





Т.К. АЙДАРОВ
А.З. РАЗЯПОВ

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ
МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ВРЕДНЫХ
ВЕЩЕСТВ
В ВОЗДУХЕ
И БИОЛОГИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛАХ**



Т. К. АЙДАРОВ, А. З. РАЗЯПОВ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ
ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ
И БИОЛОГИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО
КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1973

Бос. в. в. в. в. в.
научно-исследовательский
Библиотечно-информационный
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ
ЧИТАЛЬНОГО ЗАЛА

Д4

8732

73-31497

В работе впервые систематически описаны спектральные методы определения вредных неорганических веществ в воздухе производственных помещений и биологических материалах. Значительное место уделено применяемой аппаратуре, способам отбора и приготовления исследуемых проб, организации и оборудованию спектральных лабораторий (кабинетов). Кратко изложены основы эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа, а также атомно-флуоресцентного метода, который нашел практическое применение в самое последнее время. Обсуждаются перспективы развития и пути совершенствования существующих спектральных методов для решения задач промышленно-санитарной гигиены.

Книга рассчитана на работников заводских лабораторий, НИИ, СЭС, медиков и др. специалистов, занятых вопросами применения спектральных методов в аналитической практике.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В нашей стране уделяется огромное внимание проведению мероприятий, направленных на создание безопасных условий труда на производстве. Значительное место среди них занимает систематический контроль воздушной среды производственных помещений на содержание вредных веществ. Вместе с тем немаловажное значение для более совершенной, возможно ранней диагностики профессиональных заболеваний имеет исследование биологических материалов.

В условиях современного производства все чаще возникают задачи, когда требуется выявлять колебания концентраций токсичных веществ в максимально короткие промежутки времени. Успешное их решение возможно при использовании быстрых методов анализа. Применяемые в настоящее время химические и физико-химические методы не всегда обеспечивают экспрессность определений с чувствительностью, достаточной для обнаружения предельно допустимых концентраций.

В последние годы наблюдается возрастающее применение физических методов анализа в гигиенических исследованиях. Прежде всего это относится к эмиссионному и абсорбционному спектральному анализу. Об этом свидетельствует появление в отечественной и особенно зарубежной литературе большого числа публикаций, посвященных разработкам отдельных методик и аппаратуры для определения целого ряда вредных веществ в воздухе, биологических субстратах, сточных водах и др. средах.

Отсутствие специального руководства по применению спектрального анализа в промышленно-санитарной химии препятствует более широкому распространению и внедрению этого перспективного метода исследования в гигиенической практике. Высокая чувствительность и селективность атомной абсорбции, например, открывает

возможности для автоматизации измерений, в частности, создания приборов-анализаторов для непосредственного контроля загрязнений воздушной среды.

Данная книга посвящена, главным образом, описанию спектрографических и некоторых атомно-абсорбционных методов определения наиболее токсичных неорганических веществ в воздухе и биологических материалах. На основе систематизации и критической оценки методических исследований и новейших отечественных и зарубежных достижений в области спектрального анализа, авторы попытались выбрать и рекомендовать наиболее оптимальные методы анализа, пригодные для практического использования. В книгу включен ряд методов анализа, разработанных авторами.

При выполнении экспериментальных исследований принимали участие канд. химич. наук В. А. Разумов, инженеры Т. П. Оченкова, И. Ф. Гимушин и др.

Книга предназначена для работников СЭС, заводских лабораторий, научно-исследовательских институтов, занимающихся исследованиями воздушной среды и биологических объектов. Она будет полезна также медикам и биохимикам при изучении микроэлементов.

Первая попытка систематизации обширного материала по применению спектрального анализа в промышленности не может быть свободной от недостатков, авторы с благодарностью примут все замечания.

Авторы признательны проф. Н. К. Рудневскому и доц. К. С. Мустафину за ряд ценных указаний при чтении рукописи книги.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы исследования санитарного состояния воздуха производственных помещений необходимо рассматривать как составную часть общей проблемы — борьбы с загрязненностью атмосферы городов, водоемов, рек, поверхности земли и т. д., т. е. всего того, что непосредственно окружает людей и может стать источником заражения организма человека и животного мира.

В связи с этим можно выделить несколько весьма актуальных взаимосвязанных проблем, основные из которых сводятся к следующему: а) исследование состава атмосферного воздуха, особенно в районе крупных предприятий и зависимость его от времени года, климатических и др. условий; б) изучение состава стоков предприятий, загрязненности рек, водоемов и питьевой воды населенных пунктов; в) исследование воздушной среды производственных помещений во времени для экспрессной сигнализации об опасных концентрациях токсичных веществ в любой точке пространства и в любые моменты технологического процесса; г) изучение возможных путей заражения организма человека вредными веществами и исследование состава биологических материалов с целью профилактики и диагностики профессиональных заболеваний.

Из этого комплекса проблем в настоящее время наиболее успешно решается задача, связанная с контролем воздуха производственных помещений.

Спектральные, так же как и химические, методы анализа используют практически одни и те же способы отбора проб воздуха. Однако для химических методов требуется отбор больших объемов воздуха, что значительно увеличивает продолжительность анализа. Для эмиссионного спектрографического метода, как правило, достаточно небольшое количество воздуха для обнаружения ПДК большинства токсичных веществ. При этом необходимо выбрать наиболее оптимальные условия отбора проб воздуха. Эти рекомендации, а также некоторые способы приготовления проб биологического происхождения даны в гл. IV.

В V и VI главах описаны методики определения 14 элементов (Pb, Hg; Cr, Mn, Si, Cu, Te, Se, Be, In, Cd, Zn, W, Co) в воздухе и биологических материалах, разработанных с применением стандартной спектральной аппаратуры. Более целесообразно использование спектрографического метода для одновременного определения группы элементов, что позволило бы решить задачу так называемого суммационного действия токсичных веществ. С этой точки зрения весьма полезно применение спектрографического анализа для определения еще одной группы вредных веществ и их соединений (Al, V, Mo, Ni, As, Tl, Ta, Ti, Th), необходимость исследования которых обнаружилась в последнее время в связи с развитием космической техники.

Следует отметить также, что остается актуальной проблема контроля в воздухе некоторых особо токсичных элементов: свинца, ртути, бериллия и др. В данном случае целесообразно создание специализированных приборов-анализаторов, обеспечивающих экспрессную сигнализацию их опасных концентраций. В главе VII показано, что требуемая чувствительность обнаружения ПДК указанных элементов достигается при использовании атомной абсорбции.

Успешное применение методов спектрального анализа в повседневной практике в значительной степени зависит от правильной организации работ и разумного выбора метода и аппаратуры. В связи с этим в книге освещены вопросы организации и оборудования спектральных лабораторий (кабинетов) с учетом специфики анализа вредных веществ (гл. VIII). Что же касается выбора метода исследования, то читателю следует обратиться к первым трем главам книги, содержащим элементарное изложение основ эмиссионного, абсорбционного и флуоресцентного спектрального анализа и особенностей их применения в гигиенических исследованиях.

Перспективы дальнейшего развития методов спектрального анализа рассмотрены в заключении. Особое внимание здесь обращено на возможности атомно-абсорбционной и флуоресцентной спектрофотометрии, вопросам упрощения аппаратуры и техники измерений.

Книга написана с огромным желанием способствовать скорейшему внедрению методов спектрального анализа в практику промсанитарии и гигиены.

Глава I

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

§ 1. Принцип и физические основы метода

В настоящее время под спектральным анализом принято понимать совокупность физических методов определения химического состава вещества по изучению спектра его атомов или молекул. В зависимости от способа получения спектра различают методы эмиссионного, абсорбционного, люминесцентного, рентгеновского анализа, комбинационного рассеяния и др. В случае эмиссионного анализа спектр исследуемого вещества возбуждается в горячих источниках света, например, в пламени, дуговом или искровом разрядах. Благодаря высокой температуре ($>1000^{\circ}\text{C}$) источника света анализируемая проба превращается в парообразное состояние, молекулы диссоциируют на атомы. В этих условиях для любого вещества характерно появление спектров трех типов: линейчатые, испускаемые атомами и ионами, полосатые, принадлежащие молекулам, и сплошные, обязанные своим происхождением излучению раскаленных макрочастиц, а также свободно движущихся электронов. В аналитической практике чаще всего используются атомные и ионные линии, гораздо реже — молекулярные спектры. Сплошной же спектр является источником помех и при разработке методик анализа предпринимаются меры для его ослабления.

Данный раздел книги посвящен рассмотрению основ и особенностей применения атомного эмиссионного спектрального анализа. С его помощью в настоящее время разработано громадное число аналитических методик, предназначенных для контроля состава вещества в разнообразных объектах (металлы, сплавы, руды, биологические материалы и др.). Признание и широкое распространение эмиссионного спектрального анализа

объясняется его универсальностью, высокой чувствительностью и достаточной точностью определений.

При спектральном анализе некоторое количество исследуемого вещества с помощью специального устройства вводится в источник света, где происходит возбуждение свечения его атомов. Спектральный прибор (монокроматор, спектрограф), основным элементом которого является призма или дифракционная решетка, разлагает падающее на него излучение в спектр по длинам волн. Регистрация спектра производится визуально, фотографическим или фотоэлектрическим методами. Информация о химическом составе пробы, содержащаяся в спектре, по данным приемно-регистрирующего устройства обрабатывается, и далее следует конечный этап — получение результатов.

Теоретические основы эмиссионного спектрального анализа, механизм возбуждения атомных спектров с исчерпывающей полнотой изложены в ряде монографий, руководств по спектроскопии и спектральному анализу [1—8], доступных для широкого круга читателей. Поэтому нет необходимости подробно останавливаться на этих вопросах. Здесь целесообразно лишь вкратце рассмотреть основные положения атомной спектроскопии.

Как уже отмечалось, линейчатые спектры появляются благодаря излучению атомов и ионов. Природа этого излучения тесно связана с внутренним строением атома, состоящего из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Внутренняя энергия атома определяется энергией его электронов. Состояние

атома с определенной внутренней энергией принято называть уровнем энергии. Согласно законам квантовой механики, энергия электрона, связанного в атоме, а следовательно, и энергия атома в целом, не произвольна. Она может принимать лишь строго определенные дискретные (прерывные) значения. Этот набор возможных значений энергии (набор уровней) называют энергетическим спектром атома. Графически уровни энергии изображают в виде горизонтальных линий (рис. 1). Самый нижний уровень энергии E_0 , соответствующий атому с наи-

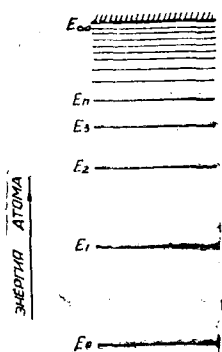


Рис. 1. Энергетические уровни атома.

меньшей энергией, называют основным (нормальным) уровнем, а все остальные — E_1, E_2, \dots, E_n — возбужденными.

Атом может излучать и поглощать не непрерывно, а отдельными порциями энергии — квантами — только при переходах его электронов с одного уровня энергии на другой. Из квантовой теории излучения следует также, что между двумя уровнями энергий, например, E_1 и E_2 , имеют место квантовые переходы трех типов:

1. $E_2 \rightarrow E_1$ с верхнего на нижний, происходящий самопроизвольно (спонтанно). При этом атом излучает квант света с частотой:

$$\nu_{21} = \frac{E_2 - E_1}{h}. \quad (1.1)$$

Здесь h — постоянная Планка (равная $6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг.сек).

2. $E_2 \rightarrow E_1$ вынужденный (индуцированный) с верхнего на нижний с излучением кванта $h\nu_{21}$.

3. $E_1 \rightarrow E_2$ вынужденный с нижнего на верхний с поглощением кванта $h\nu_{21}$.

Квантовые переходы с испусканием могут происходить самопроизвольно и вынужденно. При спонтанном переходе испускание кванта света не зависит от внешних воздействий. В этом случае атом находится на возбужденном уровне энергии очень короткое время ($\sim 10^{-8}$ сек), по истечении которого переходит на более низкий уровень. Основной характеристикой спонтанных переходов является вероятность перехода. Случайный характер этого типа переходов приводит к тому, что различные атомы излучают неодновременно и независимо друг от друга. В результате этого общее спонтанное излучение является сложным (немонохроматичным), т. к. состоит из всевозможных частот. Уместно заметить, что излучение практически всех источников света, применяемых в эмиссионном спектральном анализе, происходит за счет актов спонтанного испускания.

Вынужденный переход происходит под влиянием внешнего излучения с частотой ν , близкой к частоте перехода атома $\nu_{21} = (E_2 - E_1)/h$. Особенность этого типа переходов заключается в том, что испускаемый квант света абсолютно неотличим от возбуждаемого (по частоте, направлению движения и др. характеристикам). Она

реализуется в оптических квантовых генераторах — усилителях монохроматического и когерентного излучения.

Набор квантовых переходов с верхних уровней энергии на нижние образует спектр испускания атома, а совокупность переходов с нижних уровней на верхние — спектр поглощения. Следовательно, спектр испускания (поглощения) вещества тесно связан с энергетическим спектром атома. И именно дискретностью энергетического спектра объясняется линейчатый характер спектров излучения (поглощения) атомов.

Дискретность энергетического спектра свойственна не только атомам, но и любой другой квантовой системе связанных микрочастиц — иону, молекуле и т. п.

Полосатые спектры, принадлежащие молекулам, отражают сложность ее строения. Одни из них связаны с движением ее электронов, другие — с колебательным движением атомов молекулы и, наконец, третьи — вращательным движением молекулы как целого. В связи с этим в различных областях спектрального диапазона в отличие от линейчатых спектров атомов получают полосатые спектры, состоящие из отдельных более или менее узких полос.

Сплошные спектры появляются благодаря переходам как между дискретным и непрерывным уровнями, например, $E_n \rightarrow E_\infty$ (рис. 1), так и между самими непрерывными уровнями. Переходы последнего типа соответствуют изменению состояния свободно движущегося электрона. Энергия такой свободной микрочастицы может принимать любые значения, т. е. она (частица) имеет непрерывный энергетический спектр.

Таким образом, атом как связанная система частиц (ядро + электроны) излучает (поглощает) квант света только при переходах с одного уровня энергии на другой. Причем возможны только те переходы, которые «разрешены» определенными квантовыми законами (правила отбора). Вследствие этого каждому атому соответствует определенный набор частот (спектральных линий), т. е. характерный линейчатый спектр. Эта закономерность лежит в основе качественного спектрального анализа — появление в спектре вещества определенных линий позволяет однозначно судить о наличии того или иного элемента.

Наряду с частотами или длинами волн одной из

основных экспериментальных характеристик атомных спектров являются интенсивности, непосредственно связанные с энергией, испускаемой атомами. Под интенсивностью обычно понимают величину, пропорциональную мощности излучения единицы объема источника для данной частоты ν .

Интенсивность спектральной линии I_{21} , соответствующей переходу между двумя уровнями энергии, пропорциональна концентрации излучающих атомов N_2 :

$$I_{21} = N_2 \cdot A_{21} \cdot h\nu_{21}. \quad (1.2)$$

Здесь A_{21} — вероятность спонтанного перехода атома из возбужденного состояния 2 в нормальное (невозбужденное) состояние 1. Данное соотношение справедливо в предположении, что индуцированное излучение отсутствует, а испускаемый свет не поглощается.

Концентрация возбужденных атомов (число частиц в 1 см^3) — заселенность уровня — зависит от условий возбуждения и различного рода взаимодействий между частицами (соударения с атомами, электронами). В источниках света, применяемых в эмиссионном спектральном анализе, механизм возбуждения приближенно можно считать термическим. В этом случае заселенность уровней полностью определяется температурой источника и дается формулой Больцмана:

$$N_i = N_0 \cdot \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (1.3)$$

где N_i — концентрация атомов i -того уровня, N_0 — концентрация нормальных атомов, g_i , g_0 — некоторые атомные постоянные, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, E — энергия возбужденного i -того уровня, e — основание натуральных логарифмов.

Тогда из (1.2) и (1.3) получаем для интенсивности спектральной линии I_{21} следующее:

$$I_{21} = N_0 \cdot A_{21} \cdot \frac{g_2}{g_0} h\nu_{21} e^{-\frac{E_2}{kT}}. \quad (1.4)$$

Полагая $N_0 = a \cdot C$, где C — концентрация определяемого элемента в пробе, a — коэффициент, харак-

теризующий процессы поступления вещества в источник возбуждения спектра, получаем:

$$I = a \cdot C \cdot B, \quad (1.5)$$

где

$$B = A_{21} \frac{g_2}{g_0} h\nu_{21} e^{-\frac{E_2}{kT}}$$

Таким образом, интенсивность спектральной линии прямо пропорциональна концентрации элемента в пробе.

Однако, как показывают многочисленные исследования, зависимость I от C (кривая роста) описывается довольно сложной функцией. На интенсивность спектральных линий влияет целый ряд процессов, протекающих в источниках света. Прежде всего это ионизация и самопоглощение (или реабсорбция). С ростом ионизации интенсивность линий атомов уменьшается за счет уменьшения числа нейтральных атомов, одновременно происходит повышение интенсивности ионных линий. По мере увеличения концентрации нормальных атомов рост интенсивности атомных линий замедляется в связи с самопоглощением. Суть этого явления заключается в том, что нормальные атомы анализируемого элемента, присутствующие в источнике света, поглощают излучение атомов этого же элемента. Самопоглощение особенно ярко проявляется для резонансных линий, т. е. таких, которые образуются при переходах атомов на нормальный уровень.

Б. А. Ломакиным и независимо от него Г. Шайбе на основании экспериментальных исследований была предложена следующая формула, характеризующая функциональную связь между I и C :

$$I = a \cdot C^b, \quad (1.6)$$

где a и b — некоторые постоянные.

Логарифмируя выражение (1.6), получаем линейную зависимость между логарифмами интенсивности и концентрации:

$$\lg I = \lg a + b \lg C. \quad (1.7)$$

Формула (1.7) лежит в основе количественного спектрального анализа, методы и приемы проведения которого будут рассмотрены позднее.

§ 2. Источники света и способы введения пробы в разрядный промежуток

Важное место в общей схеме эмиссионного спектрального анализа занимают источники света. Воздействуя на исследуемую пробу, они переводят ее в парообразное состояние и вызывают свечение атомов и молекул. Физико-химические процессы, протекающие в источниках света, отличаются сложностью и многообразием. Они существенным образом влияют на интенсивность спектральных линий, которая, как известно, является функцией концентрации определяемого элемента. Необходимость создания наиболее благоприятных (оптимальных) условий количественного анализа выдвигает ряд специфических требований к источникам света. Наиболее важными из них являются максимальная интенсивность (яркость) излучения линейчатого спектра при минимальном излучении сплошного спектра (фона) и высокая стабильность излучения как аналитических линий, так и фона. Этим требованиям в той или иной степени удовлетворяет большинство источников света, применяемых в спектральном анализе. Среди них наибольший интерес представляют пламя, дуговой и искровой разряды, разряд в полой катод и некоторые специальные источники.

Пламя. С использованием пламени в качестве источника света связано открытие и первое практическое применение спектрального анализа. Еще в 1860 г. Кирхгоф и Бунзен с его помощью изучали спектры щелочных и щелочноземельных элементов. Лундегард впервые применил пламя для количественного спектрального анализа растворов. В последние два десятилетия благодаря совершенствованию техники работы с пламенами, интенсивному изучению процессов, происходящих в них, созданию аппаратуры и все возрастающему объему исследований методического характера аналитические возможности пламен как источника возбуждения спектров значительно расширились. Спектральный анализ с применением пламени, получивший название пламенной фотометрии, позволяет сейчас определять более трех десятков элементов с достаточно высокой чувствительностью и точностью.

В пламени возбуждение спектра происходит за счет энергии, выделяемой в результате химических реакций между компонентами горючей смеси. Показать полную картину физико-химических процессов, имеющих место в пламени, и охарактеризовать роль каждого из них в отдельности чрезвычайно сложно.

Весьма упрощенная схема наиболее важных, основных из них сводится к следующему. При введении в пламя аэрозоля анализируемого раствора происходит испарение растворителя, затем (при дальнейшем нагревании) испарение твердого остатка и, наконец — диссоциация молекул и возбуждение свечения атомов и вновь образовавшихся молекул.

Различают два типа пламен: ламинарные — пламена горючих газов, предварительно смешанных с газом-окислителем (воздухом, кислородом), и турбулентные пламена, в которых горючий газ и окислитель смешиваются на выходе горелки. Кроме того, пламена характеризуются составом горючей смеси, температурой и размерами поперечного сечения. Для целей анализа наибольшее значение имеет температура пламени. Именно от температуры зависит, какие элементы могут возбуждаться в пламени. При определении металлов с низкой температурой плавления используются низкотемпературные пламена (от 1800 до 2500°С), а в случае тугоплавких металлов — высокотемпературные (>2500°С). В таблице 1 приведены значения температур некоторых наиболее распространенных пламен, применяемых в спектральном анализе. Эти данные являются ориентировочными, поскольку пламена имеют различные температурные зоны, а кроме того, она (температура) зависит от скорости истечения смеси и конструкции горелки.

В соответствии с двумя типами пламен (ламинарное и турбулентное) существующие конструкции горелок также подразделяют на две группы: горелки с предварительным смешением газов и со смешением газов на выходе горелки (в момент горения). Первый тип горелок применяется при работе с пламенами смесей горючих газов с воздухом с низкими скоростями горения (например, горелка для воздушно-ацетиленового пламени). Отличительной особенностью горелок этой группы является простота конструкции, а также и то, что они позволяют получать спокойное, «нешумящее» пламя.

Таблица 1

Температура пламен, применяемых в спектральном анализе

Горючая смесь	Т° С
Воздух-пропан	1925
Воздух-ацетилен	2300
Воздух-водород	2100
Кислород-водород	2780
Кислород-ацетилен	3060
Кислород-пропан	2800
Закись азота-ацетилен	2955

Горелки второй группы служат для создания пламен смесей газов с большими скоростями горения (кислород — водород, кислород — ацетилен и др.). Конструкция этих горелок позволяет распылять анализируемый раствор непосредственно в пламя, что значительно повышает коэффициент использования раствора, и как следствие этого — чувствительность и точность определений, как правило, возрастают. Подобные комбинированные горелки-распылители называют горелками-распылителями прямого действия. На рис. 2 приведена схема горелки-распылителя конструкции М. Э. Брицке [9]. Основным достоинством ее является имеющаяся возможность отдельной регулировки расхода раствора и газа-окислителя (кислорода), что позволяет обеспечить оптимальный режим возбуждения спектра. Вместе с тем горелка не требует специального охлаждения, т. к. при работе нагреваются лишь концы капиллярных трубок-сопел для выхода горючего газа (водорода).

Оптимальные условия горения пламени подбираются экспериментально и в первую очередь определяются стабильностью подачи горючего газа и окислителя. Немаловажное значение имеет степень очистки применяемых газов на содержание влаги, различных масел и др. примесей. В качестве примера на рис. 3 показана схема питания воздушно-ацетиленового пламени. Рабочее давление ацетилена, поступающего из баллона 11, регулируется редуктором 10, снабженным двумя манометрами и краном точной регулировки 4. Расход газа измеряется с помощью ротаметра 3. Воздух подается от компрессо-

ра 1 через блок фильтра со стабилизатором 2 в распылитель 6. Расход его также измеряется ротаметром 3. Анализируемый раствор 5 (в виде аэрозоля) в смесителе 8 перемешивается с ацетиленом и затем поступает в горелку 9.

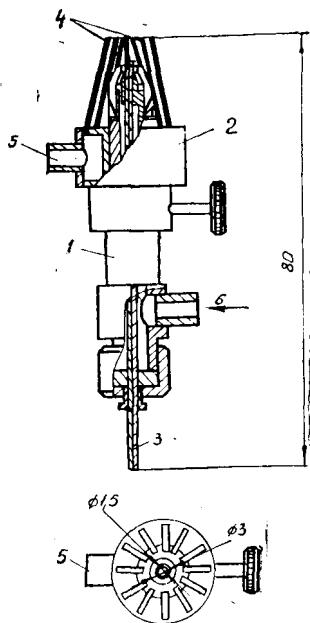


Рис. 2. Горелка-распылитель конструкции М. Э. Бричке: 1 — распылитель; 2 — горелка; 3 — капилляр для подачи раствора; 4 — отверстия для выхода горячего газа; 5 — подача горячего газа; 6 — подача кислорода.

