления пробы со смесью пероксида натрия и гидроксида натрия и выщелачивания хлороводородной кислотой. Влияние алюминия и железа устраняют добавлением раствора нитрата лантана. В медно-никелевых шлаках определяют от 0,01 до 0,1 мас. % родия. Пробы растворяют в смеси азотной и фтороводородной кислот, раствор упаривают, сухой остаток сплавляют с пероксидом натрия, плав выщелачивают водой, подкисляют хлороводородной кислотой.

В отработанных алюмопалладиевых катализаторах определяют от 0,1 до 0,5 % палладия после растворения проб в смеси хлороводородной и азотной кислот (3:1). В табл. 6.15 представлены условия атомно-абсорбционного определения, пробоподготовки, метрологические характеристики отдельных методик определения благородных металлов в их сплавах, концентратах, ломе и отходах.

Таблица 6.15 - Определение благородных металлов в их сплавах, концентратах, ломе, отходах

Определяемый элемент	Объект анализа	Условие определения, пробоподготовка	Предел обнаружения, интервал определяемых концентраций	Относительное стандартное отклонение
Au 242,8 нм	ювелирные сплавы	Растворение в HCl + HNO ₃ (3:1) Прямое определение из раствора (пламя ацетилен-воздух)	0,1 мас. %	0,002
	амальгама	Отделение Hg растворением в HNO ₃ . Растворение Au в HNO ₃ + HClO ₄ или HCl + HNO ₃ . Прямое определение из раствора (пламя пропан-воздух)	$1 \cdot 10^{-6}$ г	≤ 0,25
	серебряные корольки	Отделение Ag растворением в HNO ₃ . Растворение Au в HCl + HNO ₃ (3:1). Определение из раствора HCl (пламя пропан-воздух)	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$ мас. %	0,055 – 0,15
		Определение на фоне буфера LaCl ₃ (1 %) (пламя ацетилен-воздух)	1,0 мкг/мл	≤ 0,10
		Определение из раствора KCN (2 %) (пламя ацетилен-воздух)	$5 \cdot 10^{-6}$ мас. %	0,02
	серебро	Отделение Ag в виде AgCl. Определение Au на фоне буфера CuSO ₄ + CdSO ₄ (по 0,5 %) (пламя ацетилен-воздух)	$1 \cdot 10^{-4}$ мас. %	≤ 0,10
	платиновые, иридиевые концентраты	Введение в анализируемый раствор метанола (40 % об.) для снижения предела обнаружения (пламя пропан-бутан-воздух)	0,1 мкг/мл	0,006 – 0,06
	отходы черной металлургии (пыли, шлаки, шламы)	Растворение в HCl + HNO ₃ (3:1). Прямое определение.	0,01 - 0,2 мас. %	0,15 - 0,4
Ag 328,1 нм или 338,3 нм	концентраты золота и меди	Растворение в KNO ₃ + HClO ₄ . Прямое определение из раствора	$1 \cdot 10^{-2}$ мас. %	≤ 0,1
	платиновые, иридиевые концентраты	Введение в анализируемый раствор метанола (40 % об.) для снижения предела обнаружения	0,02 мкг/мл	0,06
	осмистый иридий, сперрилит, платина природная	Хлорирование пробы в присутствии NaCl, растворение остатка в HCl + HNO ₃ (3:1). Определение на фоне буфера CuSO ₄ + CdSO ₄ .	0,003 мкг/мл	0,1

	рений чистый	Растворение в H_2O_2 или HNO_3 . Определение в электротермическом атомизаторе.	$9 \cdot 10^{-7}$ мас.%	0,16
	серебро чистое	Осаждение AgCl с помощью NaCl , взятого в количестве, недостаточном для полного осаждения AgCl . Прямое определение оставшегося в растворе серебра.	0,50 мкг/мл	0,02
	отходы черной металлургии (пыли, шлаки, шламы)	Растворение в смеси кислот HCl + HNO_3 (3:1)	0,005 – 0,2 мас.%	0,1 – 0,3
Pd 247,6 нм 244,8 нм 340,5 нм	золотые корольки	Растворение в HCl + HNO_3 (3:1). Определение на фоне буфера CuSO_4 + CdSO_4 .	0,8 мкг/мл	0,05
	серебряные корольки	Растворение в HNO_3 . Косвенное концентрирование отделением макроосновы в виде AgCl , определение из 2 М HCl .	$5 \cdot 10^{-4}$ мас.%	0,02
	растворы, содержащие коллоидные частицы Pd	Прямое определение из растворов по стандартным растворам Pd(II).	0,5 мкг/мл	0,03
	отработанный алюмопаллади евый катализатор	Растворение в HCl + HNO_3 (3:1). Определение из 1М растворов HCl .	0,1 – 0,5 мас.%	0,07
	отходы черной металлургии (пыли, шлаки, шламы)	Растворение в смеси кислот HCl + HNO_3 (3:1)	0,01 – 0,2 мас.%	0,15 – 0,4
Pt 265,9 нм 306,5 нм	сплавы серебра, серебро природное, серебряные корольки	Растворение в HNO_3 . Отделение макроосновы в виде AgCl . Определение на фоне буфера CuSO_4 + CdSO_4 (по 0,5 %) или LaCl_3 (1 %)	$1,5 \cdot 10^{-2}$ мас.%	0,04
	золото природное, золото чистое	Растворение в HCl + HNO_3 (3:1). Определение из растворов на фоне буфера CuSO_4 + CdSO_4 (по 0,5 %) или LaCl_3	$1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ мас.%	$\leq 0,10$

	растворы с высоким содержанием солей	Определение из раствора 4 % смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1) на фоне буфера $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (1 %) или из раствора 20 % HClO_4 на фоне буфера VOCl_2 (1 %)	$1 \cdot 10^{-5}$ мас. %	0,006
	отходы черной металлургии (пыли, шлаки, шламы)	Растворение в $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1). Определение на фоне буфера $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.	$0.1 - 0.8$ мас. %	0,014
Rh 343,5 нм	платиновые концентраты	1. Спекание пробы с BaO_2 , растворение в HCl . Концентрирование осаждением тиомочевинной.	0,10 мкг/мл	0,07
		2. Растворение в $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1) в присутствии NaHSO_4 . Определение на фоне буфера ZnSO_4 (2,6 %).	0,01 мас. %	0,1
		3. Введение в анализируемый раствор метанола (40 об.%) и MgSO_4 (0,1 %) для снижения предела обнаружения.	0,10 мкг/мл	0,07
		4. Определение на фоне буфера $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ (по 1 %).	0,12 мкг/мл	0,07
	серебро, золото, золотосеребряные сплавы	1. Растворение в HNO_3 . Прямое определение из растворов на фоне буферов: 1) CdSO_4 (0,5 %) 2) CuSO_4 (0,5 %) 3) $\text{CuSO}_4 + \text{CdSO}_4$ (по 0,5 %) 4) LaCl_3 2. Косвенное концентрирование отделением макроосновы экстракцией дибутилсульфидом, диоктилсульфидом.	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}$ мас. %	<0,10
			$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ мас. %	< 0,10
	медно-никелевые шламы	Растворение пробы в смеси азотной и фтороводородной кислот, с пероксидом натрия, выщелачивание соляной кислотой. Определение на фоне буфера $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.	0,01 – 0,1 мас. %	0.12 – 0.6
Ir 208,9 нм или 264 нм	концентраты благородных металлов	1. Спекание пробы с BaO_2 , растворение спека в HCl . Отделение Pt и Pd восстановлением оксидом углерода. Определение из растворов HCl методом добавок. 2. Растворение в HF , сплавление остатка с Na_2O_2 . Растворение	$10^{-8} - 10^{-3}$ мас. %	< 0,1

		спекта в HCl и HNO ₃ . Определение из растворов HCl на фоне CuCl ₂ (0,5 %) + NaCl (0,1%). 3. Введение в анализируемый раствор метанола (40 об.%) и LiNO ₃ (0,1 %)		
Ru 349.9 нм	Рутений-алюминиевые, рутений-железные катализаторы	Сплавление пробы со смесью пероксида натрия и гидроксида натрия, выщелачивание соляной кислотой. Определение на фоне буфера La(NO ₃) ₃	4 – 40 мас. %	0,08 – 0,2

6.5. Природные и сточные воды

Атомно-абсорбционная спектроскопия является наиболее распространенным методом определения металлов в водах – питьевой, технического назначения, стоках и т.д. Методики атомно-абсорбционного определения элементов в водах различного типа приведены в монографиях, Государственных и международных стандартах:

1. СЭВ. Унифицированные методы исследования качества вод, ч.1, М., 1983.
2. СЭВ. Унифицированные методы исследования качества вод, ч.1, М., 1987.
3. Методические указания по химическому анализу распресненных вод морских устьев областей рек и эпиконтинентальных морей.- М.: МО Гидрометеиздата, 1984.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д.Семенова.- Л.: Гидрометеиздат, 1977.

Методики по атомно-абсорбционному определению металлов в водах различного типа обобщены и представлены в табл. 6.16.

Таблица 6.16 - Атомно-абсорбционное определение металлов в природных и сточных водах

Металл	Наименование методики	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	Тип вод	Шифр методики или литературный источник
Калий	Определение калия методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии: прямое определение распылением в пламя	0,1-2	разные типы	[1], ИСО 9964-2
	Метод пламенно-фотометрического определения калия	> 0,1	все типы	[2], ИСО 9961-3 РД 52.24.56-98
	Пламенно-фотометрический метод	1,0-20,0	морские	[3]
Кальций	Определение кальция методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии:	0,2-7	разные типы	[1], ИСО 7980

	прямое определение распылением в пламя			
Магний	Определение магния методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии: прямое определение распылением в пламя	0,02-0,5	разные типы	[1], ИСО 7980
Натрий	Определение натрия методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии: прямое определение распылением в пламя	0,003-1	разные типы	[1], ИСО 9964-1
Алюминий	Определение алюминия методом атомно-абсорбционной спектрометрии: прямое определение распылением в пламя	5-50	разные типы	[1], ИСО 12020
	Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии	0,01-0,1	питьевая вода	ГОСТ Р 51309–99
Барий	Определение бария методом атомно-абсорбционной спектрометрии: прямое определение распылением в пламя	1-20	разные типы	[1]
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектрометрии	0,01-0,2	питьевая вода	ГОСТ Р 51309–99
Бериллий	Определение бериллия методом атомно-абсорбционной спектрометрии: прямое определение распылением в пламя	0,05-2,0	разные типы	[1]
	Определение содержания элементов методом атомной спектрометрии	0,0001-0,002	питьевая вода	ГОСТ Р 51309–99
Ванадий	Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии	0,0001-0,002	питьевая вода	[1], ГОСТ Р 51309–99
Тяжелые металлы	Методические указания по атомно-абсорбционному электротермическому определению тяжелых металлов – кадмия	0,00012-0,002	природные и очищенные сточные воды	РД 52.24.28.–86
	свинца	0,002-0,032		
	цинка	0,0025-0,02		
	серебра	0,0005-0,004		
	меди	0,001-0,03		
	марганца	0,0005-0,0125		
	хрома	0,001-0,03		
	кобальта	0,0025-0,04		
	никеля	0,005-0,065		
	бериллия	0,0002-0,004		