В заключение следует отметить, что пламя находит весьма широкое распространение в атомно-абсорбционной и флуоресцентной спектрофотометрии. В этом случае оно применяется как средство получения поглощающего слоя атомов.

Дуга постоянного тока. Дуга постоянного тока чаще всего используется для анализа порошковых проб. Графитовый (или угольный) электрод с помещенной в его углубление пробой служит анодом. Зажигание дуги осуществляют путем соприкосновения электродов или

Основным достоинством пламени как источника света является высокая стабильность излучения. Это позволяет проводить количественные определения по измерениям абсолютной интенсивности с фотоэлектрической регистрацией спектра. Кроме того, относительная простота спектра дает возможность использовать несложный спектральный прибор (даже светофильтр) для выделения нужных аналитических линий. Эти обстоятельства делают применение пламени удобным при решении целого ряда аналитических задач санитарной химии (например, анализ природных и сточных вод, биологических материалов).

Детальное изложение вопросов, связанных с применением пламени в качестве источника света в спектральном анализе можно найти в специальных руководствах и книгах [3, 6, 9].

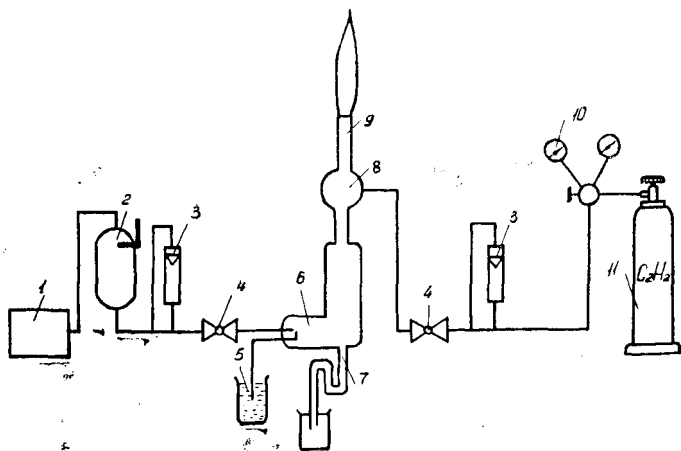


Рис. 3. Схема питания воздушно-ацетиленового пламени.

пропусканием между ними высокочастотного искрового разряда. Напряжение на электродах зависит от различных факторов (материала электродов, силы тока, величины межэлектродного промежутка и т. п.) и равняется обычно 50—90 в. Сила тока в зависимости от решаемой задачи достигает 30—50 а. Для питания дуги обычно применяют ртутные или полупроводниковые выпрямители (например, ВАРС-100 или ВССА-330/27).

Характерной особенностью дугового разряда является «блуждание» по электроду анодного пятна — места, в котором выделяется максимальное количество тепла. С повышением силы тока анодное пятно растет и занимает всю торцовую поверхность электрода. Поступление анализируемого элемента в область разряда происходит очень энергично и осуществляется за счет испарения (температура анода иногда достигает 4000 °С).

Основным недостатком дуги постоянного тока является низкая воспроизводимость результатов анализа вследствие «блуждания» разряда, наличия интенсивного фона. Однако, благодаря применению специальных приемов, в ряде случаев удается устранить этот недостаток. Например, в установке Столвуда [10] дуга помещается в камеру, в которую подается газ (аргон, смесь кислорода и аргона и др.), обтекающий анод. Поток

газа, поднимаясь вверх, препятствует «блужданию» разряда, что улучшает точность и воспроизводимость анализа. В усовершенствованном варианте дуги Столву-да [11, 12] удалось значительно снизить интенсивность фона и создать наиболее благоприятные условия для возбуждения спектра некоторых элементов, что привело к повышению чувствительности определений.

Следует отметить еще одну особенность дуги постоянного тока. При определенных условиях дугового разряда наблюдается усиление спектральных линий примесей вблизи катода. Маннкопф и Петерс [13] впервые обнаружили и применили это явление для повышения чувствительности определения щелочных металлов, меди, свинца, серебра и др. элементов. Позднее Майерс и Генри [11], применив метод прикатодного слоя дуги, горячей в атмосфере смеси кислорода с аргоном, повысили чувствительность определения около 50 элементов.

Дуга переменного тока. На рис. 4 приведена принципиальная электрическая схема дуги переменного тока, получившей наиболее широкое распространение в практике количественного спектрального анализа разнообразных объектов (металлов и сплавов, порошковых проб, растворов).

Для того, чтобы поддерживать непрерывное горение дуги, необходимо в каждый полупериод (при переходе

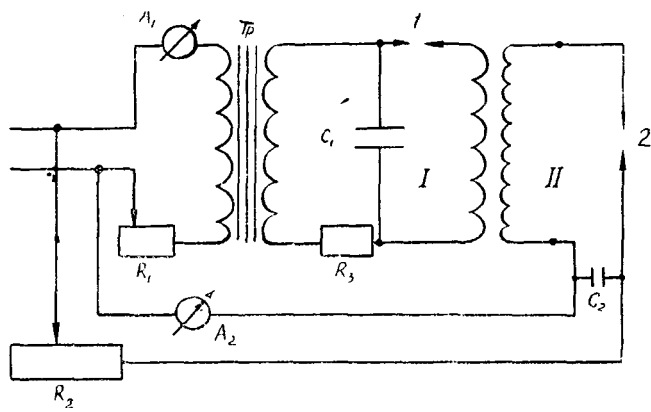


Рис. 4. Схема дуги переменного тока:
I — контур высокой частоты; II — контур дуги переменного тока.

напряжения через нуль) «поджигать» ее. Это осуществляется маломощным высокочастотным разрядом высокого напряжения, получаемым в контуре 1 при пробое промежутка 1. Прохождение высокочастотного разряда в аналитическом промежутке 2 создает в нем токопроводящий канал, который и поддерживает горение дуги [44].

Стабильность электрических параметров и, следовательно, излучения спектра дуги переменного тока зависит от стабильности напряжения, при котором происходит пробой аналитического промежутка. Оно, в свою очередь, зависит от устойчивого, строго соблюдаемого режима работы поджигающего контура. В последнее время для улучшения стабильности дугового разряда применяют генераторы с электронным управлением.

В повседневной аналитической практике дугу переменного тока получают с помощью генератора ДГ-2*.

Конденсированная искра. По сравнению с дугой переменного тока конденсированная искра является более «горячим» источником света. В ней возбуждаются не только дуговые (атомные) линии, но и искровые, принадлежащие ионам.

Схема конденсированной искры, которая реализована в искровых генераторах ИГ-2, ИГ-3, выпускаемых отечественной промышленностью, показана на рис. 5. Принцип работы ее заключается в следующем. При зарядке конденсатора (от повышающего трансформатора) до определенного напряжения происходит пробой вспомогательного разрядного промежутка 1, а вслед за

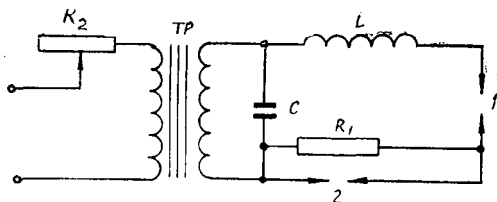


Рис. 5. Схема конденсированной искры.

* В ближайшие годы отечественной промышленностью предполагается выпуск более совершенных генераторов: искрового ИВС-24 (со штативом ШТ-22 для анализа растворов) и дугового ИВС-26 (со штативом ШТ-21 для анализа порошков).

этим — и аналитического 2, параллельно которому включено большое омическое или индуктивное сопротивление R . Вспомогательный разрядный промежуток, таким образом, осуществляет управление моментом разряда конденсатора и позволяет достаточно стабильно поддерживать пробивное напряжение аналитического промежутка.

Излучение спектральных линий в искровом разряде в значительной степени зависит от электрических параметров: индуктивности, емкости, сопротивления и др. С увеличением емкости, например, возрастает энергия разряда и повышается яркость спектра, а введение индуктивности понижает интенсивность искровых линий.

Конденсированная искра чаще всего применяется для анализа металлов и сплавов. Весьма перспективно применение одного из вариантов искрового разряда — метода медной искры — для анализа небольших проб [14]. Электроды такой искры представляют собой два медных стержня. На торец одного из них (нижнего) помещают каплю раствора пробы и после сушки возбуждают искровой разряд.

Высокая чувствительность, полученная при использовании медной искры, по-видимому, связана с увеличением скорости поступления анализируемого элемента с торца электрода малой площади.

Искровой разряд между медными электродами является, по существу, микрометодом, поскольку в нем сжигаются небольшие количества вещества. Весьма ценно применение его для исследования некоторых биологических материалов (плазма крови, слюна и т. п.).

«Пламенная дуга». Определенный интерес для решения отдельных задач промсанитарии вызывает применение в качестве источника света одной из разновидностей дугового разряда — «пламенной дуги» или высоковольтной дуги малой мощности. Впервые она была использована В. Герляхом для полуколичественного определения ртути в биологических жидкостях при производственных отравлениях [15].

«Пламенная дуга» горит обычно при напряжениях порядка 10—15 кВ и силе тока 40—60 мА между двумя электродами, один из которых (нижний) жидкостный. Электрическая схема (рис. 6) ее довольно проста. В качестве источника питания здесь может служить высоко-

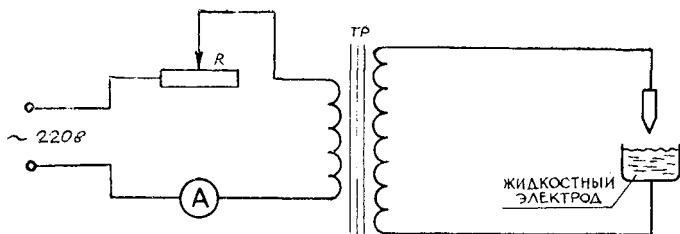


Рис. 6. Схема «пламенной дуги».

вольтный трансформатор (например, от генератора ИГ-3).

Сравнительно невысокая температура «пламенной дуги» не вызывает бурных процессов диффузии паров определяемого элемента из межэлектродного промежутка. Миграция ионов под действием полярности создает благоприятные условия для равномерного поступления пробы в разряд. Эти обстоятельства и обуславливают высокую чувствительность определения ртути в «пламенной дуге» [16]. Ее, по-видимому, можно применить для определения и других легколетучих элементов (кадмия, цинка и пр.).

Разряд в полом катоде. Если один из электродов (катод) изготовить в виде полого цилиндра и поместить его вместе с другим (анодом) в специальную (откачанную до десятых долей *мм рт. ст.*) трубку, то при определенных условиях все свечение сосредотачивается внутри полости катода. Эту разновидность тлеющего разряда называют разрядом в полом катоде.

Впервые разряд в полом катоде для целей анализа в качестве источника света был применен В. А. Коноваловым и С. Э. Фришем в 1934 г. для определения состава газовых смесей. В дальнейшем по мере изучения механизма разряда, исследования его электрических и оптических характеристик, совершенствования конструкций трубок с полым катодом и т. д. аналитические возможности полого катода значительно расширились. В настоящее время с его помощью удастся решить целый ряд задач, для которых применение традиционных источников света (пламя, дуга, искра) не дает желаемых результатов. Это оказалось возможным благодаря некоторым отличительным особенностям разряда. Пре-

жде всего, в полном катоде как источнике закрытого типа возрастает вероятность многократного возбуждения атомов и ионов за счет увеличения времени пребывания их в зоне разряда. Далее, вследствие специфических условий протекания разряда (низкие давление и температура газа, малая плотность тока) спектральные линии, излучаемые полым катодом, имеют малую ширину. И наконец, имеется возможность регулирования процессов поступления компонентов пробы (фракционное испарение), а также варьирования в довольно широких пределах параметров разряда.

В практике эмиссионного спектрального анализа находят применение как горячий, так и охлаждаемый полый катод. Разряд в холодном полном катоде осуществляется при небольших токах (10—200 *ма*) и охлаждении до очень низких температур (сжиженными газами). Поступление вещества из материала катода или пробы, помещенной внутрь полости, в этих условиях происходит исключительно в результате катодного распыления (бомбардировки катода положительными ионами).

Наиболее широкое распространение в анализе получил разряд в горячем полном катоде [5, 17]. Основным процессом, обуславливающим поступление анализируемых элементов, здесь является термическое испарение. Температура катода при сравнительно больших токах (порядка 1 *а*) достигает 2000—2200° С.

Высокая интенсивность, достаточная стабильность излучения спектральных линий в полном катоде позволяют применять его для определения широкого круга элементов в разнообразных объектах (полупроводниковые материалы и др. чистые вещества, газы, биологические субстраты). В таблице 2 приведены абсолютные пределы обнаружения некоторых элементов в сухих остатках растворов [18]. Эти цифры свидетельствуют о том, что по ряду элементов (например, Ве, Си, Мп, Na и Mg) пределы обнаружения близки к теоретическому пределу обнаружения в полном катоде ($1 \cdot 10^{-13}$ г), приближенно рассчитанному С. Л. Мандельштамом и В. В. Недлером [19].

Более подробные сведения о характере излучения разряда в полном катоде, существующих конструкциях трубок и ламп, технике работы и пр. можно найти в

Таблица 2

Абсолютные пределы обнаружения
элементов в сухих остатках растворов

Элемент	Аналитическая линия, <i>нм</i>	Предел обнару- жения, $n \cdot 10^{-9}$ <i>г</i>
Ag	328,1	0,03
B	249,8	1
Be	313,0	0,03
Cd	228,8	30
Co	345,3	0,3
Cr	283,6	1
Cu	324,7	0,03
Li	670,8	0,1
Mg	285,2	0,03
Mn	279,5	0,03
Na	589,0	0,03
Pb	283,3	10
Si	288,2	1
Zn	334,5	3

некоторых книгах по спектральному анализу [3, 5, 17], а также в целой серии журнальных статей [18—25].

В практике спектрального анализа кроме рассмотренных источников света применяются и некоторые другие специальные источники. Из их числа особое внимание привлекают плазматрон (плазменная дуга), благодаря стабильности излучения и достаточно высокой чувствительности, а также высокочастотный факельный разряд, как наиболее подходящий для определения труднолетучих элементов.

Успех спектрального анализа зависит от полноты использования анализируемого образца. Выбор подходящего способа введения анализируемой пробы в источник возбуждения спектра зависит от агрегатного состояния и других физико-химических свойств вещества, характера решаемой задачи и пр. В настоящее время в спектральном анализе разработаны и применяются различные способы и приемы введения металлов и сплавов, растворов, порошковых проб, газовых смесей. Рассмотрим некоторые наиболее важные из них.

Растворы. Введение растворов в источник света осуществляют двумя способами: непосредственно самого раствора (например, распылением) и сухого остатка его

после выпаривания. Первый способ используется при введении в пламя, плазматрон, иногда в дуговой и искровой разряды, а второй — как правило, в электрические источники света (дугу, искру и др.).

Для распыления раствора в пламя применяют угловые и концентрические распылители (рис. 7), в один из капилляров которых подается струя сжатого воздуха или кислорода, в другой — анализируемая проба. В горелках прямого действия, где распылитель и собственно горелка конструктивно объединены, получаемый распылителем аэрозоль непосредственно поступает в пламя. В других случаях распыление раствора происходит в специальных камерах, называемых конденсационными или распылительными, откуда аэрозоль затем попадает

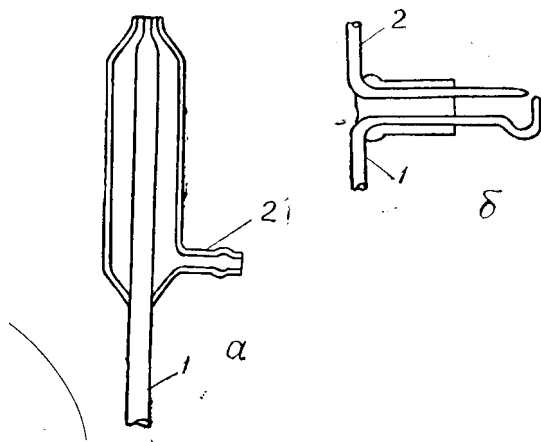


Рис. 7. Распылители:
а — концентрический; б — угловой; 1 — трубка для подачи раствора; 2 — трубка для подачи сжатого воздуха.

в пламя. Основное назначение распылительной камеры — собирать крупные капли жидкости, осаждающиеся на ее стенках. Конденсат либо удаляется из камеры, либо возвращается в исходный раствор для повторного использования.

От характеристик распылительных систем (например, скорости потока раствора, степени дисперсности аэрозоля и др.) во многом зависит чувствительность и точность определений. Эти вопросы в настоящее время

достаточно подробно изучены и изложены в работах М. Э. Брицке [9, 26], Н. С. Полуэктова и других исследователей [6, 27].

Прямое, непосредственное введение раствора в дуговые и искровые источники света производят различными способами. Например, в плазматрон анализируемая проба подается способом, аналогичным способу введения в пламя — распылением в струе сжатого газа.

Высокую чувствительность и точность обеспечивает способ вдувания растворов в искровой разряд между медными и графитовыми электродами [38—40].

Известны и успешно применяются для введения растворов в дуговой и искровой разряды методы вращающегося и пористого электродов. В методе вращающегося электрода один из электродов (нижний) представляет собой диск, нижняя часть которого погружается в сосуд с исследуемым раствором. При вращении диска проба поступает в разряд, возбуждаемый между верхним электродом (стержень из того же материала, что и диск) и диском.

Высокую воспроизводимость и чувствительность определений обеспечивает применение метода пористого электрода. Здесь в верхнем электроде (обычно графитовом) высверливается канал с тонким дном для помещения раствора. При зажигании разряда проба просачивается через пористое дно и поступает в разряд.

В некоторых случаях анализируемый раствор, помещенный в небольшой сосуд, служит одним из электродов дугового разряда — «пламенной дуги». Она довольно устойчиво горит между верхним (металлическим) электродом и поверхностью «жидкостного» электрода.

Сухой остаток растворов наиболее удобный объект для спектрального анализа, когда в качестве источников света применяются дуга или искра. В этом случае анализируемый раствор (несколько капель) наносится на торец нижнего электрода определенной формы [30] и высушивается под инфракрасной лампой или нагреванием электрода (не выше 100°C). Чаще всего материалом для электродов служат угольные или графитовые стержни особой чистоты (диаметром до 10 мм), а иногда — чистые металлические стержни (например, в методе медной искры). Выбор этих материалов обусловлен их относительно бедным спектром. Для удаления

возможных загрязнений (примесей) из угольных и графитовых электродов рекомендуется подвергать их прокаливанию на воздухе в дуге постоянного тока (при силе тока 20—30 а в течение 10—20 сек) [28].

Х. И. Зильберштейн и Л. П. Макаров [29] для предотвращения проникновения анализируемого раствора в глубь угольных (графитовых) электродов предложили обрабатывать их поверхность гидрофобными веществами. Сплошная непроницаемая защитная пленка создается пропиткой растворами парафина, воска, полистирола, апиезона и др. полимерных веществ в органических растворителях (например, в бензоле). Благодаря этому сухой остаток пробы оказывается закрепленным в поверхностном слое электрода; чувствительность и воспроизводимость определений, например, в дуге переменного тока значительно возрастают.

Анализ сухих остатков растворов производят, как уже отмечалось, в искре (медной или графитовой), а также в полом катоде. Перед нанесением анализируемого раствора полость катода также покрывают водонепроницаемой защитной пленкой (одна капля 0,2%-ного раствора полистирола в бензоле) [5], причем пробу размещают либо на дне, либо на стенках полости.

Порошковые пробы. В практике спектрального анализа часто приходится иметь дело с порошковыми пробами: руды, минералы, зола растений, биологических материалов и т. п. При введении их в разряд пользуются в основном тремя способами [30]: 1) набивка проб в углубление (канал) угольного электрода; 2) нанесение тонкого слоя образца на плоскую поверхность подвижного электрода; 3) просыпка или вдувание пробы в облако разряда.

При анализе порошковых проб первым способом применяются спектральночистые угольные электроды диаметром 6 мм различной формы [28]. Вещество, помещенное в канал электрода, под действием дугового разряда испаряется. Образующиеся в канале пары выходят из него и поступают в облако дуги. Равномерное испарение анализируемой пробы достигается применением спектроскопического буфера (добавки). В качестве буфера используют обычно угольный порошок в количестве, сравнимом с количеством пробы, а зачастую и превосходящем его [5].

Техника и приемы работы в случае введения порошков способом просыпки или вдувания в дуговой разряд подробно описаны в работах А. К. Русанова [28], Г. И. Кибисова [31], Э. Ю. Давлетшина и Т. К. Айдарова [32, 33, 35].

Э. Ю. Давлетшин и Т. К. Айдаров [33] разработали аппарат для введения в разряд порошковых проб и растворов, с помощью которого удалось повысить чувствительность определения не только тяжелых металлов, но и металлоидов.

Способ вдувания обладает рядом преимуществ перед другими приемами введения порошковых проб (например, по сравнению с методом испарения пробы из канала электрода). К их числу относится высокая воспроизводимость, производительность анализа и в ряде случаев несколько большая чувствительность.

В последнее время в ряде работ В. Н. Музгина с сотрудниками [34, 36, 37] показана возможность введения порошкообразных проб в виде водных суспензий в искровой разряд.

Пробы воздуха. Здесь рассмотрим способы введения проб воздуха в тех случаях, когда имеется в виду анализ воздушной среды на содержание вредных примесей (пары, аэрозоль, дым металлов и их соединений). Эти способы условно можно подразделить на две группы: 1) введение проб после их отбора (концентрирования) различными сорбентами; 2) непосредственное, прямое введение проб воздуха.

В настоящее время в аналитической практике чаще всего применяется первый способ введения проб воздуха. Он сводится к следующему. Отобранные на соответствующие фильтры примеси, содержащиеся в воздухе, после их обработки переводятся в раствор или порошкообразное состояние. В источник света анализируемая проба вводится одним из ранее описанных способов. Из их числа можно рекомендовать распыление раствора в пламя, набивку в канал угольного электрода, анализ сухого остатка в дуге и искре.

Необходимо отметить, что этот способ введения проб воздуха является длительным; ему предшествует предварительная, зачастую сложная, процедура подготовки проб.

Более предпочтительным является способ введения проб воздуха, описанный в ряде работ зарубежных исследователей. Здесь фильтр с пробой непосредственно сжигается в источнике света. Для этого фильтр либо помещается на торец нижнего вращающегося электрода, либо протягивается с постоянной скоростью через межэлектродный промежуток. Легко заметить, что этот способ производительнее первого. Кроме того, в этом случае меньше вероятность различных потерь и загрязнений, поскольку отсутствуют операции по переводу, например, пробы в раствор.

Способы прямого непосредственного введения проб воздуха в источник света разработаны исключительно за рубежом. На примере определения свинца и бериллия [41—43] показано, что просасывание известного объема воздуха через межэлектродный промежуток значительно повышает скорость анализа. Чувствительность и точность измерений при этом также достаточно высоки. Экспрессность указанного способа является наиболее ценным обстоятельством при определении особо токсичных элементов. Препятствием для широкого внедрения его следует считать трудности, связанные с конструированием не только специального устройства для подачи проб воздуха, но и всей спектральной аппаратуры в целом.

§ 3. Спектральные приборы

Спектральный прибор, основной частью которого является диспергирующая система, служит для разложения падающего на него излучения от источника света в спектр по длинам волн. Оптическая схема спектрального прибора с призмой в качестве диспергирующего элемента показана на рис. 8. Излучение источника света 1 с помощью осветительной системы (линзы 2) направляется и равномерно освещает входную щель 3. Пройдя щель и линзу 4, которые составляют коллиматорную часть прибора, или просто коллиматор, свет параллельным пучком падает на первую грань призмы 5. Действие призмы сводится к тому, что она различным образом отклоняет пучки света различных длин волн, которые собираются (фокусируются) линзой 6 в фокальной плоскости 7, где получается целый ряд спектраль-

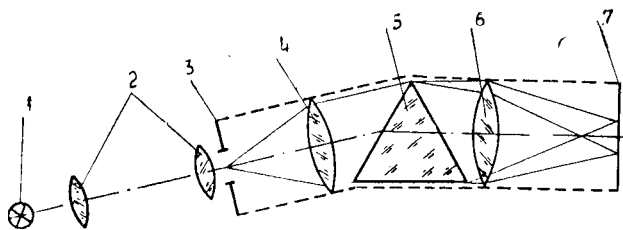


Рис. 8. Оптическая схема призмного спектрального прибора.

ных линий, являющихся монохроматическими изображениями щели 3. Спектральные приборы этого типа называются призмными.

В дифракционных спектральных приборах разложение света на монохроматические составляющие осуществляется дифракционной решеткой, представляющей собой плоскую или вогнутую зеркальную пластинку с нанесенным на нее большим числом равноотстоящих штрихов.

В ряде случаев, главным образом для исследовательских целей, спектр получают, используя явление интерференции — усиление или ослабление света при наложении двух или более световых пучков. Приборы этого класса называются интерферометрами.

По способу регистрации спектра спектральные приборы делятся на спектроскопы, стилоскопы, в которых спектры изучаются глазом (визуально), приборы с фотографической регистрацией спектра, называемые спектрографами, и приборы с фотоэлектрической регистрацией, называемые спектрометрами. Приборы, служащие только для выделения одной или нескольких областей спектра, называются монохроматорами или соответственно полихроматорами.

Спектральные приборы можно классифицировать также по области спектра, для которой они предназначены: инфракрасные ($\lambda = 0,7 - 2,5 \text{ мк}$), приборы для видимой области ($\lambda = 400 - 700 \text{ нм}$), ультрафиолетовые ($\lambda = 185 - 400 \text{ нм}$ и $1 - 185 \text{ нм}$). Это подразделение до некоторой степени условно, поскольку с помощью одного и того же прибора можно получать спектры в более широком интервале, например в видимой и ближней ультрафиолетовой области ($\lambda = 200 - 700 \text{ нм}$).

В практике спектрального анализа широкое распространение получили призмные и дифракционные спектральные приборы, предназначенные для работы в видимой и ультрафиолетовой областях с фотографической и фотоэлектрической регистрацией спектра. Кроме того, в ряде случаев применяются также приборы, в которых выделение (а не разложение) сравнительно узких спектральных интервалов осуществляется с помощью различных светофильтров.

Не вдаваясь в подробности конструкций спектральных приборов, устройства их отдельных узлов, описание которых читатель может найти в книгах по спектральному анализу [3—8, 28, 30], ограничимся лишь кратким рассмотрением основных оптических характеристик и принципиальных схем некоторых из них.

Важнейшими оптическими характеристиками любого спектрального прибора являются: дисперсия, разрешающая способность и светосила.

Дисперсия. Говоря о дисперсии призмного спектрального прибора, обычно различают дисперсию материала призмы и дисперсию прибора. Дисперсия материала призмы выражается зависимостью ее показателя преломления n от длины волны распространяющегося света. Она численно равна $\frac{dn}{d\lambda}$, где dn — изменение показателя преломления при изменении длины волны на величину $d\lambda$. Дисперсию материала призмы можно определить по расчетным формулам Коши:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2}$$

и Гартмана:

$$n = n_0 + \frac{c}{\lambda - \lambda_0},$$

где a , b , c , n_0 и λ_0 — некоторые постоянные.

В свою очередь спектральный прибор характеризуется угловой и линейной дисперсией. Угловая дисперсия прибора (а также диспергирующего элемента)

$\frac{d\varphi}{d\lambda}$ показывает величину углового расхождения двух лучей, различающихся по длинам волн на $d\lambda$.

Для призмённых приборов угловая дисперсия зависит от показателя преломления n , преломляющего стекла призмы α и дисперсии материала $\frac{dn}{d\lambda}$:

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \cdot \frac{dn}{d\lambda}.$$

Для приборов с дифракционной решеткой угловая дисперсия определяется выражением:

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{\sin \alpha + \sin \beta}{\lambda \cdot \cos \beta},$$

где α — угол отклонения (дифракции),

β — угол падения пучка света на решетку.

Линейной дисперсией спектрального прибора называют величину $dl/d\lambda$ — линейное расстояние, измеренное на фокальной поверхности между двумя спектральными линиями, отличающимися по длинам волн на $d\lambda$.

Угловая и линейная дисперсия прибора связаны соотношением:

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{f}{\cos \psi} \cdot \frac{d\varphi}{d\lambda},$$

где f — фокусное расстояние объектива камеры, ψ — угол наклона фокальной плоскости (поверхности спектра) к оптической оси объектива камеры.

Линейная дисперсия дает число миллиметров, приходящихся на 1 \AA ($0,1 \text{ нм}$). На практике чаще всего пользуются ее обратной величиной, измеряемой в $\text{\AA}/\text{мм}$.

По дисперсии различают спектральные приборы малой (сотни $\text{\AA}/\text{мм}$), средней (десятки $\text{\AA}/\text{мм}$), большой (несколько $\text{\AA}/\text{мм}$) и высокой (десятые доли $\text{\AA}/\text{мм}$) дисперсии. Призмённые и дифракционные приборы, как правило, обладают средней и большой дисперсией.

Разрешающая способность. Вполне понятно, что чем выше линейная (угловая) дисперсия прибора, тем дальше отстоят друг от друга спектральные линии. Однако дисперсия прибора не дает однозначного ответа на

вопрос — являются ли спектральные линии с близкими значениями длин волн разрешенными (видны отдельно) или они сливаются в одну линию. Безразмерную величину $\lambda/\Delta\lambda$, где λ — средняя длина волны двух разрешаемых линий, а $\Delta\lambda$ — расстояние в длинах волн между ними (предел разрешения), называют разрешающей способностью или разрешающей силой прибора. Различают теоретическую и реальную разрешающую способность спектрального прибора. Теоретическая разрешающая способность определяется волновой природой света и физическими свойствами диспергирующей системы. В случае призмного прибора она определяется разрешающей способностью призмы, равной:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = b \cdot \frac{dn}{d\lambda},$$

где b — длина основания призмы, а $\frac{dn}{d\lambda}$ — дисперсия материала, из которого изготовлена призма.

Для приборов с дифракционной решеткой теоретическая разрешающая способность определяется общим числом штрихов N решетки и порядком спектра K

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = KN.$$

Реальная разрешающая способность спектрального прибора зависит от ширины щели, погрешностей (аббераций) оптической системы прибора и от разрешающей способности приемника излучения.

Светосила. Одной из важных оптических характеристик спектрального прибора является светосила, которая показывает эффективность использования попадающего в прибор излучения от источника света.

В случае фотографической регистрации спектра светосила спектрального прибора (спектрографа) определяется освещенностью, создаваемой источником света в фокальной плоскости прибора. Освещенность E (световой поток, приходящийся на единицу площади) равна:

$$E = \alpha \frac{\pi}{4} \cdot B \left(\frac{d}{f} \right)^2 \cdot \sin \epsilon,$$

где α — коэффициент, характеризующий долю потерянного света в оптической системе прибора; d — диаметр объектива камеры, а f — его фокусное расстояние;

B — яркость источника (для данной спектральной линии); ϵ — угол наклона фокальной плоскости к оптической оси объектива камеры.

Светосила спектрального прибора L определяется как отношение освещенности E к яркости B :

$$L = \frac{E}{B} = \alpha \frac{\pi}{4} \left(\frac{d}{f}\right)^2 \sin \epsilon.$$

Рассмотрим некоторые наиболее распространенные типы спектральных приборов, применяемые в аналитической практике.

Спектрограф ИСП-30. Оптическая схема прибора приведена на рис. 9. Диспергирующим элементом спект-

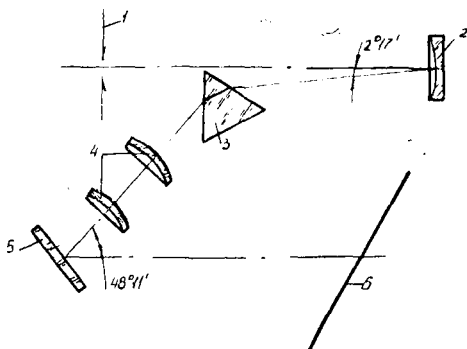


Рис. 9. Оптическая схема спектрографа ИСП-30:

- 1 — входная щель; 2 — объектив коллиматора; 3 — призма; 4 — объектив камеры; 5 — поворотное зеркало; 6 — фокальная плоскость.

рографа является кварцевая призма Корню 3 с преломляющим углом 60° , базой (длиной основания) 47 мм, высотой 30 мм. Объектив коллиматора — сферическое зеркало 2, а объектив камеры 4 — две кварцевые линзы с общим фокусным расстоянием 830 мм.

Спектрограф ИСП-30, как и ранее выпускаемые приборы ИСП-22 и ИСП-28, является прибором средней дисперсии. В связи с тем, что в видимой области спектра дисперсия их мала, указанные спектрографы можно рекомендовать в основном для работы в интервале 210,0—400,0 нм.

Спектрограф ИСП-51. Прибор ИСП-51 является трехпризменным спектрографом со стеклянной оптикой (рис. 10) для работы в видимой и ближней инфракрасной областях спектра (400,0—1000,0 нм).

Благодаря сменным камерам и коллиматорам, он может быть прибором малой или большой дисперсии, малой или большой светосилы. Кроме того, специально к спектрографу выпускается фотоэлектрическая приставка ФЭП-1, предназначенная для исследования (записи) спектров комбинационного рассеяния света.

Спектрограф СТЭ-1. В настоящее время для спектро-

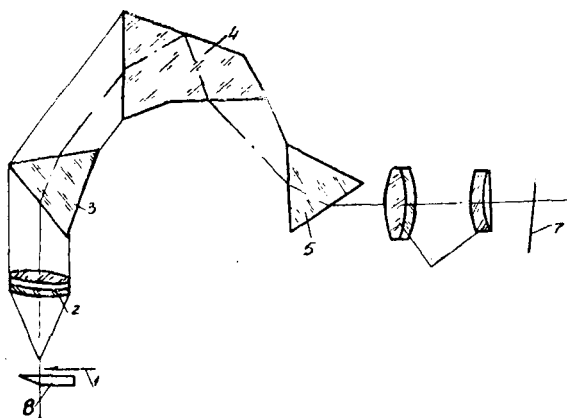


Рис. 10. Оптическая схема спектрографа ИСП-51: 1 — входная щель; 2 — объектив коллиматора; 3, 4, 5 — призмы; 6 — объектив камеры; 7 — фокальная плоскость; 8 — призма для получения спектра сравнения.

скопических работ, требующих большой дисперсии в широком диапазоне спектра, применяется спектрограф СТЭ-1 [45], диспергирующим элементом которого являются одновременно дифракционная решетка и призма (рис. 11).

Излучение источника света 1 направляется трехлинзовой осветительной системой 2 на щель прибора 3. Параллельный пучок света, получаемый с помощью конденсора 4 и зеркального объектива 5, падает на призму 6 и дифракционную решетку 7, которые разлагают его в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Отраженные от решетки лучи света, пройдя (уже в обрат-

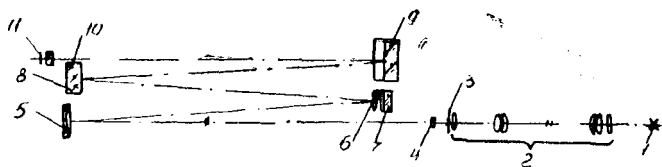


Рис. 11. Оптическая схема спектрографа СТЭ-1.

ном направлении) призму 6, плоским зеркалом 8 и объективом 9 фокусируются в фокальной плоскости 11. Линза 10 служит для устранения кривизны фокальной поверхности.

Основные характеристики прибора СТЭ-1, так же как и других спектрографов, выпускаемых серийно отечественной промышленностью, приведены в таблице 3.

Спектрограф ДФС-8. На рис. 12 изображена оптическая схема дифракционного спектрографа ДФС-8. Свет от источника проходит осветительную систему, состоящую из конденсоров 1, 2 и 3, входную щель 4, с помощью поворотного зеркала 5 попадает на сферическое зерка-

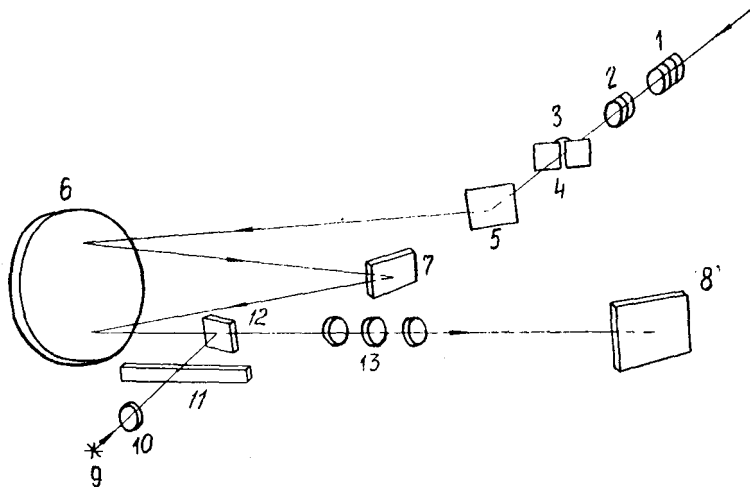


Рис. 12. Оптическая схема спектрографа ДФС-8:

1, 2, 3 — конденсоры; 4 — щель; 5 — плоское зеркало; 6 — сферич. зеркало; 7 — диф. решетка; 8 — спектр; 9 — лампочка для подсвечивания шкалы длин волн; 10 — осветительная линза; 11 — шкала длин волн; 12 — поворотное зеркало; 13 — проекционный объектив.

ло 6 и отразившись от него, падает на дифракционную решетку 7. Разложенный в спектр пучок возвращается на зеркало 6 и после отражения от него собирается в плоскости фотопластишки 8.

Таблица 3

Основные характеристики наиболее распространенных серийных спектрографов

Характеристика	Призмные спектрографы			Дифракционные спектрографы		
	ИСП-30	ИСП-51 с камерами		ДФС-8	ДФС-13	СТЭ-1
		$f = 120 \text{ мм}$	$f = 270 \text{ мм}$			
Оптика	Кварц	Стекло		Сферическое зеркало		
Рабочий диапазон спектра в м.м.	200,0—600,0	360,0—1000,0	360,0—1000,0	200,0—1000,0	200,0—1000,0	220,0—900,0
Длина спектра в м.м.	220	46	106	1333	2000	880
Размеры фотопластишки в см.	24×9	6,5×9	9×6,5	18×13	24×9	18×13
Фокусное расстояние в м.м. :						
коллиматора	703	304	800	2650	4000	901,5
камеры	830	120	270	2650	4000	807
Относительное отверстие камеры	1:27	1:2,3	1:5,5	1:35	1:40	1:15
Дисперсия в Å/мм при длине волны (н.м.)						
200,0	3,5	—	—	6	4	—
250,0	9,0	—	—	6	4	3,8
300,0	14,7	—	—	6	4	4,7
350,0	23,0	20	9	6	4	6,4
400,0	39,0	42	19	6	4	6,4
500,0	69,0	105	47	6	4	7,6
600,0	110,0	196	87	6	4	9,4
800,0	—	441	196	6	4	12,8
1000,0	—	770	342	6	4	—
Преломляющий угол призмы в $^\circ$	60	3×63	3×63	—	—	—
Число <i>штрих</i> /мм	—	—	—	600	600	600 и 300
Вес прибора в кг.	150	116	—	500	100	95

Спектрограф ДФС-8 снабжен сменными дифракционными решетками 600 и 1200 *штрих/мм*. Обратная линейная дисперсия (практически постоянная во всем рабочем диапазоне) равна соответственно 6 и 3 Å/мм .

Как уже отмечалось, в практике спектрального анализа применяются спектральные приборы, в которых выделение сравнительно узких спектральных областей осуществляется с помощью монохроматических светофильтров. Эти приборы называют фильтрофотометрами или пламенными фотометрами, поскольку в них, за редким исключением, в качестве источника света используются пламена.

В зависимости от характера решаемой задачи в этих приборах могут применяться следующие типы светофильтров: абсорбционные (фильтры из различных сортов цветных стекол), дисперсионные, интерференционно-поляризационные и интерференционные.

Основными оптическими характеристиками светофильтров являются:

1) коэффициент пропускания в максимуме полосы пропускания

$$T_m = \frac{I_m}{I_0},$$

где I_m и I_0 — соответственно интенсивности падающего и прошедшего через светофильтр света;

2) спектральная ширина полосы пропускания;

3) длина волны λ_m , соответствующая максимуму полосы пропускания;

4) фактор контрастности T_n/T_m , где T_n — остаточная пропускаемость в области спектра, отстоящая от T_m (максимальная пропускаемость), на расстоянии много большем длины волны λ ;

5) апертура светофильтра — угловая ширина светового пучка, которую пропускает светофильтр.

В настоящее время выпускается несколько типов пламенных фотометров на светофильтрах. У нас в стране — это ФПФ-58, ПФМ, фотометр ВПФ-ВТИ. Из зарубежных приборов можно отметить фотометры фирмы «Жуан», Цейсс и др. Фотометр ФПФ-58 предназначен для количественного опеределения К, Na, Li и Ca в растворах. Оптическая схема прибора (рис. 13) включает в

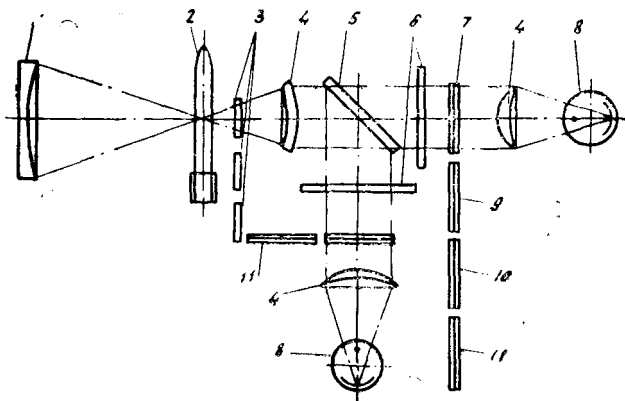


Рис. 13. Оптическая схема фотометра ФФ-58:
 1 — зеркало; 2 — пламя; 3 — заслонки; 6 — диафрагмы; 7, 9, 11 — светофильтры; 8 — фотоэлемент.

себя: интерференционные светофильтры 7, 9, 10, 11, фокусирующие линзы 4 и полупрозрачную пластинку 5.

В случае фотографической регистрации спектра в комплект спектрального оборудования входят вспомогательные приборы. К ним относятся:

1) измерительные микроскопы, компараторы — для определения длин волн спектральных линий по их положению относительно известных линий;

2) спектропроекторы — для изучения спектров на фотопластинке (фотопленке);

3) микрофотометры — для определения интенсивности спектральных линий по измерению почернения в местах изображений линий на фотопластинке.

Для отождествления спектральных линий на спектрограмме по атласу применяются различные типы спектропроекторов, например, ПС-18, ДСП-2, СПП-2. В этих приборах (на рис. 14 показана оптическая схема ПС-18) яркий световой пучок от источника — лампы накаливания — направляется на спектрограмму, изображение которой, увеличенное, как правило, в 20 раз, проектируется на экран и рассматривается глазом.

Микрофотометры подразделяются на два типа: нерегистрирующие, в которых отсчет величин почернений берется визуально, и регистрирующие, позволяющие производить запись почернений спектральных линий.

Оптическая схема нерегистрирующего микрофотометра МФ-2 (рис. 15) состоит из фотометрической и отсчетной систем. Фотометрическая система служит для проектирования (с помощью лампочки 1 и конденсора 2) определенного участка фотопластинки, расположенной на горизонтальном столике 4, на экран 5, имеющий в центре вертикальную щель переменной величины. Далее, свет, пройдя щель попадает на фотоэлемент 6, ток которого регистрируется зеркальным гальванометром 11. Отсчетная система работает следующим образом. Свет от той же лампочки 1 через конденсор 13 попадает на зеркальце гальванометра 11, после отражения от него зеркалами 10 и 8 направляется на экран 7, где при помощи объектива 9 получается изображение шкалы 12, расположенной у средней части конденсора 13. На этом экране имеется неподвижный указатель, относительно которого и берутся отсчеты по шкале.

Регистрирующий микрофотометр МФ-4 по своей конструкции отличается от МФ-2 только наличием дополнительного устройства для регистрации почернения спек-

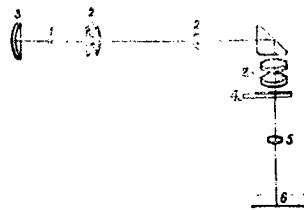


Рис. 14. Оптическая схема спектропроектора ПС-18: 1 — источник света; 2, 3 — зеркально-линзовый конденсор; 4 — столик с фотопластинкой; 5 — объектив; 6 — экран.

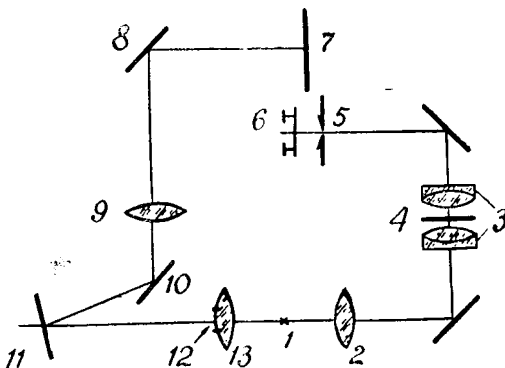


Рис. 15. Оптическая схема микрофотометра МФ-2.

ральных линий. Эта часть схемы является автономной и может не использоваться при работе с прибором. В этом случае измерения с его помощью производятся так же, как и на микрофотометре МФ-2.

В последнее время отечественной промышленностью выпускается регистрирующий микрофотометр ИФО-451. Этот прибор по сравнению с микрофотометрами МФ-2 и МФ-4 является более совершенным, однако его можно рекомендовать для применения, главным образом, в исследовательских целях. В повседневной аналитической практике надежным и удобным в эксплуатации прибором остается микрофотометр МФ-2.

§ 4. Методы количественного анализа, чувствительность и точность

подавляющее большинство практических задач, решаемых с помощью спектрального анализа, в конечном счете сводится к определению количественного содержания элемента в пробе. Однако нередко встречаются и такие случаи, когда достаточно установить присутствие или получить приближенные значения содержания его в исследуемом образце. Это составляет предмет качественного и полуколичественного методов спектрального анализа.

Проведение полного качественного анализа, т. е. выяснение того, какие элементы входят в состав анализируемой пробы, требует огромного труда и определенных практических навыков. К счастью, такие задачи встречаются довольно редко. Обычно приходится проводить качественный анализ пробы на содержание одного или нескольких элементов, что легко осуществимо при обнаружении в спектре последних линий.

Последние линии — это такие линии определяемого элемента, которые последними исчезают из спектра пробы при уменьшении в ней концентрации данного элемента. Последние линии всех элементов известны; их можно найти в таблицах и атласах спектральных линий.

Приемы проведения методов полуколичественного анализа сравнительно просты вследствие невысоких требований, предъявляемых к точности и чувствительности определений.

Количественный спектральный анализ основан на экспериментально установленной зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации:

$$I = aC^b \quad (1.1)$$

или

$$\lg I = \lg a + b \lg C. \quad (1.2)$$

Как уже отмечалось, интенсивность спектральных линий зависит не только от концентрации анализируемого элемента, но и от ряда других факторов, влияние которых отражают величины a и b . Это в первую очередь относится к процессам поступления вещества в разряд и возбуждения его атомов. Величина a характеризует данную спектральную линию, скорость испарения и диффузии паров. Величина b , называемая коэффициентом самопоглощения, при малых концентрациях практически равна 1.

В связи с этим количественные определения, основанные на измерении абсолютных интенсивностей спектральных линий, весьма ненадежны. Анализ обычно ведут, измеряя относительные интенсивности, т. е. отношение интенсивности линии анализируемого элемента к интенсивности линии элемента сравнения. Линию сравнения выбирают с условием, чтобы она принадлежала спектру элемента, содержание которого в пробах не меняется. Чаще всего — это линия основы. В некоторых случаях в качестве линии сравнения используется сплошной фон.

Анализируемая линия и линия сравнения должны удовлетворять условию гомологичности, т. е. обе линии должны принадлежать атомам одинаковой степени ионизации, например, обе нейтральным атомам, обе однократно ионизованным и т. д.; длины волн не должны сильно отличаться друг от друга; на эти линии не должны накладываться другие линии; интенсивности обеих линий не должны резко отличаться друг от друга.