	Непламенный атомно-абсорбционный метод определения лабильных и растворенных форм кадмия	>0,0001	морские	РД 52.10.243.92
	меди	>0,0001		
	свинца	>0,0004		
	кобальта	>0,0001		
	никеля	>0,0001		
	Непламенный атомно-абсорбционный метод определения общего содержания растворенных форм железа	0,004-0,020	морские	РД 52.10.243.92
	марганца	0,0004-0,0095	питьевая вода	ГОСТ Р 51309-99
	хрома	0,0016-0,0080		
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии кадмия	0,0001-0,001		
	свинца	0,001-0,05		
	цинка	0,001-0,05		
	серебра	0,0005-0,01		
	меди	0,001-0,05		
	марганца	0,001-0,05		
	хрома	0,001-0,05		
	кобальта	0,001-0,05		
	никеля	0,001-0,05		
	бериллия	0,0001-0,002		
	железа	0,04-0,25		
Железо	Определение железа методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация	0,3-5 0,005-0,1	разные типы	[1], РД 52.24.36-87
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,04-0,25	питьевая вода	ГОСТ 15309-99
Кадмий	Определение кадмия методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация	0,05-2 0,0005-0,01	разные типы	[1], ИСО 5961
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,0001-0,01	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99

Кобальт	<p>Определение кобальта методом атомно-абсорбционной спектрометрии:</p> <ul style="list-style-type: none"> • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация 	<p>0,5-5</p> <p>0,05-0,1</p>	разные типы	[1], ИСО 8288
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектрометрии	0,001-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Литий	Метод пламенно-фотометрического определения лития	>0,1	все типы	[2]
Марганец	Методические указания по определению содержания цинка, меди, марганца, железа в природных водах атомно-абсорбционным методом с атомизацией пробы в пламени	0,0025-0,05	природные	РД 52.24.81-89
	<p>Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектрометрии:</p> <ul style="list-style-type: none"> • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация 	<p>0,1-3</p> <p>0,01-0,03</p>	разные типы	[1]
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектрометрии	0,001-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Медь	Методика определения меди атомно-абсорбционным методом	0,1-0,7	природн. и сточн. воды	РД 118.02.4-89
	Методика определения меди атомно-абсорбционным методом в поверхностных и сточных водах	0,1-5,0	поверхн. и сточн. воды	КНД 211.1.4.032-95
	Методические указания по определению содержания цинка, меди, марганца, железа в природных водах атомно-абсорбционным методом с атомизацией пробы в пламени	0,001-0,05	природные	РД 52.24.81-89
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектрометрии	0,001-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Мышьяк	<p>Определение мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии:</p> <ul style="list-style-type: none"> • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация 	<p>0,002-0,02</p> <p>0,005-0,01</p>	разные типы	[1]
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектрометрии	0,005-0,3	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Молибден	<p>Определение молибдена методом атомно-абсорбционной спектрометрии:</p> <ul style="list-style-type: none"> • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация 	<p>1-40</p> <p>0,003-0,06</p>	разные типы	[1]

	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,001-0,2	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Никель	Определение никеля методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация	0,3-5 0,005-0,1	все типы	[1], ИСО 8288
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,001-0,05	вода питьевая	ГОСТ Р 15309-99
Олово	Определение олова методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация	10-300 0,02-0,3	все типы	[1]
	Метод непламенной атомной абсорбции	0,000016-0,00012	морские	РД 52.10.243-92
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,005-0,02	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Свинец	Определение свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация	1-20 0,005-0,1	все типы	[1], ИСО 8288
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,001-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Селен	Определение селена методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • определение по гидриднему методу • электротермическая атомизация в графитовом атомизаторе	0,002-0,02 0,005-0,1	все типы	[1], ИСО 9965
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,002-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Серебро	Определение серебра методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация	0,1-4 0,001-0,025	все типы	[1]
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,0005-0,01	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99

Сурьма	Атомно-абсорбционное определение кобальта, свинца, кадмия, сурьмы, серебра.	>0,0001	окрашен. и неокрашенные природные воды	[4]
	Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией	0,005-0,02	вода питьевая	ГОСТ Р 15309-99
Титан	Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией	0,1-0,5	вода питьевая	ГОСТ Р 15309-99
Хром	Определение хрома методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация	0,5-10 0,005-0,1	все типы	[1], ИСО 9174
	Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией	0,001-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Цинк	Методические указания по определению содержания цинка, меди, марганца, железа в природных водах атомно-абсорбционным методом с атомизацией пробы в пламени	0,0025-0,05	природные	РД 52.24.81-89
	Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией	0,001-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Ртуть	Беспламенное атомно-абсорбционное определение	0,0001-0,01	разные типы	[1], ИСО 5666, РД 52.24.30-86;

Способ подготовки проб воды в атомно-абсорбционном методе анализа зависит от целей определения и особенно от типа вод. Наиболее сложная пробоподготовка проводится для сточных вод. Сточные воды – это воды, бывшие в производственно-бытовом или сельскохозяйственном употреблении, а также прошедшие через какую-либо загрязненную территорию (промышленные, сельскохозяйственные, коммунально-бытовые, ливневые и т.п. стоки). В зависимости от происхождения, вида и состава сточные воды подразделяются на три категории:

1. Бытовые сточные воды – воды от кухонь, туалетных комнат, душевых, бань, прачечных, столовых, больниц и т.п. В бытовых сточных водах органические вещества составляют не менее 60 мас.% сухого остатка, минеральные – до 40 мас.%.

2. Производственные сточные воды – воды, использованные в разнообразных технологических процессах, а также откачиваемые на поверхность земли при добыче полезных ископаемых. Основными источниками производственных сточных вод являются предприятия легкой промышленности – текстильные, меховые, кожевенные, микробиологические, нефтеперерабатывающие, шахты и др. Производственные сточные воды содержат кислоты, щелочи, соли и др. вещества.

3. Атмосферные сточные воды – дождевые и талые воды, которые отводятся вместе с водами, образовавшимися при поливе улиц, водой из фонтанов и дренажей.

Сточные воды представляют собой сложные гетерогенные смеси, которые содержат вещества органического и минерального происхождения, находящиеся в нерастворенном, коллоидном и растворенном состояниях. Неочищенные сточные воды представляют значительную угрозу здоровью человека и обитателей водной среды. Сточные воды удаляют с территории населенных мест и промышленных предприятий системами канализаций. Для их обеззараживания и очистки применяют различные методы: механические (отстой, улавливание примесей и др.), химические (нейтрализацию, коагуляцию, экстрагирование, дезинфекцию и др.), биологические (биофильтры, аэротенки и др.).

Точный состав сточных вод даже в качественном отношении не всегда можно заранее предвидеть. Последнее особенно справедливо в отношении сточных вод, прошедших через химическую или биологическую очистку. Даже при простом смешении стоков от разных цехов предприятия происходят химические реакции между компонентами этих стоков, приводящие к образованию новых веществ. При хлорировании стоков появляются продукты окисления неорганических и органических веществ и их хлорпроизводные. Биологической очистке подвергают промышленные сточные воды, смешанные с хозяйственно-бытовыми водами, и тогда в очищенных водах можно нередко обнаружить самые неожиданные органические соединения. Поэтому при появлении нового вида сточных вод, возникающих не только при создании новых производств, но и при внедрении нового технологического процесса и даже при любом существенном изменении в технологическом процессе, требуется предварительное исследование. В методику определения того или иного компонента, казалось бы, хорошо разработанную и постоянно применяющуюся, иногда приходится вносить существенные изменения, а иногда полностью менять метод химического анализа. Подготовку и атомно-абсорбционный анализ сточных и природных вод проводят по стандартным и унифицированным методикам.

Отбор проб проводят по стандартам:

1. КНД 211.1.0.009–94 Гідросфера. Відбір проб для визначення складу і властивостей стічних та технологічних вод. Основні положення.- К., 1995.
2. ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.- М., 1986.

Каждый общепринятый стандартный метод определения того или иного элемента обязательно должен быть проверен на той сточной воде, которую приходится анализировать на данном предприятии. Для этого прибегают к методу стандартных добавок, можно также использовать искусственные смеси, имитирующие состав анализируемой воды. Все ионы металлов, присутствующие в воде, за редким исключением, образуют комплексы с органическими соединениями и анионами. Присутствие больших количеств органических веществ, а также таких анионов, как цианид-, фосфат-, силикат-ион, может вызвать затруднения при определении не только тяжелых металлов, но и щелочных и щелочноземельных металлов. Поэтому при определении металлов пробу предварительно обрабатывают. Органические вещества удаляют сухим или мокрым сжиганием; для удаления цианид – ионов рекомендуется обрабатывать пробу гипохлоритом в щелочной среде. В некоторых случаях мешающие влияния можно устранить введением подходящих спектроскопических буферов. Химические помехи состоят в том, что в пламени образуются термостойкие соединения, молекулы которых не поглощают излучение. Происходит так называемое «гашение», и результаты получаются заниженными. Это наблюдается, например, при определении магния, если присутствуют фосфаты, а также при определении марганца в присутствии кремнекислоты. В первом случае затруднение преодолевается введением соли лантана, во втором случае – добавлением соли кальция.

В природных и сточных водах элементы находятся в растворенном состоянии и в составе взвеси. Для экологических и геохимических исследований важно знать не только общее содержание элементов, но и концентрации растворенных и взвешенных форм. Для отделения взвеси обычно применяют мембранную ультрафильтрацию вод, используя фильтры с диаметром пор 0,45–1,5 мкм. Затем отдельно анализируют фильтрат и взвесь на фильтре. Несмотря на некоторую условность такого разделения, этот метод применяется во всем мире.

Подготовка проб воды для атомно-абсорбционного анализа довольно проста и зависит от формы нахождения определяемых металлов, содержащихся в воде:

1. При определении растворенных металлов, т.е. металлов проходящих через мембранный фильтр 0,45 мкм, процедура пробоподготовки сводится к фильтрованию воды (при этом первую порцию фильтрата примерно 50 мл отбрасывают) и к подкислению фильтрата дважды перегнанной концентрированной кислотой (3–5 мл HNO_3 на 1 л пробы)

до рН 2–3; в щелочных или содержащих буфер пробах может потребоваться дополнительное количество кислоты.

2. Для определения взвешенных форм металлов, т.е. металлов, задерживаемых фильтром 0,45 мкм, процедура пробоподготовки сводится к фильтрованию перемешанной пробы определенного объема и ее вскрытию. Для этого фильтр с осадком переносят в химический стакан вместимостью 250 мл, вносят 3 мл дважды перегнанной концентрированной азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и слегка нагревают. После растворения осадка на фильтре увеличивают температуру и выпаривают кислоту почти полностью. После охлаждения стакана операцию повторяют один или несколько раз до полного дигерирования остатка (он становится светлым). К сухому остатку добавляют 2 мл дважды перегнанной хлороводородной кислоты (1:1) и осторожно нагревают до растворения. Пробу фильтруют через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, ополаскивают химический стакан и часовое стекло небольшим количеством дистиллированной воды, пропускают промывные воды через фильтр и объединяют их с пробой. Полученную таким образом пробу разбавляют дистиллированной водой до определенного объема.
3. Общее содержание металлов, содержащихся в растворенном и взвешенном виде, определяют как сумму тех и других или определяют в неотфильтрованной пробе после сильного дигерирования, как описано в случае 2.
4. Для определения экстрагируемых кислотой примесей металлов аликвотную часть перемешанной пробы подкисляют 5 мл дважды перегнанной HCl на каждые 100 мл пробы, нагревают раствор в течение 15 минут на водяной бане или плитке, охлаждают и фильтруют (0,45 мкм). Объем полученного фильтрата доводят до первоначального объема дистиллированной водой.

Схема подготовки проб воды при определении различных форм металлов представлена на рис. 6.2.

Для отдельных элементов схема пробоподготовки может отличаться от общепринятой. Это связано с особенностями химических свойств этих элементов – летучестью, легкостью восстановления и т.д. Схема пробоподготовки воды при определении ртути, например, представлена в разделе 1.

Если нет возможности анализировать пробы воды сразу же после отбора, их консервируют. В табл. 6.17 представлены способы консервирования проб воды при атомно-абсорбционном определении элементов.

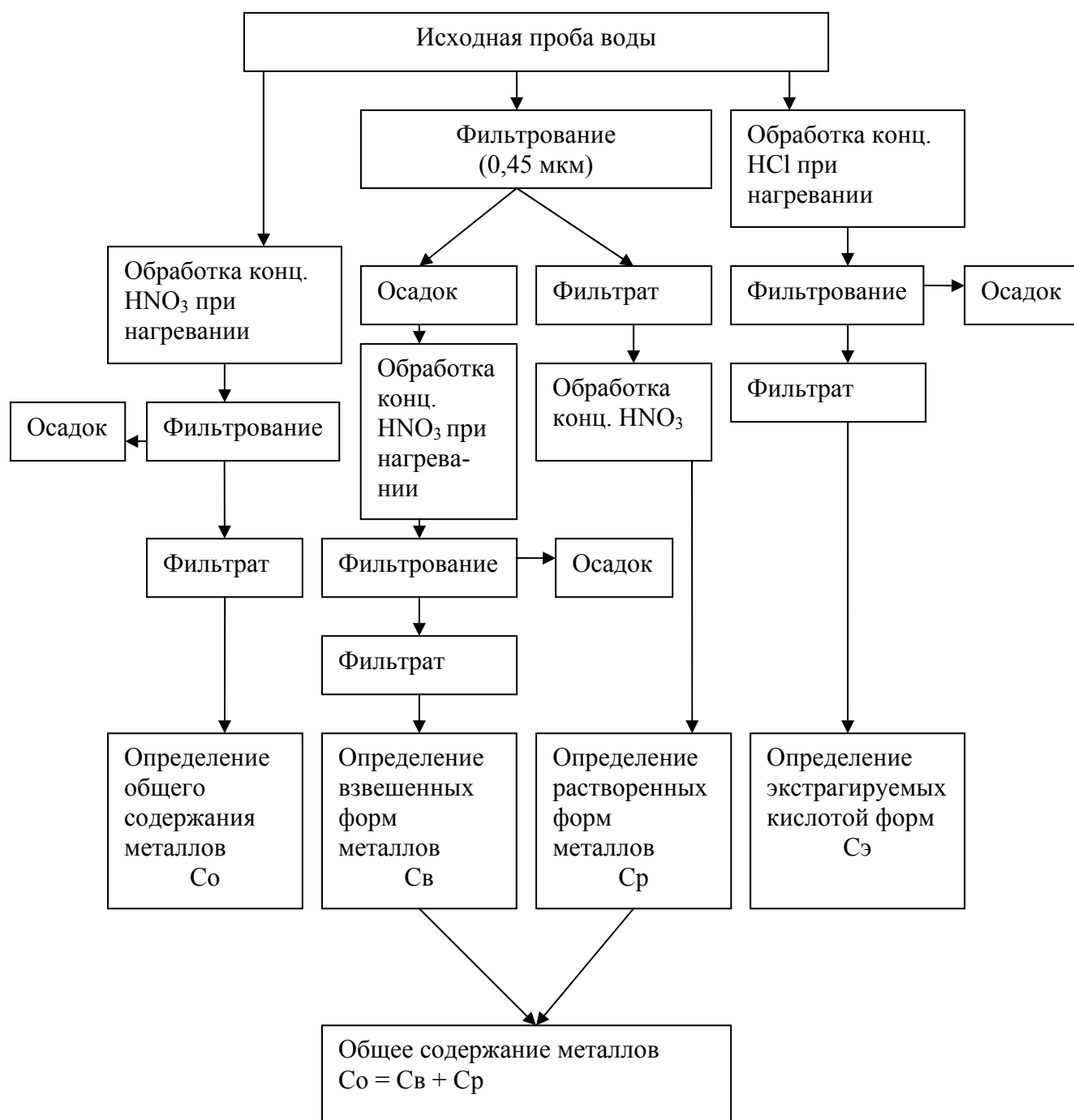


Рисунок 6.2 - Схема подготовки проб воды при определении различных форм металлов

Таблица 6.17 - Способы консервирования и сроки хранения проб воды

Компонент	Условия консервирования	Сроки хранения	Особенности отбора и хранения	Сосуд для хранения
Алюминий	не консервировать	не более 2 часов	Отбор в сосуды, промытые кислотой	С, П
	5 мл HCl на 1 л пробы (при необходимости)	1 месяц	То же	С, П
	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	То же	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH < 2)	1 месяц	То же	–
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	1-2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или эмалированным ведром	П
	5 мл HNO ₃ на 1 л пробы до pH = 3 в отсутствие ионов CN ⁻	1-2 месяца	Хранение на холоде (до 4 °С) или консервирование в пункте отбора проб. Фильтровать через мембранный фильтр 0,1 мкм	С
Барий	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	-
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	То же	–	–
Бериллий	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (pH = 2)	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	То же	–	–
Бор	Не консервировать	–	Отбор в сосуды, из которых бор не выщелачивается	П, С
Ванадий	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	1-2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или эмалированным ведром	П
Висмут	То же	То же	То же	П
Вольфрам	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	То же	–	–
Железо общее	25 мл HNO ₃ на 1 л пробы	1-2 суток	Возможна адсорбция железа стенками сосуда.	П или БС
	2–4 мл хлороформа на 1 л пробы	1 сутки	–	–
	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1–2 сутки	–	–
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	1–2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
	Не консервировать	Не более 4 часов	Пробы не фильтровать. Перед анализом пробу энергично взболтать и добавить 2 мл конц. HCl на 100 мл воды.	–

Кадмий	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы	–	Возможна адсорбция кадмия стенками сосуда	–
	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	3 суток	То же	
	20 мл очищенной 6 М HCl на 1 л пробы	–	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	П
Калий	Не консервировать	4 суток	Фильтровать через мембранный фильтр	П
Кальций	Не консервировать	2 суток	Если в профильтрованной через фильтр 0,45 мкм воде в период хранения выпал осадок, содержащий CaCO ₃ , последний растворить в HCl	–
Кобальт	20 мл очищенной 6М HCl на 1 л пробы	1 месяц	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	П
	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы до pH = 2	То же	–	–
Кремний (силикаты)	1 мл H ₂ SO ₄ (1:3) на 1 л пробы при высокой концентрации SiO ₂	1-3 суток	–	П
Кремний растворенный	Не консервировать	Не хранить	Мутные пробы фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм	–
	1 мл H ₂ SO ₄ (1:3) на 1 л пробы или охладить до 0–3 °С	1–3 суток	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	П
	1 мл H ₂ SO ₄ на 1 л морской воды	1–2 суток	–	–
Магний	Не консервировать	2 суток		БС,П,С
	Не консервировать	Длительное хранение	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	–
Марганец	Не консервировать	Не хранить	Отбор в стеклянную или полиэтиленовую посуду	–
	5 мл HNO ₃ на 1 л пробы	1 месяц	Возможно осаждение гидроксида марганца, его последующее окисление и адсорбция стенками сосуда	С, П, БС
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	То же	–	П
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	1–2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
Литий	Подкисляют до pH < 2	1 месяц	Подкисление позволяет определить литий из той же пробы, что и другие металлы	П
Мышьяк	Подкисляют до pH < 2	1 месяц	Соляную кислоту добавляют, если при анализе используют гидридную технологию	П или С
Натрий	Не консервировать	1 месяц		П
Олово	Охлаждение пробы		Не применяют HNO ₃ . Если	П или БС

			имеются оловоорганические соединения, пробу консервируют уксусной кислотой для анализа общего олова.	
Ртуть общая	Подкисляют до pH < 2 азотной кислотой и добавляют дихромат калия до концентрации в пробе 0,05 %	1 месяц	Сосуд должен быть проверен на отсутствие загрязнений	БС
Свинец	Подкисляют HNO ₃ до pH < 2	1 месяц	Не применяют серную кислоту	П или БС
Медь	5 мл HNO ₃ на 1 л пробы	1 месяц	Возможна адсорбция меди стенками сосуда	С, П
	5–10 мл HCl (1:1) на 1 л пробы	1 месяц	Возможна адсорбция меди стенками сосуда	С, П
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	1–2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
	20 мл очищенной HCl (1:1) на 1 л пробы	–	Пробы отбирать в отдельную посуду, фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	–
	2 мл ледяной CH ₃ COOH на 1 л пробы	–	–	–
Селен	5 мл конц. HNO ₃ и 0,5 г персульфата аммония на 1 л пробы.	1 месяц	–	–
Серебро	5 мл HNO ₃ на 1 л пробы	–	Не применяют хлороводородную кислоту. Возможна адсорбция стенами бутылки	С, П
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	–	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
Стронций	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
Титан	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	1–2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
Тяжелые металлы	5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	1–2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
	Не консервировать	Не хранить	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	–
	5 мл HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 3) в отсутствие ионов CN [–]	1–2 месяца	Хранение на холоде (до 4 °С). Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	С

Хром	5 мл конц. HNO_3 на 1 л пробы	1-2 суток	–	С, П
	1 мл конц. H_2SO_4 на 1 л пробы	1-2 суток	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	П
	3 мл конц. HNO_3 на 1 л пробы (до $\text{pH} = 2$)	1–2 суток	–	–
Цинк	1 мл конц. H_2SO_4 на 1 л пробы в отсутствие CN^-	1 месяц	–	С, П
	3 мл конц. HNO_3 на 1 л пробы (до $\text{pH} = 2$)	1 месяц	–	–

С – сосуды из стекла; П – сосуды из пластика (полиэтилен, тефлон, поливинилхлорид); БС – сосуды из боросиликатного стекла; – в любые химические сосуды.