При выполнении этого условия относительная интенсивность двух линий (аналитической и сравнения) практически будет представлять собой функцию только концентрации анализируемого элемента.

Относительные интенсивности можно измерять различными методами: визуально, методами фотографической фотометрии и фотоэлектрически.

Вследствие своей универсальности наиболее распространенным методом эмиссионного спектрального анализа является фотографический метод. В этом случае производится измерение почернения на фотографической пластинке, вызванное действием света. Величина почернения S пропорциональна интенсивности падающего света I и времени действия света t :

$$S \sim I \cdot t. \quad (1.3)$$

Связь между почернением и интенсивностью падающего на фотопластинку света, выраженная графически, называется характеристической кривой фотоэмульсии (рис. 16). Участок 1—2 носит название области недодержек, участок 3—4 — области передержек. Для прямолинейного участка 2—3, который используется при проведении анализов, связь между интенсивностью света, временем действия света (экспозицией) и почернением выражается формулой:

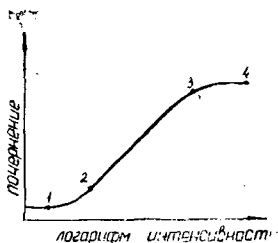


Рис. 16. Характеристическая кривая фотоэмульсии.

$$S = \gamma \lg(I \cdot t^p) - \gamma i, \quad (1.4)$$

где γ — тангенс угла наклона прямолинейного участка к оси абсцисс (контрастность фотопластинки);
 p — постоянная Шварцшильда, близкая к единице;
 i — инерция фотопластинки.

Выбирая условия возбуждения и фотографирования спектра такими, чтобы почернения линии анализируемого элемента и элемента сравнения попадали на прямолинейный участок характеристической кривой, согласно формуле (1.4), можно записать:

$$S_1 = \gamma \lg(I_1 t_1^p) - \gamma i, \quad (1.5)$$

$$S_2 = \gamma \lg(I_2 t_2^p) - \gamma i. \quad (1.6)$$

Разность почернений этих линий при условии $t_1 = t_2$ будет равна:

$$S_1 - S_2 = \gamma \lg \frac{I_1}{I_2} = \Delta S. \quad (1.7)$$

Таким образом, относительную интенсивность двух

линий можно определить по разности почернений, зная при этом контрастность фотопластины γ .

Разность почернений ΔS двух линий, например, линии анализируемого элемента и элемента сравнения, можно получить используя формулы (1.2) и (1.7). Действительно, для упомянутых выше спектральных линий можно записать:

$$\lg I_1 = \lg a_1 + b_1 \lg C_1, \quad (1.8)$$

$$\lg I_0 = \lg a_0 + b_0 \lg C_0. \quad (1.9)$$

Откуда путем несложных преобразований, помня, что $b_1 = b_0 = b$ для гомологических линий, получаем:

$$\lg \frac{I_1}{I_0} = \lg A + b \lg C_1. \quad (1.10)$$

Здесь $A = \frac{a_1}{a_0} \left(\frac{1}{C_0} \right)^b$ — некоторая постоянная. С другой стороны:

$$\Delta S = S_1 - S_0 = \gamma \lg \frac{I_1}{I_0}. \quad (1.11)$$

Из формул (1.10) и (1.11) окончательно получаем:

$$\Delta S = \gamma \lg A + \gamma b \lg C_1. \quad (1.12)$$

Линейная связь между ΔS и $\lg C$, вытекающая из формулы (1.12), используется при проведении количественного спектрального анализа. Однако вследствие того, что величины $\gamma \lg A$ и γb не поддаются теоретическому расчету, измерив ΔS , нельзя определить концентрацию C анализируемого элемента. Количественное содержание исследуемого элемента в пробе с определенной точностью удается установить лишь при наличии так называемого градуировочного графика, построенного в координатах $\Delta S - \lg C$.

Для построения такого графика прибегают к следующему приему. При строгом соблюдении условий возбуждения фотографируют на одной пластинке спектры анализируемых проб и проб с известным содержанием интересующего элемента (эталоны), причем число последних должно быть не менее трех. Для эталонов строят зависимости величины ΔS , измеренной на микрофотометре, и известных значений $\lg C$. По этому графику, зная ΔS для неизвестного элемента, находят его концентрацию. Данный метод количественного спектрального анализа

исторически наиболее ранний и носит название метода трех эталонов. Следует отметить, что описанные в книге методики определения вредных веществ в воздухе и биологических материалах разработаны, за некоторым исключением, с применением этого метода.

Известны также и другие методы количественного спектрального анализа. Среди них заслуживает внимания метод добавок. Сущность его сводится к следующему. Анализируемую пробу делят на несколько порций и в каждую из них вводят определяемый элемент в последовательно возрастающих, заранее известных количествах. Затем получают спектры этих проб. Построив зависимость интенсивности спектральной линии от величины добавки, можно экстраполяцией этой зависимости к нулю найти значение исходной концентрации, т. е. концентрации интересующего элемента. Поясним это с помощью следующего графика (рис. 17). Если интенсивности линий отложены по оси ординат, а концентрации — по оси абсцисс, то градуировочный график продолжают до пересечения с осью абсцисс с левой стороны оси ординат. Масштаб концентраций на этой стороне оси абсцисс такой же, что и на правой. Точка пересечения продолженного графика с осью абсцисс соответствует неизвестной концентрации.

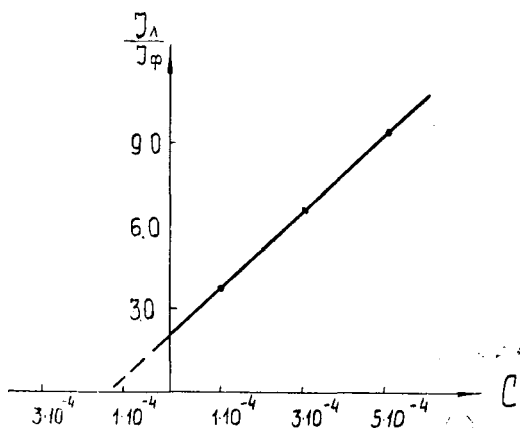


Рис. 17. Градуировочный график метода добавок.

Применение метода добавок весьма удобно для анализа, например, биологических материалов, т. к. в этом случае не требуется приготовления эталонов, близких по составу к анализируемым пробам. Кроме того, в методе добавок основа пробы не влияет на результаты анализа.

Наиболее важными характеристиками любого метода анализа являются чувствительность и точность. Именно в них заключена интересующая нас информация о количественном составе вещества. Говоря о чувствительности, мы имеем в виду возможность обнаружения минимального количества (концентрации) определяемого элемента. Абсолютные или относительные ошибки результатов измерений характеризуют точность. Чувствительность и точность в известной мере взаимосвязаны. Так, снижение точности ограничивает возможность обнаружения элемента и приводит к уменьшению чувствительности.

Чувствительность. Под чувствительностью вообще понимают способность того или иного метода обнаружить разницу между ничтожно малыми количествами вещества. В более узком смысле это понятие применяют к минимальному содержанию вещества, которое может быть достоверно обнаружено.

Различают абсолютную и относительную чувствительности. Абсолютная чувствительность — минимальное определяемое весовое количество вещества, выраженное в граммах, микрограммах или гаммах (10^{-6} г) и т. д. Относительная чувствительность — минимальная обнаружимая концентрация, выраженная в процентах, частях на миллион (весовых или атомных), микрограммах на грамм, микрограммах на миллилитр и т. д.

Выбор выражения результатов анализа в виде абсолютной или относительной чувствительности определяется удобством или требованиями решаемой задачи. Обычно оба способа выражения чувствительности легко могут переводиться один в другой в зависимости от условий применяемого метода анализа.

Точность. Результат количественного спектрального определения содержания анализируемого элемента, как и всякая экспериментально установленная величина, оказывается не абсолютно точным, а содержит некоторую ошибку.

Ошибки измерений принято подразделять на случайные, систематические и промахи.

Случайные ошибки неизбежно сопровождают любое измерение и являются неопределенными по своей природе и величине. Они обнаруживаются при проведении многократных измерений интересующего параметра при одних и тех же условиях эксперимента. Несмотря на случайный характер появления каждой отдельной ошибки, в совокупности они подчиняются вполне определенным законам математической статистики и теории вероятности. Источниками случайных ошибок спектрального анализа могут быть неоднородность химического состава проб и эталонов, неравномерное поступление вещества в разряд, нестабильность условий возбуждения и регистрации спектра и др.

К систематическим ошибкам относятся постоянные для данной серии измерений ошибки и ошибки, каждая из которых изменяется по определенному закону. Систематические ошибки могут возникнуть на любом этапе спектро-аналитического процесса, начиная от отбора проб и кончая вычислениями результатов определений. Их можно обнаружить экспериментально, например, выполняя несколько серий измерений независимыми методами, или с помощью статистических методов. В принципе систематические ошибки всегда можно устранить или учесть.

Наконец, при проведении измерений могут иметь место грубые ошибки или промахи, связанные с неправильным отсчетом результата или неточной записи его, резким изменением условий эксперимента и т. п. В отличие от систематической ошибки, присутствующей постоянно в целой серии измерений, промахи встречаются крайне редко, хотя результаты такого ошибочного измерения могут сильно исказить среднее значение определяемой величины.

Для оценки качества измерений той или иной экспериментальной величины в аналитической практике наибольшее распространение получили понятия: точность, правильность и воспроизводимость.

Точность анализа характеризуется систематической и случайной ошибками, правильность — только систематической, а воспроизводимость — только случайной ошибкой. В дальнейшем под точностью мы будем подразумевать воспроизводимость, если отсутствуют систематические ошибки. В связи с этим обратим внимание

на методы оценок и вычислений только случайных ошибок. Детальное изложение этих вопросов можно найти в специальных руководствах по применению математической статистики к анализу вещества и некоторых книгах по спектральному анализу.

Из теории вероятности и математической статистики следует, что чаще всего распределение случайных ошибок подчиняется, так называемому, нормальному (гауссовскому) закону, описываемому следующей формулой:

$$v = \frac{1}{\sigma \sqrt{\pi}} e^{-\frac{(X-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1.13)$$

где y — вероятность появления того или иного значения определяемой величины, μ — среднее значение измеряемой величины (математическое ожидание), σ — средняя квадратичная ошибка.

Из формулы (1.13) следует, что:

- 1) вероятность появления положительных и отрицательных ошибок одинакова;
- 2) положительные и отрицательные ошибки одной и той же абсолютной величины равновероятны;
- 3) вероятность появления больших ошибок стремится к нулю.

Для оценки величины случайной ошибки измерения существует несколько способов. В ряде случаев применяется средняя арифметическая ошибка:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} X_i,$$

где X_1, X_2, \dots, X_n — результаты отдельных измерений; n — число измерений.

Однако наиболее полная информация об изменчивости статистически изучаемых величин может быть получена при использовании средней квадратичной ошибки:

$$S_n = \sqrt{\frac{(\bar{X} - X_1)^2 + (\bar{X} - X_2)^2 + \dots + (\bar{X} - X_n)^2}{n-1}} =$$

$$= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}}.$$

Если число измерений n велико, то величина S_n стремится к некоторому постоянному предельному значению σ . Этот предел и называется средней квадратичной ошибкой. На практике мы всегда вычисляем не величину σ , а ее приближенное значение S_n , которое тем ближе к σ , чем больше n .

Относительная величина средней квадратичной ошибки v , выраженная в процентах, носит название коэффициента вариации:

$$v = \frac{\sigma}{X} \cdot 100\%.$$

Именно эта величина служит общепринятой количественной оценкой воспроизводимости анализа.

Для характеристики методики анализа необходимо оценить не только величину случайной ошибки, но и задаться определенной величиной доверительной вероятности. Поясним это на следующем примере. Пусть X — истинное значение измеряемой величины, \bar{X} — ее среднее арифметическое значение, а σ — погрешность измерения (средняя квадратичная ошибка). Тогда вероятность того, что результат измерения отличается от истинного значения на величину большую, чем $K\sigma_x$, запишется в виде:

$$P(\bar{X} - K\sigma_x < X < \bar{X} + K\sigma_x) = \alpha.$$

Вероятность α носит название доверительной вероятности или коэффициента надежности, а интервал значений $X \pm K\sigma_x$ называется доверительным интервалом. Средней квадратичной ошибке соответствует доверительная вероятность 0,68, удвоенной средней квадратичной ошибке (2σ) — доверительная вероятность — 0,95, утроенной (3σ) — 0,997.

В заключение отметим, что одной из важных характеристик спектрального метода, связанной с чувствительностью и точностью, является способность его обнаруживать весьма малые количества элемента. Количественно она характеризуется величиной предела обнаружения.

Установление предела обнаружения, так же как и оценка точности метода, решается с применением аппарата математической статистики. Под пределом обнаружения обычно понимают наименьшее количество эле-

мента в анализируемой пробе, при котором аналитический сигнал с заданной статистической достоверностью может быть отличен от сигнала холостой пробы. В современной измерительной технике в качестве предельно малой величины измеряемого сигнала выбирается сигнал, величина которого в два или три раза превышает среднюю квадратичную ошибку измерений σ .

Предел обнаружения зависит от параметров приемно-регистрирующей системы, спектральной аппаратуры и источника света. Количественные соотношения, характеризующие эту зависимость, с исчерпывающей полнотой изложены в монографиях Х. И. Зильберштейна [5], А. Н. Зайделя [3] и др. авторов [7, 8, 28, 30].

Глава II

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

§ 1. Принцип и особенности применения метода

В 1955 году Уолш [1] и независимо от него Алкемаде и Милатц [2] предложили использовать в целях анализа явление поглощения света атомами. Это послужило началом интенсивного развития атомно-абсорбционного спектрального анализа как нового метода аналитической химии, обладающего высокой чувствительностью и избирательностью, сравнительно несложной техникой и простотой проведения измерений.

В настоящее время метод атомной абсорбции находит широкое применение в различных отраслях промышленности, научных исследованиях, медицине, биологии и др. Этому в значительной степени способствует непрерывный рост числа приборов, выпускаемых многочисленными зарубежными и некоторыми отечественными фирмами.

Теоретические основы атомно-абсорбционного анализа, применяемая аппаратура и техника проведения измерений описаны в специальных монографиях и многочисленных статьях как зарубежных исследователей [3, 4, 13], так и советских авторов [5, 6, 20—23]. Не вдаваясь в подробности, рассмотрим лишь основные положения и особенности применения этого метода.

Принцип атомно-абсорбционного анализа заключается в измерении величины поглощения резонансной линии определяемого элемента при прохождении света через облако паров (свободных атомов) данного элемента.

Поглощение света веществом характеризуется законом Бугера — Ламберта — Бера:

$$I = I_0 e^{-k_\nu d \cdot N}, \quad (2.1)$$

где I_0 — интенсивность света до поглощения;
 I — интенсивность света после прохождения слоя d поглощающих атомов;
 k_ν — коэффициент поглощения света, зависящий от частоты ν ,
 N — число атомов, способных поглотить свет с частотой ν .

В практике абсорбционного анализа пользуются следующими спектрофотометрическими величинами: пропусканием $T = \frac{I}{I_0}$ и поглощением $A = 1 - T$, выраженными в процентах. Удобнее применять безразмерную величину D — оптическую плотность, которая определяется как

$$D = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (2.2)$$

Формула (2.2) с учетом (2.1) может быть записана в виде:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \cong 0,4343 \cdot k_\nu \cdot d \cdot N. \quad (2.3)$$

Из формулы (2.3) следует, что оптическая плотность прямо пропорциональна коэффициенту поглощения, который является основной характеристикой, описывающей свойства линии поглощения. Для установления связи между D и N достаточно вычислить коэффициент поглощения k_ν .

В случае поглощения отдельной (монохроматической) линии:

$$k = \frac{2\lambda_0^2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{m \cdot c} N f,$$

где λ_0 — длина волны в центре линии;
 N — концентрация поглощающих атомов;
 e , m , c и f — некоторые физические постоянные,
 $\Delta\nu_D$ — полуширина линии поглощения, обусловленная эффектом Доплера.

Из теории следует, что для определения концентрации свободных атомов в поглощающем слое следует измерить один из следующих параметров:

1) интегральный коэффициент поглощения резонансной линии $\kappa_{\Delta\nu} = \int \kappa_{\nu} d\nu$, или

2) полную энергию, поглощаемой резонансной линией из непрерывного спектра

$$A_{\Delta\nu} = \int (1 - e^{-\kappa_{\nu} d}) d\nu, \text{ или же}$$

3) значение коэффициента поглощения для какой-нибудь частоты, лежащей в пределах контура линии.

Использование первого метода связано с большими техническими трудностями из-за того, что большинство резонансных линий при не очень высоких температурах и давлениях постороннего газа имеют малую ширину. Чтобы получить на фотопластинке истинное распределение коэффициента поглощения по частотам, необходимо применять приборы с большой разрешающей силой. Преимущество второго метода состоит в том, что величина полного поглощения в значительных пределах не зависит от разрешения спектрального прибора. При малых оптических плотностях метод полного поглощения оказывается равнозначным методу интегрального поглощения, а при больших — центральная часть линии поглощается полностью, при дальнейшем росте концентрации атомов в абсорбционном слое поглощение происходит за счет крыльев линии. Наиболее прост способ измерения оптической плотности, предложенный Уолшем, заключающийся в измерении поглощения в спектре линии для какой-либо одной частоты.

Таким образом, измеряя коэффициент поглощения, можно определить концентрацию анализируемого элемента. В реальных условиях количественный расчет связи коэффициента поглощения с концентрацией атомов невозможен. Поэтому на практике (как и в случае эмиссионного анализа) прибегают к построению градуировочных графиков по результатам измерения величин поглощения или оптической плотности стандартных образцов. Градуировочные графики, построенные в координатах оптическая плотность-концентрация, более или менее линейны в довольно широком интервале концентраций.

Как уже отмечалось ранее, поглощение света происходит при вынужденных переходах атомов с более низких на более высокие уровни энергии. Поэтому вполне по-

нятно, что величина поглощения зависит от заселенности нижнего уровня, соответствующего данной спектральной линии. Число атомов N_i , находящихся на уровне с энергией E_i при термодинамическом равновесии дается выражением:

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{kT}}.$$

Уолш [1] рассчитал отношение N_i/N_0 для резонансных линий некоторых элементов как функцию от температуры (таблица 4). Эти данные свидетельствуют о двух фактах. Во-первых, подавляющее большинство атомов остается при температурах, указанных в таблице 4, в нормальном невозбужденном состоянии. Следовательно, измерения на основе поглощения используют большую часть анализируемой пробы и позволяют получать более высокую чувствительность и точность, чем измерения на основе эмиссии. Во-вторых, небольшие изменения температуры сильно сказываются на концентрации возбужденных атомов, в то время как число атомов, находящихся в основном состоянии, мало изменяются с температурой. Поэтому абсорбционные измерения в значительно меньшей степени зависят от изменений температуры и менее подвержены влиянию общего состава пробы.

Таблица 4

Величины N_i/N_0 резонансных линий некоторых элементов

Элемент	Линия, <i>нм</i>	N_i/N_0			
		2000° К	3000° К	4000° К	5000° К
Cs	852,1	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
Na	589,0	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Ca	422,7	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Zn	213,8	$7 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$

Впервые на отмеченные выше преимущества абсорбционных методов перед эмиссионными указал Уолш. Более подробно эти вопросы были рассмотрены Б. В. Львовым [5]. Элементарная оценка, проведенная

автором для случая определения примеси, показывает, что вследствие меньшего числа линий и малой их ширины вероятность взаимного наложения линий при атомно-абсорбционных измерениях примерно на два порядка ниже, чем при наиболее благоприятных условиях регистрации эмиссионных спектров. Ценным является и то обстоятельство, что для выделения аналитических линий в атомной абсорбции можно использовать приборы с малой разрешающей способностью в связи с линейчатым характером спектра источника излучения. Далее, в эмиссионном анализе размеры излучающего облака не влияют на чувствительность определений, в то время как в абсорбционном методе чувствительность с увеличением длины поглощающего слоя повышается.

§ 2. Аппаратура и техника измерений

В пламенном эмиссионном и абсорбционном методах спектрального анализа применяют, по существу, одну и ту же аппаратуру, с той лишь разницей, что к отдельным узлам ее предъявляются свои специфические требования. Правда, в атомной абсорбции кроме того требуется еще и дополнительный источник света, излучение которого поглощается атомным паром анализируемой пробы.

На рис. 18 приведена схема атомно-абсорбционной установки, впервые предложенная Уолшем [1], которая конструктивно ничем не отличается от применяемых в настоящее время атомно-абсорбционных приборов.

Излучение источника 1, модулируемое механическим прерывателем 2, проходит через пламя 3, в которое вво-

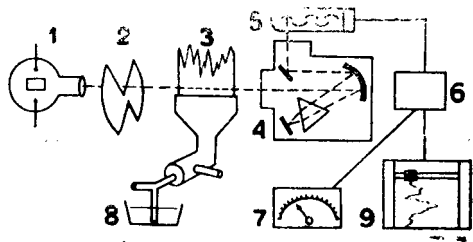


Рис. 18. Схема атомно-абсорбционной установки.

дится анализируемая проба в виде раствора 8. Атомы определяемого элемента поглощают излучение источника. Поглощенный в той или иной степени свет, пройдя спектральный прибор 4, регистрируется фотоумножителем 5. Сигнал с фотоумножителя усиливается, настроенным на частоту модуляции, усилителем 6 и измеряется гальванометром 7 или записывается самописцем 9.

Рассмотрим основные требования, предъявляемые к отдельным узлам атомно-абсорбционной аппаратуры, и опишем в общих чертах технику измерений поглощения.

Источник излучения должен давать свободные от наложений, узкие спектральные линии стабильной интенсивности. Этим требованием наиболее полно удовлетворяют спектральные лампы с полым катодом, высокочастотные безэлектродные лампы и др. В случае анализа легко-летучих элементов (например, ртуть, щелочные металлы и т. п.) источником излучения обычно служат дуговые парометаллические лампы.

В настоящее время более, чем для 40 элементов разработаны отпаянные лампы с полым катодом, удовлетворяющие требованиям атомно-абсорбционного анализа. Такие лампы обычно служат для получения спектра одного или нескольких элементов (в зависимости от материала катода). Вместо отпаянных ламп могут быть использованы охлаждающие разборные трубки с полым катодом [8, 11, 12], излучающие яркий спектр с узкими спектральными линиями.

Питание ламп с полым катодом осуществляется постоянным, высокочастотным или импульсным токами. В случае питания постоянным током приходится ограничиваться минимальными разрядными токами через лампу, поскольку начинает сказываться самопоглощение, приводящее к уширению резонансной линии. Максимальная яркость излучения достигается при импульсном питании ламп с полым катодом.

Весьма перспективным источником света для атомной абсорбции является предложенная Салливаном и Уолшем двухразрядная лампа, в которой два независимых (электрически изолированных) разряда выполняют различные функции. Один из них (обычный разряд в полном катоде) служит для распыления материала, другой (тлеющий разряд) — для возбуждения атомов вещества.

В некоторых работах [7, 9, 10] показана возможность использования источников с непрерывным спектром. Интерес к указанным источникам вполне понятен, так как их применение исключает необходимость смены ламп, в особенности при одновременном определении нескольких элементов. Однако для выделения узких областей спектра в этом случае нужен спектральный прибор с большой разрешающей способностью, что усложняет и удорожает аппаратуру. Кроме того, сравнение результатов по пределам обнаружения с использованием источников с линейчатым и сплошным спектрами показывает преимущества источников с линейчатым спектром.

Одной из основных проблем атомно-абсорбционного анализа является создание наиболее эффективных и удобных средств превращения анализируемой пробы в атомный пар. Величина поглощения и, следовательно, чувствительность определений зависят от количества атомов, находящихся в основном невозбужденном состоянии. В подавляющем большинстве работ, выполненных у нас в стране и особенно за рубежом, для атомизации проб используются различные типы пламен, температура которых достаточна для получения атомного пара многих элементов (таблица 1).

В абсорбционном анализе наибольшее распространение получили щелевые (удлиненные) горелки с предварительным смешением горючих газов и газов-окислителей и распылители концентрического типа.