Содержание металлов в водах регламентируется предельно допустимыми концентрациями. В табл. 6.18 приведены предельно допустимые концентрации металлов и их соединений для различных типов вод.

Таблица 6.18 - Предельно допустимые концентрации некоторых вредных веществ в водах

Наименование компонента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация (мг/л) в воде водных объектов		
		хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения		рыбохозяйственного назначения СанПин
		норматив ВОЗ	СанПин	
алюминий	органолептический	0,2		0,08
алюминия оксихлорид	органолептический		1,5	
барий	санитарно-токсикологический	0,7	0,1	
бериллий	санитарно-токсикологический	нет надежных данных для установления норматива	0,0002	
бор	санитарно-токсикологический	0,3	0,5	
ванадий (V)	санитарно-токсикологический	–	0,1	
висмут	санитарно-токсикологический	–	0,5	
вольфрам	санитарно-токсикологический	–	0,05	
железо	органолептический	0,3	0,5	0,1
кадмий	санитарно-	0,003	0,001	0,05

	токсикологический			
кобальт	санитарно-токсикологический	—	0,1	0,01
кремний	санитарно-токсикологический	—	10,0	
силикат натрия по SiO_3^{2-}	санитарно-токсикологический	—	50,0	
литий	санитарно-токсикологический	—	0,003	
марганец	санитарно-токсикологический	0,5	—	0,01
	органолептический	0,1	—	
медь	санитарно-токсикологический	2,0		0,001
	органолептический	1,0	1,0	
натрий	органолептический	200		
молибден	санитарно-токсикологический	0,07	0,25	
мышьяк (исключая органические соединения)	санитарно-токсикологический	0,01	0,05	
никель	санитарно-токсикологический	0,02	0,1	0,1
ниобий	санитарно-токсикологический	—	0,01	
олово:				
дибутилдиурат-олово	санитарно-токсикологический	—	0,01	
дибутилоловооксид	санитарно-токсикологический	—	0,004	
диизобутилмалеат диоктилолова	санитарно-токсикологический	—	0,02	
трибутилолова хлорид	санитарно-токсикологический	—	0,02	
диизооктилтиогликолят дибутилолова	санитарно-токсикологический	—	0,01	
тетрабутилолово	санитарно-токсикологический	—	0,002	
тетраэтилолово	санитарно-токсикологический	—	0,0002	
ртуть общая	санитарно-токсикологический	0,001	0,0005	
диэтилртуть	санитарно-токсикологический	—	0,0001	
этилмеркурхлорид	санитарно-токсикологический	—	0,0001	
свинец	санитарно-токсикологический	0,1	0,03	0,1
селен	санитарно-токсикологический	0,01	—	
селен (SeO_3^{2-})	санитарно-	—	0,001	

	токсикологический			
сурьма	санитарно-токсикологический	0,005	—	
сурьма (III)	санитарно-токсикологический	—	0,1	
таллий	санитарно-токсикологический	—	0,0001	
теллур (II)	санитарно-токсикологический	—	0,01	
титан	санитарно-токсикологический	—	—	
	общесанитарный	—	0,1	
уран	санитарно-токсикологический	нет надежных данных для установления норматива		
ферроцианиды	санитарно-токсикологический	—	1,25	
хром	санитарно-токсикологический	0,05	—	
хром (VI)	органолептический	0,1	—	0.001
хром(III)	органолептический	0,5	—	
цинк	общесанитарный	—	1,0	0,01
	органолептический	3	—	

При низких концентрациях элементов в водах и невозможности их прямого определения применяют следующие методы концентрирования: выпаривание, экстракцию, сорбцию, ионный обмен, соосаждение, вымораживание и другие методы.

Выпаривание воды из пробы – широко распространенный метод подготовки к анализу проб воды с низким содержанием взвешенных частиц. Так легко можно увеличить концентрации растворенных веществ в 10–1000 раз. Метод, однако, не лишен весьма существенных недостатков: 1) это сравнительно медленный метод концентрирования; 2) выпариванием концентрируются не только определяемые микрокомпоненты, но и макрокомпоненты, которые при высоких концентрациях обычно мешают определению. При значительном концентрировании выпариванием вязкость раствора увеличивается, нередко происходит выпадение осадков, дальнейшее отделение которых фильтрованием может привести к потере определяемых компонентов пробы. Поэтому, если после выпаривания содержание минеральных веществ превышает 5000 мг/л, необходимо выбрать другой метод концентрирования, чтобы свести до минимума неатомную абсорбцию; 3) возможны потери или неполное удаление определяемого вещества вследствие улетучивания (если это вещество летуче при температуре кипения, например, AsCl_3) или адсорбции стенками сосуда; 4) возможно загрязнение пробы веществами, извлекаемыми из материала посуды и попадаемыми с пылью. С целью избежания перечисленных недостатков необходимо использовать следующие приемы.

Чтобы при выпаривании в сосуды не попала пыль, применяют покровные стекла. Рекомендуется использовать посуду из тефлона. Для удаления пара, над сосудом для испарения пропускают поток сухого чистого воздуха. Крышку над сосудом можно изготовить из большого пластмассового стакана с отверстием в стенке для подвода воздуха.

Для предотвращения потерь легколетучих элементов выпаривание проб воды проводят при наименьшей температуре, которая позволяет проводить концентрирование в течение не слишком длительного времени. Во избежание потерь из-за разбрызгивания нельзя допускать кипения раствора. Для предотвращения гидролиза пробу перед выпариванием подкисляют концентрированными HCl или HNO₃ (1–2 % от объема раствора).

Несмотря на отмеченные недостатки метод выпаривания успешно применяется для концентрирования Cr, Li, Co, Cu, Mn, Pb, Fe, Ba и других элементов в питьевой, речной и других водах.

Метод выпаривания удачно сочетается с сорбционным и экстракционным концентрированием. Для концентрирования элементов – примесей в водах часто используют экстракционные методы. Экстракцию применяют также, когда пробы имеют неизвестную природу или содержат высокие концентрации растворенных или минеральных веществ.

К применяемым экстрагентам в атомно-абсорбционном анализе предъявляют ряд требований. Прежде всего, это требования, которые предъявляют к экстрагентам в любом методе анализа:

1. Экстрагенты должны обладать хорошей способностью извлекать определяемое вещество или группу веществ. По международным стандартам степень извлечения элементов должна быть не ниже 95 %.
2. Экстрагент должен отличаться малой растворимостью в воде, и вода, с другой стороны, должна мало растворяться в экстрагенте. Если это требование соблюсти невозможно, рекомендуется пользоваться водой и растворителем, предварительно насыщенными друг другом. Однако выполнение данного требования не всегда является обязательным. Разработаны методики экстракционно-атомно-абсорбционного определения ряда элементов в водах с применением водорастворимых спиртов (этилового, изопропилового), кетонов (ацетона). Для разделения фаз применяют высаливатели – сульфаты аммония, натрия, хлорид натрия и другие электролиты.
3. Желательно, чтобы применяемый экстрагент имел достаточно высокую температуру кипения, не ниже 50 °С.
4. Плотность экстрагента должна как можно больше отличаться от плотности анализируемого раствора.
5. Экстрагент не должен взаимодействовать с другими компонентами анализируемого раствора.
6. Экстрагент должен быть чистым, легко регенерироваться в лабораторных условиях, быть по возможности малоопасным.

Метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии налагает дополнительные ограничения на органические растворители:

1. Сильнолетучие растворители оказываются неподходящими по той причине, что их улетучивание с образованием большого количества пара происходит раньше, чем распыляемая жидкость достигает пламени. Расширение пара в распылительной камере приводит к увеличению скорости прохождения газа через щель горелки, и пламя часто гаснет, оторвавшись от горелки.
2. Неподходящими оказываются и хлорированные углеводороды, особенно CCl_4 и CHCl_3 . Некоторые из них сгорают во внешних зонах пламени не полностью, в результате чего образуются ядовитые газы, такие как фосген.
3. Ненасыщенные углеводороды и ароматические соединения также оказываются неподходящими. Они сгорают в пламени лишь частично и горят с образованием коптящего пламени, которое является сильно восстановительным. Условия восстановления не благоприятны для определения многих элементов и к тому же содержащее сажу пламя вызывает большие потери.

Предпочтительными растворителями являются алифатические соединения, спирты или кетоны со средней молекулярной массой. Успешно используют метилизобутилкетон, этилацетат, этилпропионат, н-бутилацетат. Эти растворители характеризуются такими значениями вязкости и поверхностного натяжения, которые увеличивают эффективность распыления. При сжигании органических растворителей следует иметь в виду, что все они обогащают пламя топливом, в связи с чем требуется некоторая регулировка соотношения окислителя и топлива. Это может быть достигнуто либо уменьшением скорости подачи топлива, либо увеличением скорости подачи окислителя, либо ограничением скорости подачи жидкости, либо комбинацией всех трех регулировок. При этом следует учитывать нежелательный эффект ограничения скорости распыления, выражающийся в снижении чувствительности. Скорость поступления топлива не должна снижаться настолько, чтобы пламя гасло, когда всасывание растворителя прекращается.

Основным преимуществом метода экстракции является высокая степень концентрирования (10–100 раз) при малой затрате времени. Другим преимуществом этого метода является возможность одновременного концентрирования большого числа примесей металлов, например, при использовании пирролидиндитиокарбамата аммония. Экстракция позволяет отделить определяемые примеси от нежелательных компонентов матрицы. Использование органических экстрагентов позволяет не только сконцентрировать определяемые элементы, но и снизить абсолютный предел обнаружения из-за изменений условий горения. При использовании пламенного варианта атомно-абсорбционного метода органическая фаза

должна подходить для сжигания в горелке, при использовании электротермического атолизатора этим требованием можно пренебречь.

Широко применяют экстракцию дитиокарбаматных комплексов некоторых элементов (Cu, Ag, Cd, Hg, Pb, Te, As, Cr, Mo, Mn, Ni, Co и др.) органическими растворителями. Дитиокарбаматы реагируют с металлами, для которых характерны нерастворимые сульфиды, с образованием комплексов, которые растворяются во многих органических растворителях и экстрагируются ими. Наиболее часто используют диэтилдитиокарбамат натрия, диэтилдитиокарбамат диэтиламмония, тетраметилендитиокарбамат аммония (синоним – пирролидиндитиокарбамат аммония), гексаметилендитиокарбамат аммония, гексаметилендитиокарбамат гексаметиленаммония.

Особенно широкое распространение в экстракционно-атомно-абсорбционном анализе вод получили системы с использованием тетраметилендитиокарбамината аммония или диэтилдитиокарбамината натрия и таких растворителей, как метилизобутилкетон, бутилацетат, этилацетат, которые позволяют концентрировать определяемые элементы в 10-40 раз. Однако эти экстрагенты имеют ряд недостатков: необходимость центрифугирования или длительного отстаивания (до 0,5 часа) для полного разделения фаз, что увеличивает время анализа; недостаточная устойчивость экстрагентов во времени требует быстрого использования (например, раствор тетраметилендитиокарбамината аммония в этаноле может храниться 2,5 часа при комнатной температуре и 8 часов в холодильнике); недостаточная устойчивость экстрактов во времени требует проведения их анализа в течение нескольких часов после получения. Кроме того, метилизобутилкетон, бутилацетат и этилацетат заметно растворимы в воде. Зачастую эти экстракционные системы не обеспечивают полноты извлечения при однократной экстракции и требуют двух – или трехкратных процедур, что значительно осложняет анализ.

При необходимости повысить чувствительность анализа часто используют четыреххлористый углерод и хлороформ, малорастворимые в воде и позволяющие повысить степень концентрирования до 100 раз. Но из-за плохой горючести прямое введение в пламя экстрактов четыреххлористого углерода и хлороформа не представляется возможным, в связи с чем проводят минерализацию экстрактов - сухое озольнение или реэкстракцию, а в горелку спектрометра распыляют раствор сухого остатка экстракта в кислоте или реэкстракт.

Эффективной для группового концентрирования элементов является экстракционная система гексаметилендитиокарбамината гексаметиленаммония-бутилацетат. Этот экстракционный реагент доступен и дешев, его синтезируют из гексаметиленмина, являющегося побочным продуктом синтеза нейлона. Достоинством данного экстракционного реагента является то, что он образует более устойчивые комплексы с Cu, Ag, Ni, Co, Cd, Mn и Pb, чем диэтилдитиокарбаминат

тетраметилендитиокарбаминат аммония, причем эти комплексы экстрагируются из более кислой среды, что в некоторых случаях увеличивает аналитическую избирательность. Экстракты, содержащие комплексы металлов с гексаметилендитиокарбаминатом, более устойчивы во времени, чем экстракты, содержащие хелаты с тетраметилендитиокарбаминатом и диэтилдитиокарбаминатом.

Экстракты в метилизобутилкетоне распыляют непосредственно в пламя. При этом наблюдается многократное повышение чувствительности. Для уменьшения растворимости органической фазы в воде рекомендуется разбавлять метилизобутилкетон циклогексаном в объемном отношении 1:4. Международный стандарт рекомендует использовать в качестве разбавителя смесь диизопропилкетона и ксилола.

Для концентрирования элементов используют также экстракцию комплексов с дитизоном, 8-оксихинолином, ацетилацетоном. Для группового концентрирования многих элементов предложена экстракция смесью дитизона, 8-гидроксихинолина, ацетилацетона, растворенных в бутилацетате. Этим способом в водах можно определить 0,0002 – 0,005 мкг/мл меди, цинка, кадмия, свинца. Экстракция комплекса вольфрама с бензоинтиооксином метилизобутилкетона позволяет определять вольфрам в водах методом атомно-абсорбционной фотометрии пламени. Экстракционное извлечение особенно эффективно при концентрировании из высокоминерализованных растворов.

Для группового концентрирования элементов в экстракционном атомно-абсорбционном анализе нашли также широкое применение такие высокоэффективные экстракционные реагенты, как ацилпиразолон, высокомолекулярные амины, нафтилвисмутол, карбоновые кислоты, купферон и др.

Экстракционно-атомно-абсорбционный метод применяют для анализа вод, в которых ПДК многих элементов составляют 0,001 – 0,5 мг/л. При наличии в технических и природных водах комплексонов (ПДК_{ЭДТА} – 4 мг/л), оксикислот и полифосфатов концентрирование многих металлов обычными экстракционными реагентами затруднено, а предварительное разрушение комплексообразователей удлиняет анализ. Обнаружена возможность групповой экстракции микропримесей металлов в этих системах при помощи солей первичных аминов с использованием циклогексафосфата натрия с образованием устойчивых анионных комплексов свинца, кадмия, никеля, хрома, меди, цинка, самария, стронция. Достигнуты низкие пределы обнаружения этих элементов при введении азотнокислых реэкстрактов в электротермический атомизатор.

В табл. 6.19 приведены экстракционные системы, обычно используемые для концентрирования в атомно-абсорбционном анализе.

Для концентрирования элементов-примесей в атомно-абсорбционном анализе маломинерализованных вод применяют также метод вымораживания воды. Концентрирование примесей вымораживанием

основано на том, что при замерзании части водного раствора растворенные компоненты остаются в жидкой фазе.

Таблица 6.19 – Экстракционные системы, используемые для концентрирования в атомно-абсорбционном анализе природных и сточных вод

Экстракционный реагент	Растворитель	Определяемые элементы
тетраметилендитиокарбаминам аммония	метилизобутилкетон, амилацетат, хлороформ, диизобутилкетон, толуол	Cu, Pb, Cd, Co, Mn, Fe, Ni, Bi, Zn, As, Ir, Pd, Pt, Se, Te, Tl, Mo, V, Cr, Ag, Au, Be, Ga, In, Nb, Sb, K, Mo
диэтилдитиокарбаминам натрия	метилизобутилкетон, амилацетат, хлороформ, изопентанол, циклогексанол, диизобутилкетон, толуол	Cu, Pb, Fe, Mn, Te, Ag, Au, Be, Ba, Zn, Cd, Tl, Sn, Bi, Cr, Mo, Se, Co, Ni
диэтилдитиокарбаминам аммония	метилизобутилкетон	Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe, Bi, As, Ir, Pd, Pt, Se, Te, Mo, V, Cr
диэтиламинодитиокарбаминам аммония	диизобутилкетон	Cu, Pb, Fe, Mn, Te, Ag, Au, Be, Ba, Zn, Cd, Tl, Sn, Bi, Cr, Mo, Se, Co, Ni
гексаметилендитиокарбаминам аммония	метилизобутилкетон, бутилацетат	Cu, Ag, Zn, Cd, In, Pb, Mn, Fe, Co, Ni
гексаметилендитиокарбаминам гексаметиленаммония	бутилацетат, метилизобутилкетон + циклогексан (1:4), диизопропилкетон – ксилол	Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb
дитизон	метилизобутилкетон, толуол, циклогексанол, бутилацетат, хлороформ, четыреххлористый углерод, этилпропионат	Cu, Ag, Zn, Mg, Pb, Ni, Pd, Cr, Cd
8-гидроксихинолин	хлороформ, толуол, бутилацетат, метилизобутилкетон, бутанол, амилметилкетон	Be, Mg, Ca, Sc, Al, In, Pb, V, Mo, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Fe, Zn, In, Sn
8-оксихинолин + N-циннамоилфенилгидроксиламин	метилизобутилкетон, хлороформ	Cu, Zn, Cd, Pb, Co
купферон (аммонийная соль нитрофенилгидроксиламмония)	метилизобутилкетон, бутилацетат, изопентанол, бензол + изопентанол, хлороформ	Al, Ge, Zr, Sn, V, Ti, Cu, Mn, Fe, Ni
ацетилацетон	Толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод, бутилацетат	Be, Zn, In
гексафторацетилацетон	β-дикетоны, метилизобутилкетон	Cu, Zn, Cd, Pb
теноилтрифторацетон	β-дикетоны, метилизобутилкетон, хлороформ	Cu, Zn, Cd, La, Nd, Yb, Al, Pb, Fe, Sn, Mn

N-циннамоилфенилгидроксил- амин	метилизобутилкетон, хлороформ, толуол, бутилацетат	Be, Mg, In, Tl, Ni, Au, Ga
N-бензоилфенилгидроксиламин	изопентанол, хлороформ, метилизобутилкетон	Cu, Sn, Sb, Mo, Fe
триоктиламин	изопропилацетат, метилизобутилкетон, циклогексанол, толуол, хлороформ, бутилацетат	Cu, Be, Cd, Ga, W, Mo, In, Sn, Mn,

Этот метод пригоден для концентрирования веществ, обладающих достаточной растворимостью в воде при низких температурах. К преимуществам этого метода относятся незначительные потери летучих соединений, отсутствие загрязнения применяемыми реактивами, значительно меньшая опасность изменения компонентного состава исследуемой смеси вследствие протекания каких-либо превращений определяемых веществ.

Возможны различные варианты проведения процесса. В простейшем случае сосуд с анализируемой водой помещают в холодильник-морозильник с температурой камеры -12°C или в баню с охлаждающей смесью и вымораживают основную массу воды. Рекомендуется использовать конусообразные сосуды, расширяющиеся кверху.

Более эффективный способ заключается в следующем. Исследуемую воду помещают в круглодонную колбу соответствующего размера (емкость ее должна в 4-5 раз превышать объем пробы), которую под углом в 60° погружают в охлаждающую смесь с температурой -12°C и вращают с частотой 80 оборотов в минуту. При необходимости можно варьировать температуру вымораживания и частоту вращения, влияя таким образом на скорость намерзания льда и быстроту отведения от поверхности льда слоя воды, более концентрированного, нежели остальной раствор. Вымораживание проводят обычно до замерзания 9/10 всего раствора.

На полноту концентрирования металлов оказывает влияние минерализация вод. Метод оказывается эффективным для маломинерализованных вод. Разработана методика атомно-абсорбционного определения хрома, железа, меди, кадмия, стронция, никеля, свинца в питьевой воде с предварительным концентрированием методом вымораживания.

Однако при использовании вымораживания скорость процесса переменная и нерегулируемая, перемешивание незакристаллизовавшейся жидкости отсутствует, а отделение концентрата представляет значительную трудность. Этих недостатков лишен метод низкотемпературной направленной кристаллизации, при осуществлении которого стеклянные контейнеры с исследуемой водой с заданной скоростью погружают в охлаждающую жидкость при постоянном и достаточно интенсивном перемешивании раствора над ледяным слитком, растущим в направлении

снизу вверх. Метод позволяет максимально варьировать условия эксперимента и влиять таким образом на эффективность выделения.