Следует отметить, что пламя как атомизирующее средство хотя и обладает высокой чувствительностью и воспроизводимостью определений, простотой в эксплуатации, все же имеет некоторые недостатки. Основные из них: низкая чувствительность при определении труднодиссоциирующих соединений и невозможность анализа твердых образцов.

В настоящее время для атомизации вещества применяются также непламенные методы, среди которых заслуживает внимания способ испарения на электроде небольшого количества вещества (1—10 мг) и испарения его в графитовой кювете в атмосфере инертного газа, предложенный Б. В. Львовым [5].

Кювета и электроды изготавливаются из графитовых стержней диаметром 6—8 мм (рис. 19). Длина кюветы — 40 мм, внутренний диаметр — 2—4 мм. Анализиру-

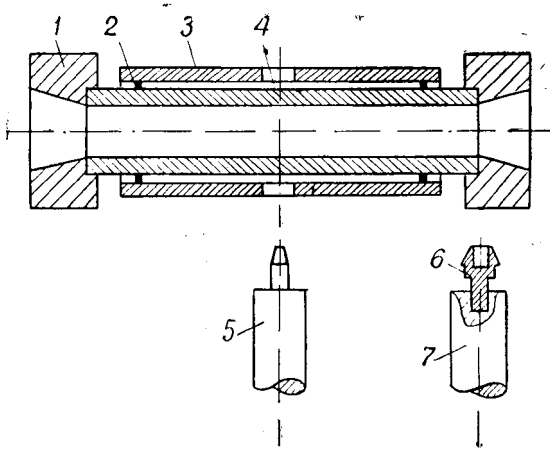


Рис. 19. Форма и размеры кюветы и электродов:
 1 — графитовый контакт; 2 — графитовая нитка; 3 — экран;
 4 — кювета; 5 — электрод для анализа растворов;
 6 — головка из пирографита; 7 — электрод для анализа порошков.

емые растворы наносят на торцы электродов в количестве 0,5—5 мкл с помощью специальной пипетки с микровинтом, а порошковые пробы помещают в каналы, высверливаемые в головках электродов. Нагрев кюветы и электродов с пробой осуществляется несложной системой электропитания.

Не останавливаясь на процедуре измерений и обработки результатов определений, ограничимся иллюстрацией аналитических возможностей абсорбционного метода с графитовой кюветой. В таблице 5 представлены чувствительности определений, соответствующие 1%-ному поглощению в кювете диаметром 2,5 мм при давлении аргона 2 ат, целого ряда элементов.

Высокая абсолютная чувствительность, возможность анализа микропроб сложного состава открывают широкие перспективы применения графитовой кюветы для решения многих задач, особенно в биологии, медицине, криминалистике и т. д.

Спектральный прибор в атомно-абсорбционной установке служит для отделения выбранной резонансной ли-

Абсолютная чувствительность определений элементов в графитовой кювете [5]

Линия, <i>н.м</i>	Т° С	Абсолютная чувствительность, <i>г</i>	Линия, <i>н.м</i>	Т° С	Абсолютная чувствительность, <i>г</i>
Ag 328,1	1800	1.10 ⁻¹³	Li 670,8	1900	3.10 ⁻¹²
Al 309,3	2100	1.10 ⁻¹²	Mg 285,2	1800	4.10 ⁻¹⁴
As 197,2	1750	8.10 ⁻¹²	Mn 279,5	2000	2.10 ⁻¹³
Be 234,9	2400	3.10 ⁻¹⁴	Mo 313,3	2500	3.10 ⁻¹²
Bi 306,8	1800	4.10 ⁻¹²	Ni 232,0	2200	9.10 ⁻¹²
Ca 422,7	2300	4.10 ⁻¹³	Pb 283,3	1900	2.10 ⁻¹²
Cd 228,8	1500	8.10 ⁻¹⁴	Rb 780,0	1900	1.10 ⁻¹²
Co 240,7	2200	2.10 ⁻¹²	Se 196,1	1600	9.10 ⁻¹²
Cr 357,9	2200	2.10 ⁻¹²	Si 251,6	2250	5.10 ^{-12*}
Cs 852,1	1900	4.10 ⁻¹³	Sn 286,3	2000	2.10 ⁻¹²
Cu 324,8	2000	6.10 ⁻¹³	Te 214,3	2000	1.10 ⁻¹²
Ge 265,2	2400	1.10 ⁻¹¹	Ti 365,3	2500	4.10 ⁻¹¹
Hg 253,7	1500	3.10 ⁻¹¹	Tl 276,8	1800	1.10 ⁻¹²
K 404,4	1800	4.10 ⁻¹¹	Zn 213,8	1500	3.10 ⁻¹⁴

нии от присутствующих в спектре соседних линий. При выборе спектрального прибора необходимо учитывать сложность спектра источника света и характер решаемой задачи. В большинстве современных атомно-абсорбционных приборов для выделения аналитических линий применяются монохроматоры (призменные или дифракционные).

Атомно-абсорбционные приборы со светофильтрами (фильтрофотометры) разработаны преимущественно для щелочных металлов и ртути [13—19]. Предпринимаются попытки создания приборов этого класса и для анализа других элементов.

Для регистрации и измерения величины поглощения в атомно-абсорбционном приборе служит приемно-регистрирующая система, в которую входят: приемник излучения (фотоумножитель или фотоэлемент), усилитель и регистрирующий прибор (микроамперметр или самописец).

Мы не будем останавливаться на применяемых в настоящее время различных схемах регистрации и требованиях, предъявляемых к ним, т. к. эти вопросы подробно описаны Б. В. Львовым [5], Н. П. Ивановым [6] и У. Славиним [4]. Здесь обратим внимание лишь на необходимость использования в атомно-абсорбционных спектрофотометрах модуляции излучения источника света.

В приемно-регистрирующую систему атомно-абсорбционного прибора попадает ослабленное в той или иной степени излучение источника света (полезный сигнал), а также излучение возбужденных в пламени атомов и собственное излучение пламени (постороннее излучение или фон). Постороннее излучение является помехой анализу, снижает его чувствительность и точность.

Для выделения полезного сигнала, свободного от фона, применяются различные методы модуляции. В настоящее время используются электрические, механические и оптические способы модуляции светового потока источника излучения [5, 6].

Резонансный усилитель приемно-регистрирующей системы настраивается на частоту модуляции источника света, благодаря чему регистрируется только излучение источника, поглощаемого пламенем.

Схемы применяемых в настоящее время пламенных атомно-абсорбционных спектро- и фильтрофотометров, основные их оптические и аналитические характеристики описаны в монографиях У. Славина [4], Б. В. Львова [5], а также в обзорных статьях Т. К. Айдарова с сотрудниками [20], М. А. Кабановой [21] и М. Э. Брицке [22].

Различные по классу приборы можно условно объединить в три основные группы. В СССР большое внимание уделяется разработкам простых фотометров, а за рубежом — созданию спектрофотометров по одно- и двухлучевой схеме. Более 20 фирм США, Англии, Японии и других стран выпускают сейчас около 60 типов пламенных спектрофотометров [21]. В последние годы выпущены приборы, позволяющие автоматизировать процесс измерений с выдачей данных на ЭВМ. Что же касается разработок многоканальных пламенных спектрофотометров (квантометров), то они не получили пока широкого распространения в практике спектрального анализа. Это, по-видимому, связано с тем, что их применение даже на крупных предприятиях экономически не выгодно. Многоэлементный анализ целесообразнее, на наш взгляд, проводить с помощью нескольких простых фотометров или одноканального спектрофотометра.

В нашей стране серийно выпускается атомно-абсорбционный спектрофотометр СФПА на базе монохроматора ДМР-4, разработаны двухканальный прибор ААС-2к [21, 23] и спектрофотометр «Сатурн». Все три прибора двухлучевые, чувствительность определения для большинства элементов лежит в пределах 0,01—0,5 мкг/мл.

Для решения задач в промышленно-санитарной химии предпочтительнее применение упрощенных приборов для контроля одного или нескольких элементов. Б. И. Верховским с сотрудниками [17] создан образец прибора (на светофильтрах) для определения меди и никеля в технологических растворах в цветной металлургии. Двухлучевой атомно-абсорбционный фильтрофотометр для определения нескольких элементов разработан Ю. С. Сукачем [15]. Более простой (бездисперсионный) фотометр для определения цинка и кадмия в сточных водах предложен Н. П. Ивановым и Б. М. Талалаевым [14]. Из зарубежных приборов этого типа заслуживает внимания фотометр Н-Р5690А фирмы Аналитикэл Инструментс (США) [24] для анализа 6 элементов (Mg, Mn, Zn и др.)

в растворах. Более подробное описание конструкций существующих простых приборов будет дано в гл. VII, а перспективы дальнейших разработок в заключении.

Процесс проведения атомно-абсорбционных измерений условно можно разбить на два этапа: подготовительный и собственно измерительный.

Перед началом измерений необходимо в каждом конкретном случае, в зависимости от условий и характера решаемой задачи, выбрать:

а) оптимальные значения параметров источника света (например, величину тока лампы с полым катодом);
б) тип пламени и условия введения проб и эталонов;
в) наиболее чувствительную резонансную линию;
г) оптимальные параметры спектрального прибора (ширину щели монохроматора и др.). Кроме того, подготовительный этап включает в себя отбор и приготовление эталонов и анализируемых проб.

Измерения в общем случае при использовании пламени в качестве атомизатора проводятся следующим образом:

1) присоединяют лампу с полым катодом к источнику питания и устанавливают оптимальное значение силы тока, обеспечивающее стабильную работу лампы;

2) подводят питание к приемно-регистрающей системе (фотоумножитель, усилитель и индикаторный прибор);

3) поджигают пламя при оптимально установленной скорости подачи горючего газа и окислителя;

4) в пламя вводят чистый растворитель (бидистиллированная вода) и устанавливают нуль прибора по шкале индикатора. Затем анализируют эталонные растворы, которые вводят в пламя в возрастающих концентрациях;

5) по результатам измерений концентраций эталонных растворов строят градуировочный график зависимости величины поглощения (оптической плотности) от концентрации;

6) наконец, в пламя вводят анализируемую пробу и по показаниям индикаторного прибора с помощью графика находят концентрацию определяемого элемента.

Следует отметить, что современные атомно-абсорбционные спектрофотометры дают возможность получить результаты измерений непосредственно в оптических плотностях или концентрациях.

§ 3. Основные характеристики метода

Наиболее важными характеристиками любого метода, как это отмечалось в § 4 гл. I, является чувствительность и точность, а также его избирательность, отсутствие влияния помех на результаты количественных определений.

Критерии оценки чувствительности и пределы обнаружения, применяемые в эмиссионном спектральном анализе, в основном могут быть распространены и в случае атомно-абсорбционных измерений.

Однако здесь требуется внести некоторые уточнения и привести соображения, развитые в [5].

Чувствительность и точность. Чувствительность измерений, которую может обеспечить атомно-абсорбционный спектрофотометр, зависит от многих факторов. Одни из них имеют физический характер, другие связаны с параметрами прибора. Основное ограничение чувствительности связано с вероятностью перехода, которое обуславливается излучением данной аналитической линии. Большое значение также играет эффективность распыления пробы, термического разложения молекул вещества и превращение его в атомное состояние. Небольшая часть атомного пара не может быть использована для абсорбции ввиду возбуждения и ионизации атомов. Температура при атомизации вещества влияет на число атомов в единице объема пламени, на степень диссоциации молекул и на долю атомов, потерянных за счет возбуждения и ионизации. Кроме этого, если прибор неполностью отделяет аналитическую линию от других линий, излучаемых просвечивающим источником, то чувствительность снижается и зависимость оптической плотности от концентрации становится нелинейной.

Ширина линий излучения должна быть уже, чем абсорбционная линия в пламени, для того, чтобы можно было проводить измерения в максимуме абсорбции. Если при измерениях используются большие разрядные токи, особенно для легколетучих металлов, то уширение линий, вызванное самопоглощением, может также снизить чувствительность определений.

При атомно-абсорбционных измерениях, так же как и в эмиссионных, наибольшее распространение получили понятия относительного и абсолютного предела обнару-

жения (определения) и чувствительности анализа. Данные о чувствительности анализа и относительного предела обнаружения для большой группы элементов, полученных при использовании пламенного спектрофотометра модель 303 фирмы Перкин — Эльмер [4], приведены в табл. 6.

При оценке предельной чувствительности (предела обнаружения) в современной измерительной технике в

Таблица 6

Аналитическая чувствительность и пределы обнаружения элементов

Элемент	Длина волны, <i>нм</i>	Ширина щели, <i>нм</i>	Относит. предел обнаружения, <i>мкг/мл</i>	Чувствительность, <i>мкг/мл</i>
Ag	328,1	0,7	0,005	0,08
Al	309,3	0,2	0,1	1,1
As	193,7	0,7	0,2	1
Be	234,9	2,0	0,002	0,03
Bi	223,1	0,7	0,05	0,7
Ca	422,7	2,0	0,002	0,03
Cd	228,8	0,7	0,005	0,03
Co	240,7	2,0	0,005	0,10
Cr	357,9	2,0	0,005	0,15
Cs	852,1	4,0	0,05	0,5
Cu	324,7	0,7	0,005	0,1
Fe	248,3	0,2	0,005	0,15
Hg	253,7	2,0	0,5	15
In	303,9	0,7	0,05	0,9
K	766,5	1,3	0,005	0,1
Li	670,8	4,0	0,005	0,07
Mg	285,2	2,0	0,0005	0,008
Mn	279,5	0,7	0,003	0,08
Mo	313,3	0,2	0,1	1
Na	589,0	0,4	0,005	0,04
Ni	232,0	0,2	0,005	0,1
Pb	283,3	2,0	0,01	0,5
Rb	780,0	4,0	0,005	0,2
Se	196,0	2,0	0,5	2
Si	251,6	0,2	0,1	1,2
Sn	224,6	0,7	0,06	1,2
Te	214,3	0,7	0,3	2
Ti	364,3	0,2	0,2	1,4
Tl	276,8	2,0	0,2	0,8
V	318,4	0,7	0,04	1,3
W	400,9	0,7	3	35
Zn	213,8	2,0	0,002	0,04

качестве предельно малой величины измеряемого сигнала выбирается такой сигнал, величина которого в два или три раза превышает квадратичную ошибку измерений σ . В соответствии с представлениями статистики при нормальном распределении случайных ошибок вероятность появления флуктуаций сигнала больших 2σ составляет 0,0455. Это означает, что лишь в 5 случаях из 100 сигналы больше 2σ могут быть отнесены за счет ошибок измерений, в остальных 95 случаях появление сигналов больших 2σ связаны с внешними причинами, которые вызывают изменение сигнала, допустим, в нашем случае присутствием в пробе определяемого элемента. Таким образом, при выборе в качестве критерия предела обнаружения аналитического сигнала, равного удвоенной квадратичной ошибке измерения, достоверность присутствия в пробе анализируемого элемента составляет 95,5%. Если выбрать в качестве критерия 3σ , достоверность обнаружения увеличивается до 99,7%. В известной степени выбор критерия является произвольным и может меняться в зависимости от решаемой задачи, в пределах от 2σ до 3σ .

При абсорбционных измерениях величина изменения сигнала выражается в единицах оптической плотности, которая пропорциональна концентрации или количеству определяемого элемента.

В связи с этим в качестве предельной оптической плотности целесообразно принять величину D_{\min} , равную удвоенной ошибке измерения предельно малых оптических плотностей, т. е. $D_{\min} = 2\Delta D$. Из расчетов, приведенных в работе Львова Б. В. [5], $D_{\min} = 1,74 \frac{\Delta I_0}{I_0}$.

Если квадратичная ошибка измерения интенсивности сигнала равна, например, 1%, то $D_{\min} \cong 0,02$. При $\Delta I_0/I_0 = 0,25\%$ $D_{\min} = 0,0043$, что соответствует поглощению 1% сигнала.

Для сравнения чувствительностей определения, полученных различными исследователями, оказывается удобным приводить все чувствительности к одной предельной величине D_{\min} . В качестве такой величины произвольно выбрана величина абсорбции, соответствующая поглощению 1% сигнала или оптической плотности $D = 0,0043$.

Этой величине соответствует средняя квадратичная ошибка измерения интенсивности, равная 0,25%.

При рассмотрении экспериментальных данных чувствительности определений ряда элементов [4], соответствующих поглощению 1% сигнала, оказывается, что почти для всех элементов эта чувствительность ниже на один порядок, чем относительный предел обнаружения (см. таблицу 6). Если же сравнивать эти результаты с эмиссионным методом, то чувствительность определения элементов, аналитические линии которых лежат в видимой области, превосходят чувствительность абсорбционного метода. К числу этих элементов относятся все щелочно-земельные (кроме магния) элементы, элементы третьей группы (кроме таллия) и др. Эффективность эмиссионного метода анализа должна быть наиболее высокой именно в видимой области спектра, где энергия возбуждения аналитических линий мала. Эффективность методов в смысле достижения максимальной чувствительности больше может зависеть не от метода, а используемой области спектра. Например, те же щелочные металлы с высокой чувствительностью могут быть определены атомно-абсорбционным методом по линиям, находящимся в видимой области спектра [29—31].

В заключение рассуждений о критериях оценки чувствительности следует отметить, что теоретические расчеты пределов обнаружения в атомной абсорбции были выполнены Вайнфорднером и Викерсом [25] и Б. Л. Львовым [5]. Число факторов, которые учитывались авторами при вычислениях, свидетельствует о сложности проблемы. Применение результатов этих расчетов в аналитической практике затруднительно. Однако влияние на чувствительность анализа того или иного параметра можно оценить при условии, если остальные величины постоянны.

В случае испарения пробы в графитовой кювете выражение для абсолютного предела обнаружения имеет вид [5]:

$$C = 1,30 \cdot 10^{-11} \frac{D \Delta \nu_D A \cdot S}{f},$$

где D — оптическая плотность, $\Delta \nu_D$ — полуширина линии поглощения, S — площадь сечения кюветы, A , f — некоторые атомные постоянные.

Сравнение результатов теоретической оценки с экспериментальными измерениями в случае определения кадмия [5] в графитовой кювете показывает их хорошую сходимость. Расчеты при условии, что $D=0,0043$ (оптическая плотность, соответствующая поглощению 1%-го сигнала), дают величину $2,5 \cdot 10^{-14}$ г. Экспериментально измеренная величина равна $6,25 \cdot 10^{-14}$ г.

Точность и правильность анализов. Если придерживаться классификации ошибок, предложенной Налимовым В. В. [33], под правильностью анализов понимается — отклонение среднего результата определений от истинного содержания элемента в пробе, а под точностью — рассеяние результатов относительно их среднего значения (воспроизводимость определений).

Ошибка воспроизводимости в атомной абсорбции появляется за счет ошибки при получении поглощающего слоя и измерении абсорбции на приборе. Источники ошибок при спектрофотометрических измерениях могут быть уменьшены до дробовых шумов приемника, если они имеют статистическое происхождение. Случайная ошибка, связанная с получением поглощающего слоя, при атомно-абсорбционных измерениях складывается, в основном (если взять случай работы с графитовой кюветой по Львову Б. В.), из ошибок дозирования пробы, флуктуаций испарения пробы и погрешности измерения оптической плотности на спектрофотометре. Возможные источники систематических ошибок складываются из ошибок, связанных с изменениями режима излучения источника света, градуировки регистрирующего прибора в оптических плотностях, концентрации эталонных образцов в процессе хранения и т. д. Кроме этого, значительная ошибка может возникнуть за счет рассеяния пучка света «туманом» конденсирующихся паров и копотью и диафрагмированием света электродом при введении его в кювету.

Точность абсорбционных измерений в графитовой кювете по сравнению с пламенем несколько ниже и составляет 2—8%. В отдельных случаях средняя квадратичная ошибка может быть уменьшена до 2% [5].

В заключение следует отметить, что достоинством атомно-абсорбционной пламенной спектрофотометрии является высокая воспроизводимость результатов измерений. В большинстве случаев она составляет порядка

1%. Мальмштадт и Чемберс, например, при определении натрия и калия в области концентраций $n \cdot 10^{-4}\%$ получили коэффициент вариации, равный 0,1—0,3%.

Помехи и влияния. Для характеристики причин отклонений результатов анализа от их истинного значения существует два термина: помехи и влияния. Помехи (в широком смысле) вызываются любым аномальным явлением, которое создает увеличение экспериментальной ошибки. Влияние — это частное аномальное явление, имеющее место в результате наличия в анализируемом растворе неорганических или органических веществ или ионных групп, которые вызывают изменение интенсивности излучения или поглощения определяемого элемента.

Основные факторы, вызывающие погрешности как в спектрографии, так и в пламенной спектрофотометрии, можно разделить на 3 группы [34]:

- 1) связанные с применяемым прибором;
- 2) связанные с условиями работы на приборе;
- 3) связанные с объектом исследования.

Не останавливаясь подробно на всех этих факторах, отметим главные моменты, которые могут иметь значение в атомно-абсорбционном анализе при решении аналитических задач в области промсанитарии. Помехи, связанные с применяемым прибором и условиями работы чаще всего легко устранимы, поэтому мы их рассматривать не будем. Основное внимание обратим на то, как влияют посторонние элементы на результаты атомно-абсорбционных измерений. Это влияние главным образом проявляется в процессе атомизации пробы: распылении раствора, испарении аэрозоля и ионизации атомов в пламени.

Присутствие посторонних веществ в анализируемом растворе сказывается на изменении удельного веса, вязкости и поверхностного натяжения раствора. В результате изменения вязкости (увеличения) происходит уменьшение скорости потока жидкости через капилляр распылителя, что вызывает уменьшение количества раствора, поступающего в пламя. Влиянием состава на процесс распыления в результате изменения поверхностного натяжения можно практически пренебречь, так как, например, присутствие в растворе до 5% неорганических веществ изменяет поверхностное натяжение не более 1—2% [5].

Очень важно также знать, как влияют посторонние элементы на испарение аэрозоля в пламени, а также теоретическая оценка продолжительности испарения капель раствора и сравнение ее с временем пребывания капель в пламени. Из элементарных расчетов, проведенных Львовым Б. В. [5], следуют весьма важные выводы для понимания процесса испарения. Оказывается, что испарение капель в пламени происходит при температурах значительно ниже температур кипения соответствующих расплавов. Нагревание капель до температуры пламени происходит только для труднолетучих веществ.

Далее была проведена оценка продолжительности испарения капель, первая оказалась пропорциональной ее поверхности и обратно пропорциональной упругости паров вещества над поверхностью капли. Для случая испарения капель Al_2O_3 в воздушно-ацетиленовом восстановительном пламени была получена продолжительность испарения $\sim 0,4$ сек, при этом время пребывания капель не более $3 \cdot 10^{-4}$ сек. Таким образом, продолжительность испарения Al_2O_3 из растворов, содержащих 0,01% алюминия, на три порядка больше времени пребывания капель внутри аналитической зоны. Этот пример объясняет неудачные попытки атомно-абсорбционного определения алюминия в ацетилено-воздушном пламени.

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что влияние посторонних труднолетучих веществ на процесс испарения определяемого элемента в пламени выражается в уменьшении поступления этого элемента в пламя из аэрозоля в результате изменения типа соединения или основы, в которой распределен определяемый элемент, а также в результате увеличения размеров частичек аэрозоля (в присутствии избытка основного вещества). Время пребывания частичек аэрозоля в исследуемой зоне пламени мало, поэтому процесс испарения определяемых элементов зависит от степени испарения основного вещества. Таким образом, можно говорить о том, что влияние состава пробы на результаты анализа в случае использования кюветы Львова Б. В. почти не сказывается, т. к. условия испарения проб в этом случае отличаются от условий испарения аэрозоля в пламени. Здесь прежде всего продолжительность испарения в 10^3 раз больше, чем в участке пламени, использованном для измерений. Кроме этого, испарение вещества в кю-

вете происходит в интенсивной восстановительной среде. Таким образом, при испарении проб в кювете, присутствие посторонних труднолетучих соединений если не всегда, то во многих случаях не должно сказываться на скорости испарения определяемых элементов, а следовательно, и на результатах анализов.

Влияние же частичной ионизации атомов должно проявляться одинаковым образом как в случае пламени, так и кюветы, в обоих случаях поглощающие слои получают при одинаково высоких температурах и в условиях термодинамического равновесия.