Удобным методом концентрирования вод является пропускание их через ионообменные колонки с последующим групповым или селективным элюированием (чаще всего соляной кислотой). Обычно используют сильнокислотные катиониты, но для элементов, находящихся в форме анионных комплексов (Si, V, As, Mo), применяются сильноосновные аниониты. Весьма высокие коэффициенты обогащения получаются при селективном извлечении ионов Ag(I), Ti(IV), As(III), Bi(III), Ta(V), Se(IV) и др., поглощенных хелатными ионитами.

Для прямого определения элементов в воде на уровне $n \cdot 10^{-4} - 0,1$ мкг/л можно использовать электротермические методы атомизации в графитовой печи. Для определения микроколичеств ряда элементов в питьевой воде ГОСТ Р 51309-99 рекомендует электротермический вариант атомизации атомно-абсорбционного метода. В методе атомно-абсорбционной спектроскопии спектральные наложения практически отсутствуют, однако возможно мешающее влияние матрицы. Для его устранения пробы подкисляют азотной кислотой до концентрации 0,3 моль/л. Для обнаружения мешающего влияния матрицы аликвотную часть пробы разбавляют в 5-10 раз раствором азотной кислоты такой же концентрации. Затем определяют концентрацию элемента в исходной и разбавленной пробах. Мешающие влияния считаются незначительными, если выполняется условие

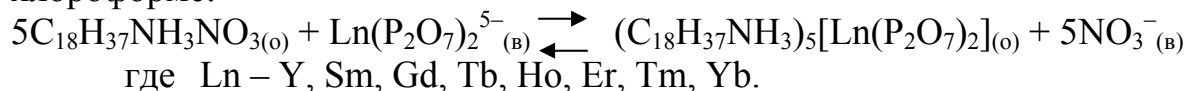
$$| K_p C_p - C | \leq \sqrt{(0,01 \delta K_p C_p)^2 + (0,01 \delta C)^2},$$

где C – массовая концентрация элемента в исходной пробе, мг/л;
 C_p – массовая концентрация элемента в разбавленной пробе, мг/л;
 K_p – кратность разбавления исходной пробы;
 δ – относительная погрешность для соответствующего значения C_p и C , %.

При определении многих летучих элементов для увеличения температуры пиролиза пробы и разделения пиков атомного и фонового сигналов используют химические модификаторы. Универсальными модификаторами являются растворы нитрата палладия и нитрата магния. В анализе вод используют также и другие модификаторы и их смеси (подробно этот вопрос рассмотрен в разделе 5.8). Определение следов элементов в высокоминерализованных водах связано со значительными трудностями, возникающими из-за большого неселективного поглощения при атомизации в графитовой печи. В присутствии галогенидов щелочных металлов (например, в морской, шахтной воде) наблюдаются дополнительные осложнения из-за возможных потерь ряда элементов на стадии пиролиза пробы. В таких случаях требуется отделение основы или определяемого элемента (с применением экстракции, хроматографии) либо модификация матрицы. Так, определению РЗЭ в шахтных водах мешают большие

концентрации KCl и NaCl, которые способствуют образованию в графитовой печи легколетучих труднодиссоциирующих хлоридов РЗЭ, которые улетучиваются на стадии пиролиза. Устранение депрессирующего влияния хлоридов калия и натрия было достигнуто применением нитрата лития для модификации матрицы. При этом наблюдалось удаление хлорид – ионов из графитовой печи в виде LiCl на стадии пиролиза.

Для определения микроколичеств РЗЭ в шахтных водах и рассолах, содержащих большие концентрации хлоридов, применена экстракция пирофосфатных комплексов РЗЭ нитратом октадециламмония в хлороформе:



Содержание РЗЭ определяют электротермическим атомно-абсорбционным методом в азотнокислом реэкстракте. При этом устраняется влияние хлоридов и осуществляется концентрирование РЗЭ за счет того, что соотношение объемов водной и органической фаз равно 10:1.

6.6. Атмосферный воздух

Для определения веществ в воздухе используют различные химические и физико-химические методы. В качестве основного метода определения концентрации металлов в аэрозолях и осадках рекомендуется атомно-абсорбционная спектрофотометрия с пламенной и электротермической атомизацией пробы. Разработаны государственные и международные стандарты по атомно-абсорбционному определению элементов в воздухе. В табл. 6.20 представлен перечень методик определения металлов и их соединений в воздухе, рекомендованных к применению в Украине и России и рекомендованных Международным комитетом по стандартизации (ISO).

Предельно допустимые концентрации металлов и их соединений в воздухе представлены в табл. 6.21.

При отборе проб воздуха необходимо учитывать, в какой физической форме находится определяемый элемент. В воздухе загрязняющие компоненты могут находиться в виде газов, паров и аэрозолей (туман, дым, пыль). Иногда одно и то же вещество может находиться одновременно в виде паров и аэрозолей.

Таблица 6.20 - Атомно-абсорбционное определение металлов и их соединений в промышленных выбросах в атмосферный воздух

Показатель	Диапазон измеряемых содержаний, мкг/л	Наименование методики	Литература
алюминий	1–100	Измерение концентрации оксида алюминия	Методические указания по определению вредных веществ
кобальт	0,01–2	Измерение концентрации кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия,	
никель	0,005-0,5		

медь	0,02-5	свинца, железа, марганца, молибдена, олова, вольфрама, оксида ванадия, оксида хрома (в сварочном аэрозоле)	в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). М., 1992
цинк	0,01-5		
кадмий	0,02-2		
свинец	0,01–10		
железо			
марганец	0,02–3		
молибден	0,5–20		
олово	0,5–500		
вольфрам	3,3–50		
оксид ванадия	0,05–5		
оксид хрома	0,005–5		
кальций	2–14 %	Методика определения концентрации кальция атомно-абсорбционным методом при его массовой доле в пыли от 2 до 14 %	Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Л., 1987
алюминий	0,4–3,3 %	Методика определения концентрации алюминия атомно-абсорбционным методом	
железо	0,3–55 %	Методика определения концентрации железа атомно-абсорбционным методом при его массовой доле в пыли от 0,3 до 55 %	
оксид кальция	0,25–12,5	Измерение концентрации оксида кальция (в сварочном аэрозоле)	
магний	0,1–20 %	Методика определения концентрации магния атомно-абсорбционным методом при его массовой доле в пыли от 0,1 до 20%	
марганец	0,1–55 %	Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	
медь	0,1–4 %	Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	
хром	0,04–20 %	Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	
никель	0,05–0,4	Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	

цинк	0,1–2 %	Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	
свинец	0,02–0,5 %	1. Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	
		2. Атомно-абсорбционный метод определения свинца в воздухе	ИСО 9855, [41]
		3. Атомно-абсорбционный метод определение свинца в воздухе рабочих мест	ИСО 8515, [41]
ртуть	0,0001–0,004	Методика определения концентрации ртути	РД 52.04.186-89, [33]

в таблице ссылки на литературу приведены из общего списка рекомендуемой литературы в конце учебного пособия

Таблица 5.22 - Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в воздухе населенных мест

Вещество	Предельно допустимая концентрация, мкг/л		Класс опасности
	максимальная разовая	среднесуточная	
Ангидрид вольфрамовый (вольфрама (IV) оксид)	–	0,15	3
Барий углекислый (в пересчете на барий)	–	0,004	1
Ванадий (V) оксид	–	0,002	1
Висмута оксид	–	0,05	3
Вольфрамат натрия (в пересчете на вольфрам)	–	0,1	3
Германия диоксид (в пересчете на германий)	–	0,04	3
Диэтилртуть (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Железа оксид (в пересчете на железо)	–	0,04	3
Железа сульфат (в пересчете на железо)	–	0,007	3
Железа хлорид (в пересчете на железо)	–	0,004	2
Индия нитрат (в пересчете на индий)	–	0,005	2
Кадмия иодид (в пересчете на кадмий)	–	0,0003	1
Кадмия нитрат (в пересчете на кадмий)	–	0,0003	1
Кадмия оксид (в пересчете на кадмий)	–	0,0003	1
Кадмия сульфат (в пересчете на кадмий)	–	0,0003	1
Кадмия хлорид (в пересчете на кадмий)	–	0,0003	1
Кобальт металлический	–	0,001	1
Кобальта сульфат	0,001	0,0004	2
Магния оксид	0,4	0,05	3
Магния хлорат	–	0,3	4
Марганец	–	0,06	3
Марганец и его соединения (в пересчете на диоксид марганца)	0,01	0,001	2

Меди оксид (в пересчете на медь)	–	0,002	2
Медь сернистая (в пересчете на медь)	0,003	0,001	2
Медь сернокислая (в пересчете на медь)	0,003	0,001	2
Меди трихлорфенолят	0,006	0,003	2
Медь хлористая (в пересчете на медь)	–	0,002	2
Медь хлорная (в пересчете на медь)	0,003	0,001	2
Мышьяк, неорганические соединения (в пересчете на мышьяк)	–	0,003	2
Никель металлический	–	0,001	2
Никеля оксид (в пересчете на никель)	–	0,001	2
Никеля растворимые соли (в пересчете на никель)	–	0,001	1
Никеля сульфат (в пересчете на никель)	0,002	0,001	1
Олова оксид (в пересчете на олово)	–	0,02	3
Олова диоксид (в пересчете на олово)	–	0,02	3
Олова сульфат (в пересчете на олово)	–	0,02	3
Олова хлорид (в пересчете на олово)	0,5	0,05	3
Оловянноокислый натрий гидрат (в пересчете на олово)	–	0,02	3
Парамолибдат (в пересчете на молибден)	–	0,1	3
Ртуть азотнокислая закисная водная (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть азотнокислая окисная водная (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть амидохлорная (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть двуиодистая (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть металлическая	–	0,0003	1
Ртути оксид (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть уксуснокислая (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть хлористая (каломель) (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть хлорная (сулема) (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Свинец и его соединения (кроме тетраэтилсвинца) (в пересчете на свинец)	–	0,0003	1
Свинец сернистый (в пересчете на свинец)	–	0,0017	1
Селена диоксид (в пересчете на селен)	0,0001	0,00005	1
Сурьма пентасернистая (в пересчете на сурьму)	–	0,02	3
Сурьмы (III) оксид (в пересчете на сурьму)	–	0,02	3
Таллия карбонат (в пересчете на таллий)	–	0,0004	1
Теллура диоксид (в пересчете на теллур)	–	0,0005	1
Феррит бариевый (в пересчете на барий)	–	0,004	3
Феррит магний – марганцевый (в пересчете на марганец)	–	0,002	2
Феррит марганец – цинковый (в пересчете на марганец)	–	0,002	2
Феррит никель – медный (в пересчете на никель)	–	0,004	2
Феррит никель – цинковый (в пересчете на	–	0,003	2

цинк)			
Хром шестивалентный (в пересчете на триоксид хрома)	0,0015	0,0015	1
Цинка оксид (в пересчете на цинк)	–	0,05	3
Цинка сульфат (в пересчете на цинк)	–	0,008	2

Аэрозоли могут содержать твердую или жидкую дисперсную фазу, размеры частиц в воздушной среде постоянно изменяются, в процессе диффузии они могут перемещаться в воздухе и оседать на какой-либо поверхности. При этом ветер может снова поднимать их в воздух, в результате чего образуется вторичный источник загрязнения. На аэрозолях могут адсорбироваться различные газо- или парообразные химические вещества, твердые частицы могут растворяться в каплях аэрозоля.