В заключение следует добавить, что способы подавления помех в пламени описаны в многочисленных публикациях методического характера, например, в [26, 27]. Здесь нет необходимости подробно останавливаться на вопросах, связанных с механизмом влияния помех и способами их устранения. Наша задача — указать на существование их и на необходимость их учета.

Глава III

АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

§ 1. Основы метода

Атомно-флуоресцентная спектрофотометрия — сравнительно новый метод спектрального анализа. Она объединяет принципы атомной абсорбции и эмиссии. В этом методе атомы анализируемой пробы, возбужденные при поглощении света, возвращаясь на нижние энергетические уровни, сами испускают свет (флуоресцируют). Интенсивность спектра флуоресценции является мерой концентрации определяемого элемента.

Явление атомной флуоресценции было подробно изучено еще в начале нашего столетия в работах Вуда [1], Митчела и Земанского [2] и др. [3, 4]. Однако только в 60-х годах Вайнфорднером и сотрудниками [5—7] впервые была показана возможность применения его для аналитических целей.

Различают пять видов атомной флуоресценции [8], механизм действия которых схематически показан на рис. 20. Основные из них: резонансная флуоресценция (а) — излучение той же длины волны, что поглощенная атомом; прямолинейная (б) — излучение с длиной волны, меньшей длины волны возбуждающего света; ступенчатая (в) — излучение, происходящее в результате двух переходов (безызлучательного и с излучением) возбужденного атома.

Для проведения аналитических исследований, вообще говоря, применим каждый из этих видов флуоресценции. Однако на практике наиболее широкое распространение находит резонансная флуоресценция. Рассмотрим основные количественные соотношения между физическими величинами, характеризующих этот вид флуоресценции,

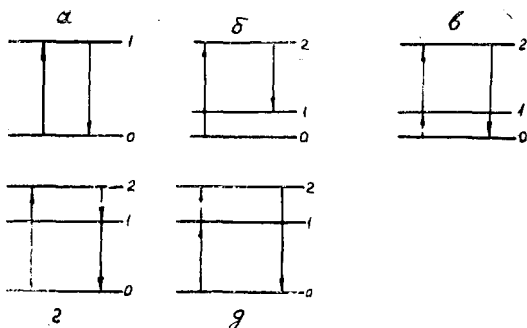


Рис. 20. Типы атомной флуоресценции: а — резонансная, б — обычная прямолинейная; в — термическая прямолинейная; г — обычная ступенчатая; д — термическая ступенчатая.

Энергии флуоресцентного P_{ϕ} и поглощенного $P_{\text{абс}}$ излучений находятся в следующей пропорциональной зависимости:

$$P_{\phi} = \varphi P_{\text{абс}}, \quad (3.1)$$

где φ — квантовая эффективность флуоресценции, учитывающая расход поглощенной энергии на другие процессы.

Энергия, поглощаемая в единицу времени отдельной спектральной линией, выражается формулой:

$$P_{\text{абс}} = P_0 (1 - e^{-\kappa_0 l}) \Delta\nu. \quad (3.2)$$

Здесь: P_0 — энергия падающего излучения, κ_0 — коэффициент поглощения в центре линии, l — длина поглощающего слоя, $\Delta\nu$ — некоторый интервал частот.

Подставляя в формулу (3.1) значение $P_{\text{абс}}$, получаем:

$$P_{\phi} = \varphi P_0 \Delta\nu (1 - e^{-\kappa_0 l}) e^{-\kappa_0 l/2} \cos h(\kappa_0 l/2). \quad (3.3)$$

Величина $e^{-\kappa_0 l/2} \cos h(\kappa_0 l/2)$ характеризует самопоглощение флуоресцентного излучения.

Уравнение (3.3) для интенсивности флуоресценции запишется:

$$I_{\phi} = \frac{\varphi P_0 \Delta\nu}{4\pi A_{\phi}} (1 - e^{-\kappa_0 l}) e^{-\kappa_0 l/2} \cos h(\kappa_0 l/2), \quad (3.4)$$

где A_{ϕ} — некоторая постоянная.

Поскольку $\kappa_0 \sim N_0$ — заселенности нормального уровня, из уравнения (3.4) следует, что при малых концентрациях и постоянной мощности падающего излучения зависимость интенсивности резонансной флуоресценции I_Φ от концентрации атомов N_0 линейна.

Искривление графика при больших концентрациях может быть по двум причинам:

1) с ростом N_0 величина $(1 - e^{-\kappa_0 l}) \rightarrow 1$, а $e^{-\kappa_0 l/2} \rightarrow 0$, вследствие чего кривая зависимости I_Φ от N_0 проходит через максимум и спадает;

2) квантовая эффективность флуоресценции φ с ростом N_0 уменьшается из-за самопоглощения и рассеивания.

При малых концентрациях в отсутствие самопоглощения уравнение (3.4) упрощается и приводится к виду:

$$I_\Phi = \varphi P_0 \Delta \nu \frac{\kappa_0 l}{4\pi A_\Phi} \quad (3.5)$$

или

$$I_\Phi = C P_0 N_0, \quad (3.6)$$

где C — некоторая постоянная.

Из формулы (3.6) видно, что увеличение интенсивности флуоресценции может быть достигнуто повышением мощности падающего излучения.

§ 2. Схема экспериментальной установки

Установка для атомно-флуоресцентного анализа включает те же блоки, что и установка для атомно-абсорбционного анализа. На рис. 21 приведена ее схема в случае использования пламени для атомизации вещества.

Свет от интенсивного источника резонансного излучения определяемого элемента 1 направляется на пламя 4, в которое распыляется анализируемый раствор. Флуоресцентное излучение фокусируется на входную щель монохроматора 6 в направлении, перпендикулярном возбуждающему свету. Для исключения излучения той же длины волны, вызванного термическим возбуждением атомов в пламени, свет источника модулируется. Приемно-регистрающая система настраивается на частоту модуляции.

В атомно-флуоресцентной спектроскопии, как уже говорилось, первостепенное значение имеют энергетические параметры источника света, т. к. при прочих равных условиях интенсивность флуоресценции и, следовательно, чувствительность определений тем выше, чем больше его мощность. Точность измерений в значительной степени определяется стабильностью излучения выбранных аналитических линий, излучаемых источником. В связи с этим источник света, применяемый в атомной флуоресценции, должен давать яркие, свободные от самообращения резонансные линии, иметь минимальный дрейф и флуктуационный шум. Этим требованиям удовлетворяют некоторые источники, излучающие линейчатый и сплошной спектры.

В ряде работ [5, 6, 9—11] в качестве источника использовались дуговые лампы в парах металла. Однако, вследствие наличия самопоглощения резонансных линий, эти лампы применимы только для ограниченного круга элементов.

Запаянные лампы и разборные трубки с полым катодом, широко распространенные в практике атомно-абсорбционного анализа, для атомной флуоресценции мало пригодны в связи с недостаточной яркостью излучаемых резонансных линий. Разработанные в последнее время высокоинтенсивные лампы с полым катодом [12] и более совершенные конструкции разборных трубок с охлаждаемым полым катодом [13—15] дают удовлетворительные результаты для большого числа элементов [20, 30]. Вместе с тем применение этих источников света связано с некоторыми трудностями. Для высокоинтенсивных ламп, например, необходимы два независимых мощных источника питания, что усложняет и удорожает аппаратуру, а использование разборных трубок с полым катодом кроме того требует определенных навыков работы с вакуумной техникой.

Наиболее перспективными источниками являются безэлектродные разрядные трубки с микроволновым воз-

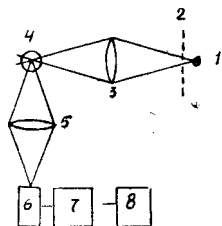


Рис. 21. Принципиальная схема атомно-флуоресцентной установки с пламенем: 1 — источник света; 2 — модулятор; 3, 5 — линзы; 4 — пламя; 6 — монохроматор; 7 — фотодетектор; 8 — измерительный прибор.

буждением. Дагналл и др. [16, 17] описали технику изготовления таких трубок для большой группы элементов. Как показывают экспериментальные исследования авторов, источник этого типа дает яркий спектр излучения. Резонансные линии в разрядных трубках испытывают значительное уширение от самопоглощения, если только трубки не работают при небольших токах.

В нашей стране для атомно-флуоресцентного анализа чаще всего используются высокочастотные шариковые лампы типа ВСБ [18], излучающие узкие несофокусированные резонансные линии достаточной интенсивности.

Для увеличения мощности излучения, направляемого на пламя, и эффективного отбора резонансного излучения в некоторых работах зарубежных авторов [8, 24] предлагаются специальные осветительные системы. Так, например, применение сферического зеркала 4 в схеме (б) на рис. 22 увеличивает интенсивность флуоресценции на 100% благодаря тому, что свет от источника дважды проходит через пламя. Это, по существу, равносильно увеличению мощности источника в два раза. Второе зеркало повышает интенсивность флуоресценции примерно на 60—70%, т. к. с его помощью на щель монохроматора попадает флуоресцентное излучение, направленное в противоположную сторону. Однако при этом возрастают и флуктуационные помехи, вызываемые излучением пламени.

Атомизация анализируемых элементов в атомно-флуоресцентной спектрофотометрии достигается теми же средствами, что и в атомно-абсорбционном анализе. Пламя в этом методе также является наиболее распространенным способом атомизации вещества. В некоторых работах зарубежных исследователей [9, 19, 20] описано применение кислородно-водородного пламени, имеющего сравнительно низкий фон излучения. Гудфеллоу [10] для определения цинка, кадмия, меди и др. элементов воспользовался воздушно-ацетиленовым пламенем. Возможности воздушно-водородного пламени как средства атомизации в атомной флуоресценции рассмотрены Дональдом с сотрудниками [21]. Известны также работы, в которых были применены воздушно-пропановое [3, 22], кислородно-пропановое [23] и др. пламена [5, 7, 24]. Среди них заслуживают внимание исследования Зухра и Матушка [24] с разделенным пламенем закись азота-ацетилен.

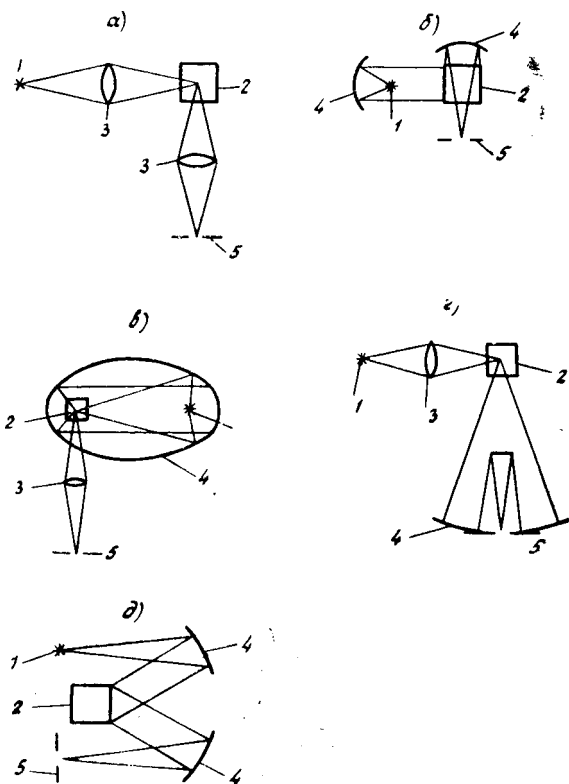


Рис. 22. Осветительные системы, применяемые в атомной флуоресценции:
 1 — источник; 2 — пламя; 3 — конденсорная линза; 4 — зеркало; 5 — входная щель монохроматора.

Отличительной особенностью этого пламени является то, что с целью исключения различного рода помех, вызываемых рассеянием света, образованием окислов и др., в горелке предусмотрена «рубашка» инертного газа.

В последнее время в методах атомной флуоресценции наряду с пламенем применяют и другие источники для атомизации вещества. Так, примеси кадмия и марганца в угольном порошке Ю. И. Беляев и др. [25, 26] определяли, создавая атомный пар путем импульсного испарения их из графитового электрода, нагреваемого дугой по-

стоянного тока. Блок-схема установки приведена на рис. 23.

Свет от источника (безэлектродная высокочастотная лампа) 1 направляется на облако паров пробы, образующееся над рюмочным электродом 3. Боковая поверхность электрода с плотно утрамбованной пробой разогревается дуговым разрядом. Через отверстие в экране 4 проходит флуоресцентное излучение, которое линзой 5 фокусируется на входную щель монохроматора 6. Сигнал с фотоумножителя 7 поступает через катодный повторитель 8 на узкополосный усилитель 9. После детектирования (10) и усиления (11) измеряемый сигнал регистрируется самописцем 12. Для управления частотой модуляции источника служит звуковой генератор 13, опорное напряжение с которого подается и на синхронный детектор 10.

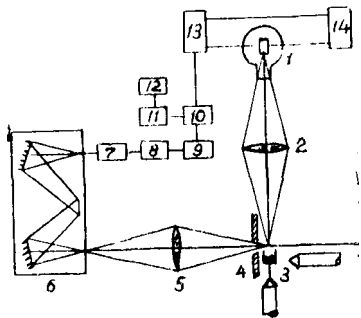


Рис. 23. Схема атомно-флуоресцентной установки с дуговым испарителем.

Массман [27] для определения цинка, кадмия, серебра и др. элементов в сухих остатках растворов применил графитовую кювету. Использование ламп высокой интенсивности, как утверждает автор, позволяет повысить чувствительность измерений на порядок по сравнению с методами абсорбции.

И. Д. Гузеев и В. В. Недлер [28] в качестве атомизатора использовали электротермический нагрев (при силах тока 200—400 а от низковольтного трансформатора) пробы, помещенной в цилиндрический графитовый тигелек (внутренним диаметром и глубиной 4 мм), который зажимался между охлаждаемыми графитовыми пластинами испарителя. В таблице 7 приведены данные эмиссионного (I) и атомно-флуоресцентного (II) определения меди в порошкообразных пробах карбида кремния. Из нее видна удовлетворительная сходимость результатов, полученных этими методами при концентрациях порядка $10^{-4}\%$. Кроме того, легко заметить, что чувствительность атомно-флуоресцентного метода выше эмиссионного.

Результаты определения меди в карбиде кремния эмиссионным (I) и атомно-флуоресцентным (II) методами, % вес

I	II	I	II
Следы	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Следы	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3-9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$		

Для определения свинца в биологических материалах Амос с сотрудниками [29] также воспользовались электро-термическим атомизатором — угольный стержень диаметром 5 длиной 20 мм с кратером в центре, помещенный в камеру, заполненную инертным газом. Стержень нагревался до температур порядка 2500°C от источника питания при силе тока 150а. Аналогичный атомизатор был применен в работах Веста и Вильямса [30] и Ю. И. Беляева и др. [31—33].

Братцел с сотрудниками [34, 35] для повышения чувствительности атомно-флуоресцентного определения некоторых элементов предложили в качестве атомизатора использовать нагреваемую платиновую петлю. Ю. И. Коровиным и В. А. Кучумовым [36] показана возможность применения разряда в полом катоде для атомизации труднораспыляемых металлов (ванадий, молибден и др.).

В заключение более подробно опишем устройство и принцип работы бездисперсионного варианта атомно-флуоресцентной установки с пламенем и электротермическим нагревом, разработанных одним из авторов (Т. К. Айдаровым) этой книги.

Модулированное резонансное излучение высокочастотной шариковой лампы направляется осветительным конденсором (фокусным расстоянием 40 и световым диаметром 50 мм) в пламя, содержащее атомы определяемого элемента. Флуоресцентное излучение, испускае-

мое под углом в 90° к возбуждаемому излучению, собирается на катоде фотоумножителя. Усиленный сигнал после синхродетектора регистрируется измерительным прибором или самописцем.

Источник резонансного излучения. В качестве источника резонансного излучения применялись одноэлементные высокочастотные безэлектродные шариковые лампы типа ВСБ-2, представляющие собой кварцевый сферический баллон диаметром 20 мм, заполненный небольшим количеством соответствующего металла или иодида металла и аргоном при давлении 1—3 тор.

Возбуждение излучения шариковых ламп осуществлялось с помощью высокочастотного генератора ППБЛ-3Г (частотой 110 мГц) с источником питания ППБЛ-3В. Рабочий ток ламп устанавливался в диапазоне 0—500 ма. Электрическая модуляция излучения ламп осуществлялась подключением к специальным гнездам в ППБЛ-3В напряжения от звукового генератора ЗГ-10. Напряжение модуляции устанавливалось равным 130 в.

Атомизатор. Блок атомизации исследуемых элементов состоит из горелки с предварительным смешением газов для образования пропан-воздушного пламени и газораспределительной системы. Цилиндрическая головка горелки имеет два ряда отверстий (по пять в каждом диаметром 3 мм).

Горючий газ (пропан) с помощью дюритовых шлангов подавался в горелку от пятилитрового баллона через ротаметр РС-3А. Воздух от магистрали подводился к горелке через блок фильтра со стабилизатором давления типа МН-2733-61, предназначенный для очистки воздуха и поддержания его давления на выходе в пределах 0—3 атм. Величина необходимого для работы давления устанавливалась регулировочным винтом и контролировалась с помощью манометра.

Приемно-регистрирующая система. Приемно-регистрирующая система (ПРС) состоит из фотоумножителя, высоковольтного стабилизированного источника тока с синхродетектором СД-1, электронного самописца ЭПП-09.

В схеме использовался солнечно-слепой фотоумножитель ФЭУ-57 (с областью спектральной чувствительности 170—350 нм) для определения кадмия (228,8 нм), цинка (213,9 нм), меди (324,7 нм) и серебра (328,1 нм). Питание его осуществлялось от высоковольтного источника

ВС-22, позволяющего получать стабилизированное напряжение в пределах 600—3000 в с коэффициентом пульсации 0,01%.

Селективный микровольтметр В6-4 в комплекте с синхродетектором СД-1 служит для усиления по переменному току и детектирования сигнала. Измерения проводятся в режиме узкой полосы пропускания. Ширина полосы пропускания микровольтметра В6-4 в этом режиме составляет 8—10% от частоты настройки.

Синхродетектор СД-1 выделяет сигнал, совпадающий по фазе с полезным. Опорный модулированный сигнал подается на синхродетектор с выходных клемм звукового генератора ЗГ-10 через делитель напряжения.

Запись флуоресцентных сигналов производится электронным самописцем ЭПП-09 (постоянная времени 2—4 сек), подключенном к выходу синхродетектора. Величину сигнала можно наблюдать также по отклонению стрелки синхродетектора.

Техника измерений. Перед проведением измерений производится юстировка установки, заключающаяся в нахождении наиболее оптимального варианта взаимного расположения ее элементов, которая обеспечивала бы максимальный сигнал флуоресценции. Основные операции по юстировке сводятся к следующему: шариковая лампа и конденсор устанавливались на одинаковой высоте для совмещения их оптических осей. Горелка располагается на двойном фокусном расстоянии (80 мм) от конденсора. Далее перемещением генератора ППБЛ-3Г добиваются резкого изображения излучения шариковой лампы под центром горелки. Фотоумножитель располагается под прямым углом к возбуждающему излучению, причем его приемное окно устанавливается на одинаковой высоте с шариковой лампой и конденсором. Расстояние от фотокатода до центра головки горелки составляет 60—70 мм. Головка горелки размещается на 50—55 мм ниже оптической оси. Для измерений используется средняя по высоте часть пламени, общая высота которого зависит от соотношения расхода горючего газа и воздуха и поддерживается постоянной (90 мм).

Вслед за юстировкой установки измерение флуоресцентных сигналов производится следующим образом: включается питание микровольтметра, синхродетектора и звукового генератора. Для нормальной работы микро-

вольтметр должен прогреваться в течение 1 часа, а синхродетектор и звуковой генератор — 30 мин. Затем включается питание источника света. В течение 10 мин. шариковая лампа входит в режим, после чего подается напряжение питания на ФЭУ, которое подбирается экспериментально по максимальному флуоресцентному сигналу для одной из концентраций (например, для 0,1 *мкг/мл*) анализируемого элемента при прочих неизменных условиях эксперимента. После прогрева источника и приемно-регистрирующей системы производится настройка микровольтметра на частоту модуляции излучения шариковой лампы и синхродетектора по фазе модулированного сигнала. Для этого на центр головки горелки устанавливался специальный стерженек диаметром 3 и длиной 100 *мм*. Модулированный свет шариковой лампы, отражаясь от стерженька, попадает на ФЭУ. При этом стрелка микровольтметра отклоняется на величину, пропорциональную интенсивности излучения лампы. Вращением ручки микровольтметра «Установка частоты» добиваются максимального отклонения его стрелки. Далее производится калибровка усилителя, согласно инструкции по эксплуатации.

Вращением ручки «Фаза» синхродетектора добиваются максимального отклонения его стрелки — этим и заканчивается настройка ПРС. Далее зажигается пламя. Для этого вначале подается воздух (оптимальное давление его при зажигании 0,4—0,5 *ат*), а затем и пропан. Увеличивая давление воздуха, добиваются ровного голубоватого свечения пламени. Пламя высотой 90 *мм* образуется при давлении воздуха 2,6—2,7 *ат* и расхода пропана около 0,5 *л/мин*. Расход анализируемого раствора при этом составляет 12,6 *мл/мин*.

Перед началом измерений устанавливается нуль самописца в отсутствии опорного и полезного сигналов.

Возможности атомно-флуоресцентного метода исследовались при определении кадмия, цинка, меди и серебра в растворах.

Первоначально в пламя вводится бидистиллированная вода, а затем исследуемый раствор. Полученные при этом отсчеты соответствуют: первый — величине рассеянного и фонового излучения, второй — величине рассеянного, фонового и флуоресцентного излучений. За величину интенсивности флуоресцентного излучения принима-

ется разность отсчетов при введении анализируемого раствора и бидистиллированной воды.

Для построения градуировочных графиков вначале в пламя вводится бидистиллированная вода, затем предельно-обнаружимая концентрация и далее — все возрастающие концентрации анализируемого элемента.

Градуировочные графики строятся в координатах $I_{\text{ф}} — C$, где $I_{\text{ф}}$ — интенсивность флуоресцентного сигнала раствора данной концентрации, выраженная в условных единицах, C — концентрация анализируемого элемента в растворе в мкг/мл .

Сравнительно слабые флуоресцентные сигналы записываются обычно на шкале 10 мв микровольтметра В6-4, а при определении возрастающих концентраций запись соответствующих сигналов производится на менее чувствительных шкалах. Сигнал, получаемый при введении в пламя предельной обнаружимой концентрации для каждого элемента, принимается за единицу.

На рис. 24 представлены градуировочные графики зависимости интенсивности атомной флуоресценции от концентрации кадмия, цинка, меди и серебра в растворах, а на рис. 25 изображены регистрограммы атомной флуоресценции этих элементов при использовании пламени в качестве атомизатора.

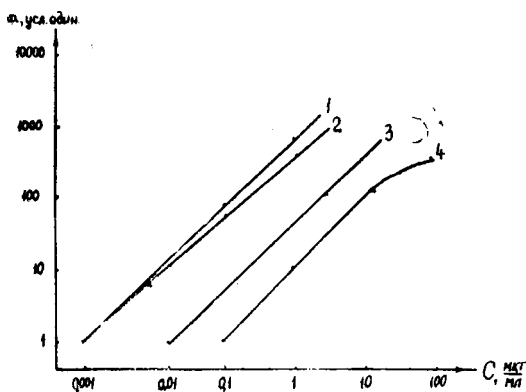


Рис. 24. Градуировочные графики для определения:
1 — кадмия; 2 — цинка; 3 — меди; 4 — серебра в растворах.

Блок-схема атомно-флуоресцентной установки с использованием электротермического нагрева для атомизации порошковых проб, по существу, ничем не отличается от тех, которые применены в исследованиях с пламенем в качестве атомизатора.

Модулированное излучение шариковой лампы конденсорной линзой с фокусным расстоянием 75 и диаметром 40 мм фокусируется на образующиеся над отверстием угольного тигелька пары пробы. Флуоресцентное излучение линзой направляется на входную щель монохроматора ЗМР-3. Фотоумножитель ФЭУ-39, источник питания БИ-14, усилитель У2-6 с синхродетектором КЗ-2 и самописец ЭПП-09 образуют приемно-регистрирующую систему.

Электротермический атомизатор. Как уже отмечалось, для атомизации вещества наряду с пламенем применяется термический нагрев ячейки (кювета, тигель и т. п.) с анализируемой пробой. В этом случае, например, угольный тигель с пробой зажимается между графитовыми

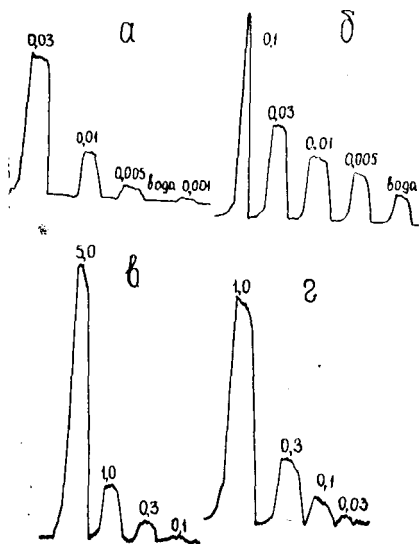


Рис. 25. Регистрограммы атомной флуоресценции:
а — кадмия; б — цинка; в — меди; г — селенбра.

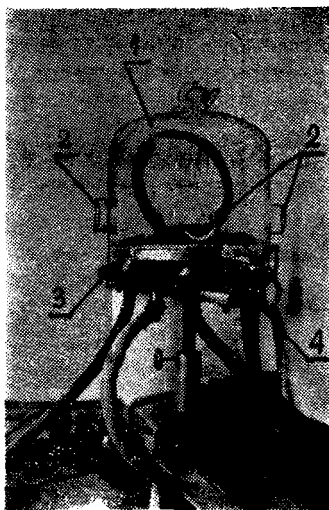


Рис. 26. Внешний вид электротермического атомизатора при работе в инертной атмосфере.

прокладками, впрессованными в неподвижный и подвижный медные держатели, охлаждаемые водой, и нагревается до температуры 2000—2500° С при силах тока 150—200 а от понижающего трансформатора. Весь этот блок размещается на плате, который с помощью рейтера устанавливается на рельсе монохроматора ЗМР-3.

На рис. 26 показан внешний вид блока электротермического атомизатора, в случае исследований в инертной атмосфере. Стекланный колпак 1 с кварцевыми окнами 2 крепится к плато 4 винтами 3. Давление инертного газа (аргона) в системе измеряется манометром (на рисунке не показан).

На рис. 27 изображена регистрограмма атомной флуоресценции кадмия при использовании электротермического атомизатора.

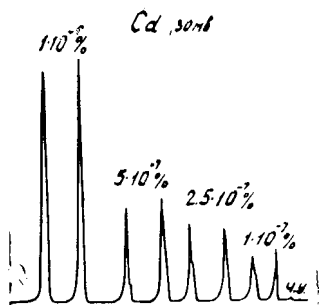


Рис. 27. Регистрограмма атомной флуоресценции кадмия.

§ 3. Чувствительность и точность

Теоретические расчеты предела чувствительности атомно-флуоресцентной спектрофотометрии, оценка точности метода и влияние различных экспериментальных факторов на эти величины выполнены в ряде работ отечественных и зарубежных исследователей [37—41, 32, 33].

Вайнфорднер с сотрудниками [37] получили уравнение для предельной обнаружимой концентрации в атомно-флуоресцентной пламенной спектрофотометрии, применив тот же метод расчета, что и для эмиссионной и абсорбционной пламенной спектрофотометрии [42, 43]. Оно имеет довольно сложный вид, поскольку в нем учитывается влияние многих факторов, относящихся к различным узлам экспериментальной установки.

Детальный анализ факторов, определяющих отношение сигнал/шум в атомно-флуоресцентной спектрофотометрии, проведен Дженкинсом [40]. Полученное им урав-

нение для максимального отношения сигнал/шум имеет вид:

$$\frac{i_{\Phi}}{i_c} = (G)(DF)(FF)(SF)(GEF),$$

где в (G) входят общие постоянные; (DF) — выражает факторы, относящиеся к приемнику; (FF) — содержит факторы, зависящие от формы и состава пламени; (SF) — учитывает геометрические параметры источника; (GEF) — отражает факторы, относящиеся к источнику, пламени и анализируемому элементу.

Из рассмотрения этого уравнения вытекают следующие основные требования, предъявляемые к отдельным узлам атомно-флуоресцентной установки для получения максимального отношения сигнал/шум. Приемник должен иметь высокую чувствительность фотокатода и узкую ширину полосы пропускания. Пламя должно быть протяженным в направлении возбуждающего излучения для получения сильного поглощения и тонким (узким) в направлении приемника с целью предельного уменьшения самопоглощения флуоресценции. Для получения большей эффективной длины пламени можно использовать многократное отражение основного луча. Для длинного, тонкого пламени отношение сигнал/шум должно быть максимальным в том случае, когда ось приемника образует прямой угол с осью возбуждающего луча. Кроме того, в пламени необходимо предельно уменьшить процессы тушения флуоресценции. По экспериментальным данным, полученным в настоящее время, наиболее пригодным является разделенное водород-кислородное пламя, разбавленное инертным газом. Очевидно желательна также высокая эффективность атомизатора для максимального увеличения концентрации нормальных атомов. Недостаточно пока изучено влияние уширения линий и других параметров, определяющих значение коэффициента самопоглощения, так что трудно предложить условия, предельно уменьшающие его значение.

Источник света необходимо устанавливать в оптической схеме так, чтобы сфокусировать большую часть его энергии в пламя. Однако максимальная эффективная площадь излучения источника должна удовлетворять следующему условию: длина оптического пути света источника в пламени должна находиться в пределах те-

лесного угла, «видимого» приемником. В этом случае отношение сигнал/шум максимальное. Кроме того, температура источника должна быть предельно высокой, а пламени — низкой.

Для характеристики чувствительности и точности атомно-флуоресцентного определения кадмия в графитовом порошке при импульсной атомизации проб Ю. И. Беляев и А. М. Пчелинцев [32, 33, 41] применили критерии обнаружения сигналов на фоне помех, разработанные в теории связи. Авторами было установлено, что источниками помех являются: 1) шумы регистрирующей схемы и приемника света; 2) флуктуации интенсивности излучения источника возбуждения флуоресценции; 3) флуктуации, обусловленные процессами атомизации и рассеяния света. Основной вклад в суммарную ошибку измерения вносят помехи, возникающие в атомизаторе.

Расчеты, проведенные Вайнфорднером и Эльсером [8], показывают, что, если одна и та же резонансная линия одного и того же атома измеряется одной и той же инструментальной системой и один и тот же пламенный атомизатор используется для всех трех вышеуказанных методов, то атомная эмиссия должна давать меньшие пределы обнаружения, чем абсорбция и флуоресценция для атомов с резонансными линиями выше 400 нм. В свою очередь, атомная флуоресценция (в ряде случаев и атомная абсорбция) должна давать меньшие пределы обнаружения, чем атомная эмиссия для атомов с резонансными линиями ниже 300 нм. И наконец, все три метода должны давать приблизительно одинаковые результаты для атомов с резонансными линиями в области от 300 до 400 нм.

В таблице 8 приведены экспериментальные пределы обнаружения, достигаемые методами эмиссионной (АЭС), абсорбционной (ААС) и флуоресцентной (АФС) спектрофотометрии [8].

§ 4. Достоинства и недостатки

Атомно-флуоресцентная спектрофотометрия имеет ряд преимуществ и некоторые недостатки по сравнению с атомно-эмиссионным и абсорбционным методами. В АФС значительно больше возможностей варьирования

Экспериментальные пределы обнаружения (мкг/мл)
в атомной пламенной спектрофотометрии

Элемент	Длина волны, нм	АЭС	ААС	АФС
Ag	328,1	0.02	0.0005	0.0001
Al	396,2	0.005	0.04	0.1
Au	242,8; 267,6	4	0.01	0.05
Be	234,9	0.1	0.002	0.01
Bi	223,1	2	0.05	0.005
Ca	422,7	0.0001	0.0005	0.02
Cd	228,8; 326,1	2	0.0003	0.000001
Co	240,7; 345,4	0.05	0.005	0.005
Cr	357,9; 425,4	0.005 0.005	0.005	0.05
Cu	324,7; 327,4	0.01	0.03	0.001
Fe	248,3; 372,0	0.05	0.005	0.008
Ge	265,2	0.5	0.1	0.1
Hg	253,7			
In	303,9; 451,1	0.005	0.05	0.1
Mg	285,2	0.005	0.0003	0.001
Mn	279,5; 403,1	0.005	0.002	0.006
Mo	313,3; 390,3	0.1	0.03	0.5
Ni	232,0; 341,5	0.6	0.005	0.003
Pb	283,3; 405,8	0.2	0.01	0.01
Si	251,6; 204,0	5	0.1	0.6
Se	196,0;		0.1	0.04
Sn	224,6; 303,4; 284,0	0.3	0.03	0.05
Zn	213,8	50	0.002	0.00002

экспериментальными параметрами для достижения более низких пределов обнаружения. Повышая, например, интенсивность возбуждающего источника, стабильность горения пламени и квантовый выход флуоресценции, можно в принципе достичь теоретических пределов обнаружения [44]. Возникающие при увеличении интенсивности источника света рассеяние, можно устранить возбуждением с помощью профильтрованного излучения и измерением атомной флуоресценции при больших длинах волн [7].

В атомной абсорбции при отсутствии спектрального прибора высокого разрешения интенсивность источника света ограничена требованием к ширине его линий излучения. В АФС же возможно применение источника со сплошным спектром. Это обстоятельство играет важную роль при создании простой (недорогой) аппаратуры. Следует отметить также, что нестабильность источника в АФС имеет гораздо меньшее значение, чем в атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Важно лишь, чтобы ширина линии излучения была меньше ширины линии поглощения [45].

Атомно-флуоресцентная и абсорбционная спектрометрия, по существу, имеют одни и те же преимущества перед эмиссионной спектрофотометрией, а именно: эффект флуоресценции прямо пропорционален концентрации атомов в нормальном состоянии и, следовательно, чувствительность АФС выше для элементов, имеющих резонансные линии в УФ области спектра [40].

Из недостатков АФС метода необходимо отметить следующие. Рассеяние падающего света капельками растворителя и посторонними частицами, которое обычно не особенно существенно в атомно-абсорбционном и эмиссионном методах, представляет большую проблему в атомной флуоресценции [44]. Кроме того, в АФС методе самопоглощение флуоресцентного излучения атомами в основном состоянии играет большую роль. Имеет место также взаимное влияние элементов [7, 21].

В настоящее время атомно-флуоресцентная спектрометрия находит применение только для ограниченного круга элементов. Последние исследования показывают, что в будущем в связи с возможностью разработки интенсивных безэлектродных разрядных ламп и разборных

трубок с полым катодом АФС метод будет использован для большинства элементов, определяемых атомно-абсорбционным методом [13—17, 45]. Вместе с тем применение высокоинтенсивных источников (например, ксеноновой дуги) может значительно расширить круг определяемых элементов [44].

Возможности атомно-флуоресцентной спектрофотометрии очень велики. Она может применяться для анализа изотопов, для вычисления некоторых атомных величин и т. п. АФС в целом ряде случаев предпочтительнее атомно-абсорбционной и эмиссионной спектрофотометрии и, несомненно, она будет дополнять эти методы при теоретических и практических исследованиях.

Глава IV

ОТБОР И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРОБ ВОЗДУХА И БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Как и во всех методах определения малых примесей, важной составной частью спектроаналитического процесса является отбор и обработка проб. Результат анализа (чувствительность, точность и воспроизводимость) в значительной степени зависит от того, насколько правильно производится отбор проб и как тщательно проводится подготовка ее для определения интересующего элемента. Критерием правильного подхода к задаче отбора проб воздуха в первую очередь является рациональное сочетание метода отбора с предварительно установленным оптимальным объемом воздуха. При отборе и подготовке проб биологического происхождения основное внимание уделяется чистоте используемой посуды и принадлежностей, вопросу предотвращения загрязнений проб извне, а также выбору способа обработки анализируемого образца.

Ниже описываются методы отбора проб воздуха производственных помещений и некоторых биологических материалов и способы их подготовки для анализа, применяемые в настоящее время в практике санитарной химии.

§ 1. Отбор проб воздуха

Как известно, целью отбора проб воздуха является полное улавливание анализируемого вещества, причем оно должно быть в достаточном количестве для достоверного определения его предполагаемым методом. В связи с этим, в каждом отдельном случае необходимо разумно подходить к выбору метода отбора, среды для поглощения исследуемого вещества и способа ее приготовления

для анализа и, как указывалось выше, оптимального объема воздуха.

В зависимости от решаемой задачи и применяемого метода анализа в практике используются несколько способов отбора проб воздуха [1—2]. При исследовании воздушной среды методами спектрального анализа, как правило, применяется аспирационный метод отбора проб. Принцип его заключается в протягивании известного объема воздуха через различные поглотительные среды. Этот метод находит широкое распространение как для отбора проб токсичных веществ, находящихся в воздухе в газообразном состоянии, так и аэрозолей (дым, пыль, туман), обеспечивая достаточную эффективность отделения дисперсной фазы от газовой среды.

Для аспирации воздуха применяют водяные аспираторы, воздушные и вакуумные насосы, электроаспираторы [1].

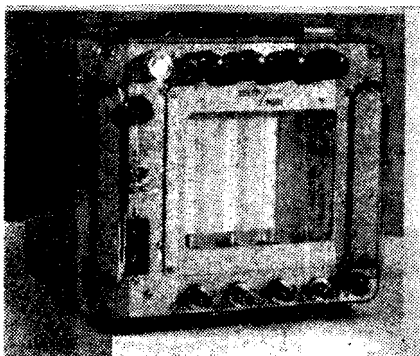


Рис. 28. Аспиратор завода «Красногвардеец».

На рис. 28 показан внешний вид электроаспиратора, выпускаемого заводом «Красногвардеец», который чаще всего используется в настоящее время в практике санитарно-химических лабораторий [3]. Аспиратор снабжен четырьмя ротаметрами - пневмометрами и позволяет одновременно отбирать 4 пробы в широком диапазоне скоростей отбора от 0,1 до 20 л/мин.

Заслуживает внимания удобный в эксплуатации, транспортабельный, небольшого веса аспиратор «Малыш-1», сконструированный в Казахском институте краевой патологии [4, 5]. Этот аспиратор, схема которого представлена на рис. 29, принципиально новой конструкции. Прибор состоит из следующих основных частей: а) фильтродержателя; б) двухступенчатой турбины с электродвигателем; в) ротаметра для учета объемной скорости

воздуха; г) реостата для регулировки производительности.

Фильтродержатель для фильтров типа АФА-18-В изготовлен из винипласта с уплотнительной резиновой прокладкой, которая полностью исключает подсос воздуха. Двухступенчатая турбина выполнена из листового дюралюминия толщиной 0,75 мм; роторы турбины имеют диаметр 110 мм. Для обеспечения объемной скорости просасывания до 30 л/мин при сопротивлении на фильтре до 80 мм вод. ст. потребляемая мощность порядка 25 Вт при 6000 об/мин ротора турбины. Учет скорости воздуха осуществляется ротаметром, аналогичным с применяемыми в аспираторах, выпускаемых заводом «Красногвардеец». Плавная регулировка производительности турбины в необходимых пределах производится с помощью переменного проволочного сопротивления (рис. 29).

Аспиратор «Малыш-1» собран в винипластовом корпусе, герметичен, влагоустойчив и механически прочен; вес его 2,5 кг, размеры 165×145 мм. Источник питания — батарея аккумуляторов. Общий вес источника питания с футляром 4 кг. При необходимости аспиратор может питаться от сети переменного тока с напряжением 127—220—110 в.

В Казахском институте краевой патологии разработан также более мощный, для одновременного отбора двух проб аспиратор типа «Малыш-4» [5].

При аспирационном методе отбора проб воздуха в зависимости от того, в каком состоянии находится анализируемое вещество, применяется тот или иной поглотительный материал. Если это газ или пары, то для его накопления используют поглотительные растворы или сорбенты с большой активной способностью. Если же исследуемое токсичное вещество находится в воздухе в виде аэрозоля, отбор проб производят на фильтрующие

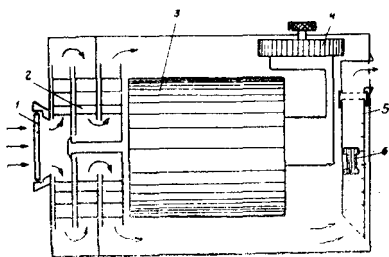


Рис. 29. Схема аспиратора «Малыш-1»:

1 — фильтр; 2 — турбина; 3 — электродвигатель; 4 — реостат; 5 — ротаметр; 6 — поплавок.

материалы. Среди них широкое распространение в практике исследования воздушной среды получили хлопчатобумажная медицинская обезжиренная вата, стекловата, бумажные фильтры и т. д.

В работах [6—8] приведены результаты исследования эффективности некоторых фильтрующих материалов при улавливании высокодисперсной пыли и аэрозолей в воздухе. Авторы работ [7, 8] показали, что почти все испытанные фильтроматериалы (минеральная вата, винитрон, ткань Петрянова ФПП-15, ультратонкие сорта стекловаты, бумажные фильтры и т. д.) при условии правильного заполнения ими аллонжей обладают высокой эффективностью по отношению к высокодисперсной пыли и аэрозольям ($r < 0,1—0,5$ мк) и приходят к выводу, что применение фильтров из ткани Петрянова ФПП-15 и дешевой шлаковаты вполне оправдано и целесообразно взамен гигроскопической ваты и бумажных фильтров.

Фильтры типа АФА для аэрозоля практически улавливают почти все частицы различных размеров и имеют невысокое динамическое сопротивление.

Отечественная промышленность выпускает ленты из фильтрующих материалов, которые могут найти применение для непрерывно действующих автоматических приборов определения аэрозольных примесей. Для этой цели могут применяться неворсистые ленты из фильтрующего материала ФПП марок НЭЛ и ЛФС-1. Ленты обладают гидрофобными свойствами, стойки по отношению к кислотам, щелочам, но разрушаются от действия масел и органических растворителей. Ленты представляют собой длинные полосы материала из ультратонких волокон перхлорвинила (до 0,5 мк), нанесенных на тканевую подложку.

Мембранные фильтры являются наилучшим материалом для улавливания высокодисперсных аэрозолей. Эти фильтры представляют собой тонкий пористый фильтровальный слой толщиной 50—150 мк, 70—80% объема фильтра занимают поры. Для улавливания аэрозольных частиц чаще всего используются фильтры с размером пор $r = 0,3—0,8$ мк. Мембранные фильтры обладают значительным сопротивлением (при скорости просасывания воздуха 20 л/мин и диаметре фильтра 28 мм, сопротивление фильтра 55—370 мм рт. ст.), по-

этому в практике целесообразнее применять фильтры ФПП-15 или АФА.

Фильтры, используемые для отбора проб воздуха, обычно помещают в специальные фильтродержатели [2].

При аспирационном методе отбора проб необходимо хотя бы приблизительно знать наименьшее количество воздуха, достаточное для определения исследуемого вещества. Аспирация излишних объемов воздуха приводит к неоправданным потерям рабочего времени; при недостаточном же количестве воздуха точность анализов снижается, а иногда они вообще невозможны. Объем протягиваемого воздуха в каждом конкретном случае различен и зависит от задач, решаемых при исследовании воздушной среды.

Оптимальный объем воздуха, необходимый для определения вредного вещества, содержащегося в нем, подсчитывают [9] по формуле:

$$V_0 = \frac{a \cdot V}{KC_0 V_1},$$

где V_0 — объем воздуха (л) при 0°C и 760 мм рт. ст. ;

a — чувствительность метода (в мг минимального количества вещества в анализируемом объеме пробы);

V — общий объем пробы (мл);

V_1 — объем пробы, взятой на анализ (мл);

C_0 — величина ПДК анализируемого вещества (мг/л);

KC_0 — заданная величина „открываемого минимума“ концентрации вещества (мг/л), выраженная в долях предельно допустимой.

Существенным недостатком аспирационного метода отбора проб воздуха является длительная, зачастую сложная процедура обработки применяемого фильтра с пробой для последующего анализа. Кроме того, здесь неизбежны потери и загрязнения анализируемого элемента. Наиболее перспективными методами отбора проб воздуха в случае использования спектрального анализа, на наш взгляд, являются два следующих экспрессных метода, в известной мере лишенных вышеуказанных недостатков. Первый из них представляет собой, по существу, тот же аспирационный метод. Однако здесь фильтр с отобранной пробой вредного вещества не под-

вергается какой-либо обработке, а непосредственно сжигается в источнике возбуждения спектра [10].

Еще более производительным является метод отбора, в котором пробы загрязненного воздуха поступают непосредственно в источник возбуждения спектра [11]. Применение этого метода в автоматическом приборе открывает возможность своевременной сигнализации об опасных концентрациях токсического вещества в воздухе. Препятствием для широкого внедрения данного способа отбора и введения анализируемой пробы следует считать неизбежные трудности по конструированию переносных спектральных приборов и устройств, необходимых для его использования.

§ 2. Способы получения смесей токсичных веществ с воздухом

При разработке спектрального метода и для градуировки анализатора вредных веществ необходимы способы и устройства, которые позволяли бы создавать смеси с известным содержанием определяемого элемента с воздухом. В случае, когда определяют пары или газы токсичных веществ, задача существенно упрощается, т. к. соотношение объемов воздуха с ними позволяет судить о концентрации вредных составляющих. Известны [2] динамические и статистические способы приготовления смесей газов или паров вредных веществ с воздухом. При статистическом способе в сосуд с известной емкостью V вводят определенное количество вредного вещества m . Отношение $\frac{m}{V}$ дает концентрацию введенного вещества.

Динамический способ получения смесей газов или паров токсичных веществ с воздухом заключается в насыщении при определенной температуре первичного потока воздуха в смесителе и в последующем разбавлении полученной смеси вторичным потоком воздуха.

Схема установки для получения заданных концентраций паров ртути в воздухе, разработанная СКБ аналитического приборостроения АН СССР [12], приведена на рис. 30.

Воздух в установку подается воздуходувкой ПР-8 22, при наличии избыточного давления оно сбрасывается

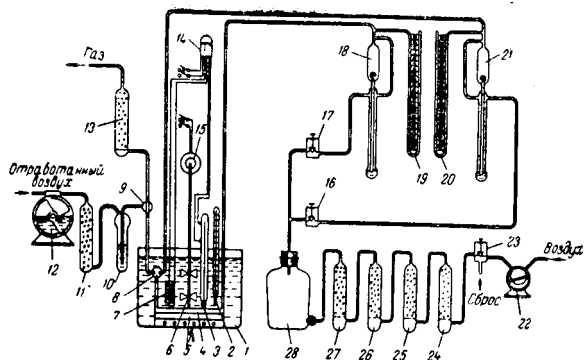


Рис. 30. Схема установки для получения заданных концентраций паров ртути в воздухе.

вентилем 23, регулирующим скорость потока. Затем воздух проходит очистительную систему 24, 25, 26 и 27, где высушивается и очищается от пыли и паров ртути, если они имеются. Пройдя через буферную емкость 28, воздух разделяется на два потока. Один поток вентилем 17 направляется для насыщения парами ртути. Чистую ртуть помещают в сосуд 4, находящийся в термостате 1. Вода в термостате доводится до нужной температуры электронагревателем 7 и размешивается мешалкой 6. С помощью термореле 14 и контактного термометра 3 температура воды поддерживается с точностью до $\pm 0,1^\circ \text{C}$. Для дополнительного контроля температуры воды служит термометр 2. Расход воздуха регулируют в зависимости от задаваемой концентрации ртути и температуры воды в термостате. Скорость потока регистрируют реометром 18. Воздух, насыщенный парами ртути, по трубке через капилляр диаметром 1 мм поступает в термостатированный газосмеситель 8, куда подается поток чистого воздуха для разбавления насыщенного потока и получения желаемой концентрации паров ртути. При помощи вентиля 16 и реометра 21 устанавливают нужную скорость потока чистого воздуха. Избыточное давление, создаваемое в сосуде со ртутью 4 и газосмесителе 8, измеряется водяными манометрами 19 и 20. При помощи трехходового крана 9 полученную газовую смесь можно отобрать поглотительным прибо-

ром 10, заполненным раствором йода в иодиде калия, и дополнительно проанализировать. Объем воздуха, пропущенного через поглотительный прибор, регистрируется газовым счетчиком 12, пары йода задерживаются медными стружками в сосуде 11. Для задержки паров ртути при продувке установки на выходе помещен патрон с иодированным углем 13.