Газообразные или парообразные примеси собирают в жидкие поглотительные растворы и на зернистые сорбенты: кремнезем, активированный уголь, полимерные и другие сорбенты, а также на пленочные сорбенты, инертные носители или жидкие неподвижные фазы, нанесенные на твердые носители с высокоразвитой поверхностью.

При отборе проб в жидкие поглотительные среды определяемые вещества растворяются или вступают в химическое взаимодействие с компонентами поглотительного раствора. В качестве поглотительных растворов применяют дистиллированную воду, кислоты, органические растворители, спирты, смешанные растворы. Для отбора пробы воздуха используют абсорберы (поглотительные приборы) разной конструкции. Более подробно отбор проб в поглотительные растворы описан в разделе 1 на примере ртути.

При низких концентрациях определяемых веществ в воздухе и недостаточной чувствительности метода определения необходимо проводить концентрирование веществ из больших объемов воздуха, который затруднительно отобрать в жидкие среды вследствие улетучивания последних и потерь определяемого вещества. Для этого используют твердые сорбенты, которые помещают в специальные трубки различной конструкции. Этот метод отбора проб также подробно описан в разделе 1 на примере ртути.

Для извлечения из воздуха веществ в виде аэрозоля используют фильтры из тонковолокнистого материала – бумажные фильтры «Ватман», «Миллипор», «Тайо», стекловолокнистые, стеклянные, графитовые материалы, фильтрующую ткань различного размера. Аэрозольные фильтры удовлетворяют всем требованиям, необходимым при анализе аэродисперсных систем. Сквозь фильтры можно прокачивать большие объемы воздуха, что позволяет накопить достаточные для анализа количества веществ.

Для концентрирования тетраалкильных соединений свинца из воздуха фильтрацию сочетают с вымораживанием в ловушке, заполненной стеклянными шариками. Атмосферную пыль выделяют из воздуха методами

электростатического и ударного осаждения. Для дальнейшего атомно-абсорбционного определения элементов в большинстве случаев их извлекают из твердых сорбентов, фильтров, пыли экстракцией растворителями, путем сухого или мокрого озоления, термодесорбции.

Рассмотрим более подробно методику определения металлов в сварочном аэрозоле. Воздух аспирируют через фильтр АФА–ХА–20. Для измерения концентрации металлов в воздухе на уровне $\frac{1}{2}$ ПДК следует отбирать 100–300 л воздуха. Отобранные пробы сохраняются в течение 2-х недель. Пробы, содержащие оксид хрома (VI), не хранятся. При наличии хрома (VI) фильтр с отобранной пробой помещают на стеклянную воронку, смачивают 2–3 каплями этилового спирта и обрабатывают 10 мл теплой воды. Фильтрат анализируют на содержание хрома (VI). Для определения остальных элементов (кобальта, никеля, меди, ванадия, марганца, хрома (III), цинка, кадмия, свинца, олова, железа, вольфрама, молибдена) подсушенный фильтр переносят в тигель и обрабатывают 1 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5 мл концентрированной азотной кислоты. Затем к раствору добавляют 1 мл хлорной кислоты. Тигель ставят на песчаную баню и медленно упаривают до влажных солей. Охлажденный остаток растворяют в 10 мл воды. Раствор при необходимости фильтруют. В фильтрате определяют концентрацию металлов по градуировочным растворам. Одновременно с пробами аналогичным образом обрабатывают 3–5 чистых фильтров той же партии (контрольные или нулевые пробы).

При определении металлов (железо, кадмий, кобальт, магний, марганец, медь, никель, свинец, хром, цинк) в аэрозоле воздуха населенных пунктов отбирают пробы объемом 20000 л на фильтры из ацетилцеллюлозного или перхлорвинилового материала. По окончании отбора фильтр сворачивают рабочей поверхностью внутрь, помещают в бумажный пакет, герметично упаковывают и хранят до следующей обработки в холодильнике.

При использовании фильтров АФА–ХА проводят их «мокрое» озоление. Фильтры помещают в кварцевый стакан, добавляют 5,0 мл концентрированной азотной кислоты и выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Затем стакан помещают на плитку с асбестовой прокладкой и нагревают до прекращения выделения бурых паров. После охлаждения добавляют 0,3 мл пероксида водорода и выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Затем нагревают и выпаривают до влажных солей. Остаток растворяют в 0,2 мл HNO_3 и дистиллированной воде, переносят в пробирку и доводят объем до 5 мл водой.

При использовании фильтров АФА–ХП проводят их «сухое» озоление. Фильтр помещают в кварцевый стакан, добавляют около 10 мг сульфата аммония. Озоление проводят в муфельной печи при температуре около 500 °С в течение 1–1,5 ч. К зольному остатку добавляют 0,3 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают до влажных солей на водяной или песчаной бане. Остаток после охлаждения растворяют в

азотной кислоте (1:90) и переводят в пробирку, доводя объем этой же кислотой до 5,0 мл.

При атомно-абсорбционном анализе атмосферной пыли пробу растворяют и в растворе определяют концентрацию исследуемых элементов железа, свинца, меди, магния, кальция и др. элементов. Способ растворения зависит от содержания оксида кремния в пыли и от определяемого элемента.

Пробу пыли массой 0,2–1 г растворяют в смеси концентрированных HCl и HNO₃ (3:1). Упаривают до влажных солей, растворяют в разбавленной HNO₃, доводят до нужного объема (100-250 мл) дистиллированной водой и проводят атомно-абсорбционное определение. Если предварительными испытаниями установлено, что пыль не растворяется полностью в смеси кислот, пробу сплавляют с K₂S₂O₇ (при содержании оксида кремния менее 3 мас.%) или отгоняют кремний (при его содержании более 3 мас.%) с помощью HF и H₂SO₄. При определении свинца необходимо избегать добавления сульфат-ионов к пробе. Поэтому сплавление проводят с помощью смеси безводных солей карбонатов натрия и калия и тетрабората натрия. Для отгонки кремния в данном случае используют смесь HF и HNO₃.

Международный стандарт ИСО 9855 рекомендует обработку фильтров из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием при температуре до 190 °С и давлении 20·10³ кПа в течение 12 часов с добавлением 1 мл концентрированной азотной кислоты. После охлаждения полученный раствор количественно переносят в мерную колбу на 10 мл и доводят до метки разбавленной азотной кислотой. Для атомизации проб используют как пламенный, так и электротермический варианты в соответствии с методиками анализа.

Массовую долю исследуемого металла рассчитывают по формуле

$$\omega(M) = \frac{0,001 \cdot C \cdot V \cdot V_2}{m \cdot V_1} \cdot 100,$$

где C – концентрация металла, найденная по градуировочному графику, мг/л; m – навеска пыли, г; V – объем исходного раствора, л; V₁ – аликвота исходного раствора, взятая для приготовления анализируемого раствора, л; V₂ – объем анализируемого раствора, л.

Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Охарактеризуйте макро- и микроэлементный состав следующих объектов:

- а) пищевые продукты;
- б) горные породы, минералы;
- в) почвы;
- г) цветные сплавы;
- д) черные сплавы;
- е) атмосферный воздух;
- ж) природные и сточные воды.

2. Перечислите, какие основные элементы определяют атомно-абсорбционным методом в водах, воздухе, в металлах и сплавах, в рудах и минералах, в почвах.

3. Пользуясь данными табл. 6.2 и табл. 1.2, рассчитайте, какие токсичные элементы в пищевых продуктах могут быть определены пламенной, а какие – электротермической атомно-абсорбционной спектроскопией, если средняя масса пробы пищевых продуктов при исследовании составляет 20 г, а конечный объем раствора – 50 мл.

4. Перечислите основные способы вскрытия и перевода в раствор при атомно-абсорбционном анализе:

- а) молока и молочных изделий;
- б) рыбы и продуктов ее переработки;
- в) поваренной соли;
- г) карбонатных и сульфидных минералов;
- д) почв;
- е) сплавов на основе алюминия, цинка, свинца, олова;
- ж) речных и озерных вод;
- з) сталей и чугунов;
- и) лома и отходов драгметаллов.

Укажите их преимущества и недостатки.

5. Запишите основные химические реакции, протекающие при разложении:

а) сплавов алюминия в соляной кислоте и в растворе гидроксида натрия;

б) сталей в соляной кислоте с последующим раскислением азотной кислотой;

в) сплавов олова в концентрированной соляной, азотной, серной кислотах, в растворе гидроксида натрия;

г) гранитных горных пород (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) сплавлением с карбонатом натрия;

д) сплавов цинка в соляной кислоте с добавкой пероксида водорода.

6. Рассчитайте необходимую массу навески пламенного атомно-абсорбционного определения, используя следующие данные:

Объект анализа	Элемент	Содержание	Концентрация элемента, определяемая с минимальной погрешностью	Конечный объем раствора, мл
Шлакообразующая смесь	Ca	10 %	20 мкг/мл	250
Свинец	Cu	0,01 %	5 мкг/мл	25
Лом и отходы драгметаллов	Pd	0,3 %	30 мкг/мл	100
Флюс электрошлаковый	Al	1 %	0,1 мг/мл	100
Алюминиевый сплав	Bi	0,07 %	0,0035 мг/мл	100
Сталь легированная	Ni	0,5 %	5 мкг/мл	100
Чернозем	Cd	0,3 мг/кг	2 мкг/мл	50

Бурые почвы	Pb	23 мг/кг	10 мкг/мл	50
Корм для животных	Ca	0,85 %	5 мкг/мл	250
Грибы	Hg	0,03 мг/кг	0,01 мкг/мл	100
Поваренная соль	K	0,01 %	0,13 ммоль/л	100
Рыба	Hg	0,25 мг/кг	0,01 мкг/мл	100
Отруби пшеничные	Zn	100 мг/кг	1 мг/л	50

7. Каковы особенности подготовки пробы при атомно-абсорбционном определении ртути в пищевых продуктах, объектах окружающей среды?

8. Каковы особенности пробоподготовки при атомно-абсорбционном определении Pb, Cu, Cd, Co, Ni, Cr в почвах?

9. Опишите отбор генеральной пробы при атомно-абсорбционном определении:

а) микропримесей железа в чушках чистого олова;

б) подвижных форм Cu, Pb, Cd в почве;

в) микропримесей Pb, As, Cd, Hg в молоке;

г) содержания Ag, Pd, Au в ломе и отходах драгоценных металлов;

д) содержания железа, алюминия, марганца в отходах стружки медных производств.

10. Рассчитайте объем воздуха, который следует отобрать для пламенного атомно-абсорбционного определения элементов, используя следующие данные:

Элемент	Оптимальный рабочий диапазон концентраций в фотометрируемом объеме раствора	Объем фотометрируемого раствора, мл	Концентрация металла в воздухе, мкг/л
Кобальт	0,002-0,2 ммоль/л	10	0,05
Никель	0,05-50 мкг/мл	10	0,1
Медь	0,005-0,5 ммоль/л	25	2,5
Цинк	0,1-50 мг/л	50	0,005
Марганец	0,2-30 мкг/мл	10	1,0
Кадмий	0,2-20 мг/л	25	0,03
Свинец	0,2-20 мг/л	10	0,1
Хром	0,01-2,0 ммоль/л	10	0,01

11. Укажите правильную последовательность подготовки пробы воды, если необходимо определить только растворенные металлы:

а) сразу после отбора пробы обрабатывают концентрированной азотной кислотой для получения pH 1-2. Затем фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм;

б) сразу после отбора пробу фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм. К фильтрату добавляют концентрированную азотную кислоту до pH 1-2;

в) сразу после отбора пробу фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм, фильтрат хранят в холодильнике.

12. Какие растворители используют для атомно-абсорбционного определения подвижных форм металлов в почвах?

- а) дистиллированная вода;
- б) 1 М азотная кислота;
- в) 1 М соляная кислота;
- г) ацетатно-аммонийный буферный раствор с $\text{pH}=4,8$;
- д) 1 М гидроксид натрия.

13. Объясните, почему при определении ртути в почве рекомендуется производить высушивание почвы на воздухе (в тени), а не в сушильном шкафу?

14. Укажите, при каком способе минерализации растительных проб возможны потери ртути:

- а) сухое озоление в муфельной печи;
- б) минерализация в автоклаве;
- в) разложение смесью концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 при температуре 200°C ;
- г) разложение смесью концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 при температуре $100\text{--}120^\circ\text{C}$ в течении двух часов, прибавление перманганата калия и персульфата калия и выдерживание проб 18-20 часов;
- д) микроволновое разложение сухих проб.

15. Пробу воды обработали бромид-броматной смесью и провели определение ртути методом холодного пара, используя в качестве восстановителя хлорид олова (II). Укажите, какие формы ртути были определены:

- а) неорганические комплексы ртути;
- б) комплексы ртути с фульво- и гуминовыми кислотами;
- в) алкильные;
- г) арильные;
- д) сумма неорганических и арильных соединений ртути;
- е) общее содержание ртути.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Н.П. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. В кн. Методы анализа химических реактивов и препаратов. -М.: ИРЕА, 1965. -С.9-104.
2. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. -М.: Наука, 1966. -392 с.
3. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. -М.: Химия, 1967. -307 с.
4. Шарнопольский А.И., Есилевский В.А., Базилянский Л.Л. и др. Состояние и перспективы развития атомно-абсорбционной спектроскопии. - Северодонецк, 1967. -12 с.
5. Долежал Я., Повондра П., Шульцев З. Методы разложения горных пород и минералов. -М.:Мир, 1968. -241 с.
6. Брицке М.Э. Анализ металлургических продуктов методом эмиссионной фотометрии пламени. -М.: Металлургия, 1969. -224 с.
7. Борзов В.П., Плющ Т.В. Применение эмиссионного и атомно-абсорбционного спектрального анализа для определения химического состава ферритов. -Ленинград, 1969.
8. Брицке М.Э., Савельева А.Н. Атомно-абсорбционный анализ в металлургии цветных и редких металлов. -М.: Цветметинформация, 1970. -63 с.
9. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. -Л.: Химия, 1971. -269 с.
- 10.Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. - М.:Химия, 1971. -272 с.
- 11.Мурадов В.Г. Атомно-абсорбционная спектроскопия в термодинамических исследованиях. -Ульяновск: Ульяновский пединститут, 1975. -74 с.
- 12.Гусинский М.Н., Лобачев К.И. Состояние и тенденции развития атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Обзорная информация. -М.: МДНТП, 1975. -61 с.
- 13.Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. -М.: Мир, 1976. -358 с.
- 14.Снигирева И.А. Современные методы исследования качества пищевых продуктов. -М.:Экономика, 1976. -219 с.
- 15.Иванов Н.П. Аппаратурные основы атомно-абсорбционного анализа. В кн. Методы химического анализа минерального сырья. -М.: ВИМС, 1977.- С.19-71.
- 16.Юделевич И.Г., Старцева Е.А. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. -Новосибирск: Наука, 1981. -158 с.
- 17.Столярова И.А., Филатова М.П. Атомно-абсорбционная спектрометрия при анализе минерального сырья. -Л.: Недра, 1981.-152 с.

18. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. -М.: Химия, 1982. -224 с.
19. Харламов И.П., Еремина Г.В. Атомно-абсорбционный анализ в черной металлургии. -М.: Металлургия, 1982. -166 с.
20. Исследование металлосодержащих органических соединений методом атомно-абсорбционной спектрометрии. -М.: Наука, 1982. -80 с.
21. Атомно-абсорбционные методы анализа минерального сырья. Сб. научных трудов ВНИИ минерального сырья. -М.: 1982. -100 с.
22. Самчук А.И., Пилипенко А.Т. Аналитическая химия минералов. - Киев:Наукова думка, 1982. -200 с.
23. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. - М.:Химия, 1982. -288 с.
24. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. -Л.: Химия, 1983. - 144 с.
25. Канаев Н.А., Трофимов Н.В. Атомно-абсорбционные и пламенно-фотометрические анализы сплавов. -М.: Металлургия, 1983. -160 с.
26. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.:Химия, 1984. -448 с.
27. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. -М.: Химия, 1984. - 432 с.
28. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. -Новосибирск: Наука, 1986. -201 с.
29. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. -М.:Химия, 1987. - 304 с.
30. Паничев Н.А., Тимофеева В.Н. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Текст лекций. -Ленинград: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. -51 с.
31. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. - М.:Наука, 1988. -268 с.
32. Методы анализа пищевых продуктов/Из серии Проблемы аналитической химии. -Т. 8. -Под ред. Ю.А. Клячко, С.М. Беленького. -М.:Наука, 1988. - 207 с.
33. Дмитриев М.Т., Казнина М.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. -М.:Химия, 1989. - 368 с.
34. Кацков Д.А., Орлов Н.А. Атомно-абсорбционный анализ геологических образцов. Электротермическая атомизация. -Апатиты: АН СССР, 1990. - 105 с.
35. Спектроскопия в координационной и аналитической химии: Избр.тр./Полуэктов Н.С. -К.:Наукова думка, 1990. -224 с.
36. Обухов А.И., Плеханова О.И. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. -М.: Изд-во МГУ, 1991. -184 с.

- 37.Безлуцкая И.В. Определение химических форм ртути в природных водах методом “холодного пара”: Автореф.дис. ... канд.хим.наук. –Одесса, 1991. -19 с.
- 38.Алемасова А.С., Шевчук И.А. Химические реактивы в атомно-абсорбционном анализе. Учебное пособие. -Киев: НМК ВО, 1992. -96 с.
Алемасова А.С., Шевчук І.О. Хімічні реактиви в атомно-абсорбційному аналізі. –Київ:НМК ВО, 1993. -92 с.
- 39.Спектральный анализ чистых веществ / Под. ред. Зильберштейна Х.И. - Санкт-Петербург: Химия, 1994. -335 с.
40. Чмиленко Ф.А., Безкровный Г.М., Бакланов А.Н. Анализ поваренной соли и рассолов. – Дніпропетровськ:ДДУ, 1994. -276 с.
- 41.Самчук А.І. Екстракційно-атомно-абсорбційний аналіз мінералів і гірських порід з використанням комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами: Автореф.дис. докт.хім.наук. – Київ, 1995. - 47 с.
- 42.Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. -Донецк: ДонГУ, 1997. -297 с.
- 43.Ермаченко Л.А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. Методическое пособие. -М.: Чувашия, 1997. -208 с.
- 44.Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. Методическое пособие для практического использования в санитарно-гигиенических исследованиях. -М.: ПАИМС, 1999. -219 с.
- 45.Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. Учебное пособие. –СПб.:Изд-во С.-Петербург.ун-та, 1997. -200 с.
- 46.Волынский А.Н. Систематический подход к устранению матричных влияний в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии: Автореф.дис. ... докт.хим.наук. – Москва, 2001. -47 с.
- 47.Фомин Г.С., Фомина А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник. – М.:Протектор, 2001. -304 с.
- 48.Государственный контроль качества воды: Справочник техн. комитета по стандартизации. –М.:НПК Изд-во стандартов, 2001. -688 с.
- 49.Фомин Г.С., Фомина О.Н. Воздух. Контроль загрязнений по международным стандартам. Справочник. –М.:Протектор, 2002. -432 с.
- 50.Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энцикл. справочник. – М.:Протектор, 2002. -848 с.
- 51.Чмиленко Ф.О., Деркач Т.М. Методи атомної спектроскопії: атомно-абсорбційний спектральний аналіз. Навч. посіб. – Дн-ск: РВВ ДНУ, 2002. -120 с.

МАТЕРИАЛЫ СЕМИНАРОВ, СОВЕЩАНИЙ, КОНФЕРЕНЦИЙ

52. Последние достижения в области атомно-абсорбционного анализа. -Л.: ЛДНТП, 1969.
53. Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья. Материала семинара. -М.: МДНТП, 1976. -205 с.
54. Последние достижения в области атомно-абсорбционного анализа. Материалы семинара. -Л.: ЛДНТП, 1976. -89 с.
55. Методы анализа полупроводниковых и технических материалов. - Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1987. -192 с.
56. Применение атомно-абсорбционного метода анализа в народном хозяйстве. Тезисы докладов II семинара. -Черкассы, 1988. -130 с.
57. Новые методы анализа высокочистых и технических материалов. Материалы II Всесоюзной конференции «Атомно-абсорбционный анализ и его применение в народном хозяйстве». -Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1990. -232 с.
58. Атомно-абсорбционный анализ и его применение в народном хозяйстве. Тезисы докладов III Всесоюзной научно-технической конференции. - Северодонецк, 1991. -109 с.
59. Материалы VIII Международного семинара по атомно-абсорбционной спектроскопии (Санкт-Петербург, 20-22 июня, 1991 г.). -Санкт-Петербург: С.-П.ТУ, 1992. -137 с.