Изменяя температуру термостата от 0 до 50° С и объемную скорость потока воздуха при насыщении его парами ртути от 1 до 10 мл/мин, получают концентрации ртути в насыщенном потоке от 2 до $126 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Подавая в смеситель чистый воздух со скоростью 1,5—2 л/мин, можно создавать в установке смеси с концентрацией паров ртути от $0,5 \cdot 10^{-5}$ до $9 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Отклонение от заданных концентраций не превышает 5—6 отн. %.

Концентрацию паров ртути (C_1) в мг/л, насыщающих поток воздуха, определяют по формуле:

$$C_1 = \frac{PM \cdot 1000T}{\left(P_t + \frac{P'}{13,6}\right) V_m (T + t_1)},$$

где P — давление паров ртути при температуре термостата, мм рт. ст.; M — молекулярный вес ртути; P_t — атмосферное давление, мм рт. ст.; $P'/13,6$ — избыточное давление при насыщении, мм рт. ст.; V_m — мольный объем газа при 0° С и 760 мм рт. ст. (22,4 л); T — абсолютная температура, 273° К; t_1 — температура термостата, ° С.

Объем чистого воздуха и воздуха, насыщенного парами ртути, приводят к нормальным условиям. Затем концентрацию паров ртути (C) в мг/л после разбавления рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{C_1 Q_{01}}{Q_{01} + Q_{02}},$$

где C_1 — определено по предыдущей формуле; Q_{01} — объем насыщенного парами ртути воздуха (мл/мин), приведенный к нормальным условиям; Q_{02} — объем чистого воздуха, израсходованного на разбавление (мл/мин), приведенный к нормальным условиям.

Данная установка нашла широкое применение для градуировки приборов при определении паров ртути в воздухе [2, 13, 14].

Значительно сложнее создание экспериментальных установок для получения дозированных смесей аэрозолей неорганических веществ с воздухом. В этом случае трудно установить, в каком состоянии находится интересующий нас элемент в воздухе (дым, туман и т. п.). В настоящее время мало изучены также способы, с помощью которых могли бы быть получены стандартные количества вещества в единице объема воздуха.

В ряде работ [2, 15, 17] описаны способы получения смесей дыма свинца и цинка с воздухом. Наиболее простым и быстрым является способ создания дыма окиси свинца сжиганием тетраэтилсвинца или его раствора в ацетоне. Несколько капель раствора наносят на фильтровальную бумагу и внутри камеры сжигают в пламени горелки.

Дым окиси свинца получают сжиганием цинка в электрической дуге постоянного тока или сжиганием цинковой пыли в кислороде.

Авторами при разработке спектрографической методики определения аэрозолей свинца в воздухе была изготовлена экспериментальная установка (камера объемом около 2 м³) для получения дозированных смесей свинца с воздухом.

В качестве источника, создающего аэрозоли свинца, и других вредных веществ может служить дуга переменного тока. При работе с дугой в нижний электрод вводится, например, соль свинца, которая, испаряясь, создает в камере определенную концентрацию. Меняя навески соли свинца (в возрастающих пропорциях), можно получить (при постоянстве параметров камеры и условий горения дуги) различные концентрации свинца в воздухе.

Следует заметить, что данный вариант создания стандартных концентраций вредных веществ является лишь некоторым приближением в решении этого важного аспекта спектроаналитического процесса контроля состояния воздушной среды.

Актуальность проблемы разработки способов и устройств для создания дозированных смесей аэрозолей металлов с воздухом возрастает в связи с возможностью

непосредственного анализа воздуха, пропускаемого через разрядный промежуток источника света.

§ 3. Отбор и подготовка проб биоматериалов

Приемы и способы отбора и подготовки проб биологического происхождения подробно описаны в целом ряде работ отечественных и зарубежных авторов [18—25]. Здесь вкратце рассмотрим лишь некоторые из них.

Для анализа кровь у человека берут из локтевой вены. Перед взятием крови на руку исследуемого накладывают жгут для того, чтобы вены набухли и были видны; затем операционное поле обрабатывается: кожу протирают эфиром и смазывают йодной настойкой.

Отобранную в определенном количестве кровь помещают в чистые пробирки. Для предохранения проб крови от свертывания к ним добавляют антикоагулянты, т. е. вещества, препятствующие свертыванию крови. Это прежде всего соли щавелевой кислоты (оксалаты калия и натрия). Их прибавляют в количестве 10—20 мг на 10 мл крови. Для этой же цели кроме солей щавелевой кислоты применяются также фтористый натрий (60 мг на 10 мл крови), лимоннокислый натрий (16 мг на 10 мл крови), гепарин (1 мг на 25—100 мл крови).

При исследованиях мочи на содержание токсичных веществ чаще всего пробу собирают в течение суток. Это связано с тем, что выделение этих веществ с мочой испытывает сильные колебания.

При отборе проб крови, мочи и других биологических материалов необходимо принимать все меры предосторожности с тем, чтобы в пробы не были внесены нежелательные примеси, включающие определяемые элементы и другие вещества. Кроме того, при проведении химических операций с образцами, необходимо исключить потери интересующего вещества.

Потери и загрязнения являются наиболее серьезной проблемой определения малых примесей. Возможность загрязнений и потерь встречается на всех стадиях отбора и подготовки биологических проб. Источниками загрязнений могут быть реактивы, посуда, атмосфера лабораторий и т. п.

Меры предосторожности и способы уменьшения загрязнений за счет реактивов следующие [18]: 1) выбор наиболее чистых реактивов; 2) очистка и приготовление реактивов высокой чистоты в лаборатории; 3) хранение реактивов в соответствующей посуде; 4) непродолжительное хранение реактивов; 5) использование минимальных количеств реактивов.

Вопросы подготовки и мытья посуды при определении микроэлементов специфичны и им нужно уделять особое внимание. Применяемые обычно для очистки посуды некоторые растворы, например, хромовая смесь, должны быть исключены во избежание загрязнений из моющих растворов. Для очистки стеклянной, кварцевой и фарфоровой посуды используют смеси концентрированной серной и азотной кислот (1 : 1), растворы аммиака и комплексообразующих реагентов, кипячение в соляной кислоте.

Платиновую посуду очищают плавлением в ней пиросульфата натрия с последующей обработкой 6N HCl. Полимерная посуда обрабатывается при умеренном нагревании соляной кислоты. Полиэтиленовая пленка тщательно промывается в соляной кислоте. Для очистки посуды следует использовать кислоты марок «ХЧ» или «ОСЧ». Обработанную кислотой посуду хорошо промывают дистиллированной и деионизированной водой, не вытирая, высушивают и хранят в эксикаторе. Очистку используемых ступок (агатových, яшмовых) можно производить следующим образом: 1) вымыть водопроводной водой с мылом и высушить; 2) 5—10 минут перетирать в ней чистую NaCl; 3) вымыть дистиллированной водой; 4) промыть слабым раствором соляной кислоты; 5) промыть бидистиллированной или деионизированной водой; 6) сполоснуть этиловым спиртом; 7) высушить под лампой.

Для уменьшения загрязнений из воздуха необходимо: 1) создавать специальные лаборатории для определения микроэлементов с притоком обеспыленного воздуха; 2) использовать хорошее оборудование; 3) удалять из лаборатории все реактивы и вещества, возможные источники загрязнений; 4) использовать специальную аппаратуру при высушивании, обугливания и подготовке пробы; 5) пробы на всех этапах их подготовки держать в посуде с крышками, хранить в эксикаторах; 6) не про-

водить параллельные работы с определяемыми веществами в больших количествах.

Отбор биологических проб требует соблюдения целого ряда предосторожностей, исключающих возможность загрязнений. Кровь для исследования берется стеклянным или полиэтиленовым шприцем. Стальные иглы рекомендуется покрывать силиконом или использовать платиновые. Центрифугирование крови следует производить в полиэтиленовых пробирках с пробками, чтобы избежать загрязнений и испарения жидкости до взвешивания пробы.

Забор тканей можно производить кварцевыми, платиновыми ножами или пластмассовыми ножницами. Использование стальных инструментов может загрязнить пробу Fe, Ni, Cr, Ti. Кровь из кусочка ткани обычно отмывают бидистиллированной или деионизированной водой, подсушивают фильтрами. Но необходимо учитывать, что эта процедура может загрязнить пробу примесями из воды, растворить и вынести часть микроэлементов, исказить вес сырой ткани.

Перед определением токсичных элементов большинство проб биологических материалов разлагают окислением до полного улетучивания основы. Существуют два основных способа — сухое и мокрое озоление.

При мокром озолении золу получают путем обработки неорганическими кислотами HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 и последующим нагреванием. При сухом озолении проба окисляется на воздухе при повышенных температурах (400°C). Оба эти способа имеют свои преимущества и недостатки.

Мокрое озоление с использованием большого количества кислот приводит к внесению загрязнений из реактивов и выщелачиванию определяемых элементов из стенок применяемой посуды. Кроме того, при мокром озолении могут улетучиваться Sb, As, V, Cr, Ge, Hg, Se, Sn, P, Os, Re, Ra.

При сухом озолении за счет улетучивания в элементарном состоянии, в виде хлоридов и металлоорганических соединений также могут быть потеряны некоторые элементы: 1) Hg, As, Cd почти всегда улетучиваются; 2) если температура в озоляемой пробе превышает 450°C , улетучивается Zn; 3) при плохо обработанном

температурном режиме муфельной печи могут теряться Ni, V, Pb, B, Cr, Cu, Fe, P.

В заключение следует отметить, что практически невозможно рекомендовать единый способ озоления, пригодный для всех видов органических и биологических образцов. Степень потерь и загрязнений при озолении в значительной мере зависит от физико-химического состояния основы, определяемого элемента и от способа озоления. Использование возможно более низкой температуры и добавление правильно выбранных реагентов обычно эффективно предотвращают потери определяемых элементов.

Глава V

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

В этой главе описываются методы количественного определения целого ряда неорганических веществ и их соединений в воздухе с помощью эмиссионного и атомно-абсорбционного спектрального анализа. Часть из них разработана авторами данной книги, остальные составлены по материалам, опубликованным в отечественной и зарубежной литературе.

§ 1. Методы эмиссионного анализа

Свинец

Спектрографическому определению свинца и его соединений в воздухе посвящены многочисленные работы [1—14]. М. С. Быховская и М. Д. Бабина [1] с помощью спектрографа ИСП-22 с шириной щели 0,015 мм в дуге переменного тока (от генератора ПС-39) получили чувствительность, равную 0,03 мг свинца в пробе.

Подготовка проб к анализу проводилась следующим образом: ватный фильтр, на который отбиралась проба воздуха, обрабатывался 5%-ным раствором азотной кислоты. Полученный раствор упаривался до 1 мл. Затем в пробу добавлялся угольный порошок с азотнокислым висмутом (элемент сравнения). Смесь тщательно растиралась и высушивалась при 100° С. Сухой остаток помещался в угольный электрод с каналом глубиной 4 мм и диаметром 3 мм и анализировался. Низкая абсолютная чувствительность, полученная авторами, объясняется, по-видимому, проведением анализа при неоптимальных условиях возбуждения и спектрографирования.

Кенан и Бейерс [2] описали полуколичественный ме-

год определения 21 элемента в воздухе, в том числе и свинца. Отбор проб проводился на фильтр, а раствор, полученный после обработки его смесью минеральных кислот, анализировался. Авторы применили спектрограф большой дисперсии. Чувствительность определения свинца — $1 \cdot 10^{-5}\%$.

В работе Бравермана [6] описана методика определения в пыли воздуха следов 45 элементов с помощью дифракционного спектрографа в дуге постоянного тока. Чувствительность определения свинца — $1 \cdot 10^{-4}$, воспроизводимость — 10—20%.

Заслуживает внимания спектрографический метод [12], позволяющий определять 0,5 *мкг* свинца в воздухе, что эквивалентно $5 \cdot 10^{-6}\%$. Анализируемый воздух в этом методе протягивался аспиратором через искровой промежуток между медными электродами, помещенными в специальную камеру (см. гл. VII).

В. А. Разумов и Т. К. Айдаров [10] разработали спектрографический метод определения свинца в воздухе, отличающийся простотой и высокой чувствительностью.

Отбор проб воздуха проводится аспиратором со скоростью 20 *л/мин*. Для определения предельно-допустимой концентрации свинца достаточно протянуть 300—400 *л* воздуха.

Фильтр с пробой переносят в химический стакан и обрабатывают при нагревании на водяной бане 10 *мл* 5%-ной азотной кислоты предварительно смочив его 1—2 каплями этилового спирта. При наличии сульфида свинца фильтр обрабатывают 15%-ной азотной кислотой, которую затем разводят в три раза водой. В полученный раствор азотнокислого свинца добавляют 0,5 *мл* 20%-го раствора хлористого калия (в случае сульфида свинца 1,5 *мл*) и анализируют следующим образом. В отверстия трех угольных электродов (для усреднения результата) наносят по 2 капли 3%-го раствора полистирола в бензоле и подсушивают под инфракрасной лампой, включенной через ЛАТР-1 для регулирования степени накала. Затем на каждый электрод наносят микропипеткой по 0,06 *мл* анализируемого раствора и также подсушивают в течение 10—15 мин.

Аналогично поступают и со стандартными растворами. Головной стандартный раствор с концентрацией

свинца 1 мг/мл готовят разбавлением 0,160 г азотнокислого свинца в мерной колбе емкостью 100 мл в 5%-ном растворе азотной кислоты. Промежуточный стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл свинца готовится разбавлением 1 мл головного раствора до 100 мл той же кислотой. Рабочие стандартные растворы с содержанием $2 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-3}$ мг/мл свинца готовят разбавлением промежуточного с добавлением 20%-ного раствора хлористого калия (для повышения чувствительности, стабилизации горения и снижения фона в спектре). Для приготовления первого раствора берут 2 мл промежуточного, прибавляют 5 мл 20%-ного раствора хлористого калия и доводят объем до 100 мл 5%-ным раствором азотной кислоты. Для приготовления последующих рабочих растворов берут соответственно 6,8 и 20 мл промежуточного раствора.

Для возбуждения спектра применяется дуга переменного тока (8 а), экспозиция — 40 сек, межэлектродный промежуток — 1,5 мм. Ширина щели спектрографа — 0,02 мм. Спектр каждой пробы и эталона снимают не менее трех раз на одну и ту же фотопластинку. Верхний электрод также угольный, заточенный на конус с площадкой 2 мм. Почернение спектральной линии свинца 283,30 нм и фона около нее измеряют на микрофотометре МФ-2. Находят разности почернений и по градуировочному графику определяют содержание свинца в 1 мл раствора.

Для построения градуировочного графика измеряют почернения линий свинца и фона в эталонных растворах. Разности почернений ($\Delta S = S_{\lambda} - S_{\phi}$) откладывают на оси ординат, а на оси абсцисс соответствующие им логарифмы концентрации (рис. 31 а). Поль-

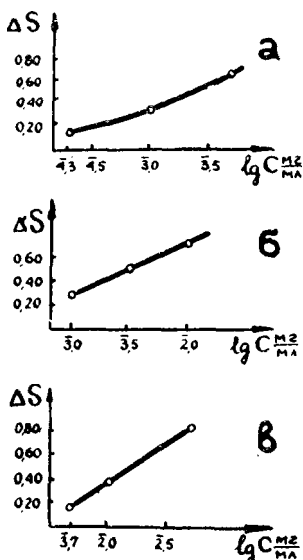


Рис. 31. Градуировочные графики для определения в воздухе:
а — свинца; б — цинка; в — кадмия.

зуюсь градуировочным графиком, по найденной величине ΔS определяют концентрацию свинца в 1 мл пробы.

Концентрацию свинца в $мг/м^3$ воздуха (C_x) вычисляют по формуле:

$$C_x = \frac{a \cdot b}{V_0},$$

где a — содержание свинца, найденное по градуировочному графику, $мг/мл$;

b — общий объем пробы, $мл$;

V_0 — объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям.

Бериллий

М. С. Быховская [15] описывает методику определения бериллия с чувствительностью $3 \cdot 10^{-4}$ $мг$. Анализ проводился на спектрографе ИСП-22 с шириной щели 0,015 $мм$. Спектры возбуждались в угольной дуге переменного тока (16 a); межэлектродный промежуток — 2,5 $мм$, экспозиция — 2,5 $мин$.

В случае, когда бериллий и его соединения находятся в воздухе в виде аэрозоля, отбор проб воздуха производится со скоростью 8—10 $л/мин$ на бумажный фильтр «синяя лента», укрепленный в виде конуса в специальном зажиме. Поглощение паров производится со скоростью 2—3 $л/мин$ в два последовательно соединенных поглотительных прибора с пористой пластинкой № 2. В качестве поглотительного раствора для паров, а также растворителя для извлечения бериллия из фильтра применяют для растворимых в воде соединений дистиллированную воду, для металлического бериллия и других нерастворимых в воде соединений 10%-ый раствор соляной кислоты.

Подготовку проб к анализу проводят следующим образом. Фильтр помещают в ушко платиновой проволоки и сжигают его над агатовой ступкой с 100 $мг$ наполнительной смеси, состоящей из трех частей спектрально чистого угольного порошка и одной части сернокислого алюминия. К смеси прибавляют немного спирта и тщательно растирают в однородную массу. Смесь высушивают до полного удаления спирта при слабом подогреве

или на воздухе. Таким же образом получают эталоны с содержанием 0,3; 1,0; 3,0 и 10,0 мкг бериллия в 100 мг наполнительной смеси.

Градуировочный график строят измеряя разность почернений линии бериллия 234,86 нм и элемента сравнения алюминия 236,71 нм по эталонным образцам. Как видно из рис. 32, в области концентраций 0,3—10 мкг бериллия имеется прямолинейная зависимость.

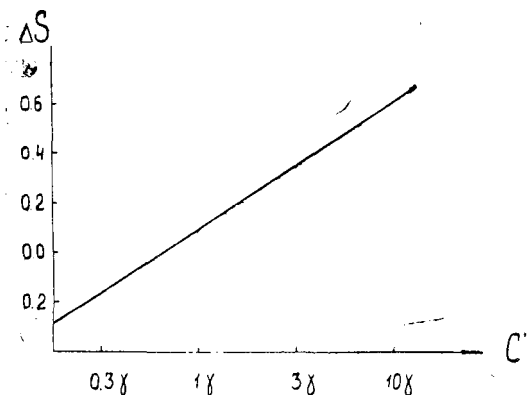


Рис. 32. Градуировочный график для определения бериллия в воздухе.

При наличии в воздухе одновременно с бериллием алюминия в качестве наполнителя применяют только спектрально чистый угольный порошок. В этом случае величину почернения линии бериллия измеряют по отношению к фону.

Спектрографические методы определения бериллия и его соединений в воздухе, выполненные за рубежом, можно разделить на три группы [52]. К первой группе относятся традиционные методы с отбором проб на фильтры и последующим анализом концентрата [16—21, 23, 25, 30]. Вторую группу образуют методы прямого сжигания фильтра с пробой в источнике возбуждения спектра [3, 22, 27]. И, наконец, методы непосредственного контроля содержаний бериллия в воздухе, пропускаемого через разрядный промежуток источника света [24, 28, 29].

Рассмотрим некоторые из этих методов, относящихся ко второй и третьей группам.

Вилер и др. [22] определяли бериллий сжиганием фильтровальной бумаги, установленной на нижнем электроде с серебряным диском, который эксцентрично вращался относительно серебряного контрэлектрода. Пробы отбирались с помощью портативного пробоотборника, снабженного специальным держателем фильтров диаметром 2,5 см. Каждая фильтровальная бумага предварительно обрабатывалась раствором молибдена, который применялся в качестве внутреннего стандарта.

Спектры возбуждались в искре (индуктивность — 40 мкг, емкость — 0,005 мкф), экспозиция — 60 сек, межэлектродный промежуток — 2 мм, аналитические линии — Ве 313,04 и 313,10; Мо 313,26 нм.

В работе был использован дифракционный спектрограф Джаррелл-Аш с шириной щели — 0,03 мм.

Предел обнаружения — $1 \cdot 10^{-9}$ г, средняя квадратичная ошибка определения концентрации 5 мкг равна 5%, а для предела обнаружения — 14%.

Метод непосредственного сжигания фильтровальной бумаги с пробой в источнике света использован также Зандтом с сотрудниками [27] при конструировании регистрирующего спектрометра для контроля аэрозоля бериллия в воздухе промышленных предприятий.

Наиболее перспективными методами, благодаря экспрессности, достаточной чувствительности и точности, являются методы контроля бериллия в воздухе, просасываемого с определенной скоростью через межэлектродный промежуток источника возбуждения спектра (искра, дуга) [28, 29]. Указанные методы и анализаторы, основанные на их применении, подробно изложены в VII главе.

Ртуть

Ртуть относится к числу наиболее легколетучих элементов. Поэтому методы эмиссионного спектрального анализа для определения ртути в воздухе, где обычно применяются «горячие» источники света (дуга, искра), малоприменимы. Для этих целей в настоящее время широкое распространение находит атомно-абсорбционный

анализ. Все же несмотря на это, в зарубежной литературе опубликованы работы [31, 32] в которых описаны спектрографические методы определения ртути в воздухе. В одной из них [31] была применена дуга переменного тока силой 10 а, в разрядный промежуток которой подавались пары ртути из специальной испарительной установки (стальной цилиндр, обогреваемый электрическим током).

Пробы отбирались на фильтр и затем переводились в раствор, который помещался в испарительную установку и анализировался. Чувствительность метода — $3 \cdot 10^{-6}\%$.

Фром и Ауэ [32] разработали спектрографический метод определения паров ртути в воздухе, в котором анализируемые пробы воздуха протягивались (со скоростью 20 л/мин) через отверстие в верхнем и нижнем медных электродах, помещенных в стеклянную камеру. В качестве источника возбуждения спектров был использован искровой разряд.

Авторы применили спектрограф большой дисперсии. Количественный анализ проводился по линии ртути 435,83 нм.

Для построения градуировочного графика использовались стандартные смеси паров ртути с воздухом, которые получали следующим образом. К камере с электродами присоединяли сосуд с ртутью, подогреваемый до требуемой температуры. Изменяя скорость испарения ртути при постоянной скорости потока воздуха, получали различные концентрации паров ртути в межэлектродном промежутке.

Главным препятствием для практического применения описанных методов является сложность и дороговизна спектральной аппаратуры.

Для определения ртути в воздухе и других объектах в качестве источника света может быть применен дуговой разряд со специальным камерным электродом [33, 34].

Предварительные исследования с «пламенной дугой», проведенные авторами данной книги, также показали возможность использования этого источника для анализа паров ртути в воздухе (см. гл. VI).

Спектрографическое определение цинка и его соединений описано в ряде работ отечественных и зарубежных авторов [13, 35—38].

В. И. Белозерская и В. А. Зоре [36] предлагают методику определения цинка в пыли атмосферного воздуха с чувствительностью $1 \cdot 10^{-3}\%$.

Метод, разработанный М. С. Быховской и М. Д. Бабиной [35], основан на поглощении цинка и его соединений на бумажный фильтр и (после соответствующей его обработки) фотографировании образца в дуге переменного тока.

В качестве аналитической линии авторами выбрана линия цинка — 334,5 нм, линией сравнения служила линия кадмия — 340,4 нм. Условия съемки спектров аналогичны описанным в случае определения свинца [1].

Основной стандартный раствор с концентрацией 10 мг/мл получают растворением 1 г х. ч. металлического цинка в 20—30 мл азотной кислоты 1 : 1, раствор выпаривают на водяной бане в фарфоровой чашке досуха. Остаток растворяют в 100 мл раствора сульфата кадмия (0,3 г сульфата кадмия в 100 мл 5%-ного раствора азотной кислоты). Рабочие стандартные растворы, содержащие 0,05; 0,15 и 0,5 мг цинка, готовят разведением основного стандартного раствора, раствором сульфата кадмия.

Отбор проб воздуха проводят на перхлорвиниловый или на беззольный бумажный фильтр. Воздух протягивают со скоростью 8 л/мин. Для определения предельно допустимой концентрации нужно протянуть 10—20 л воздуха.

Подготовку проб к анализу проводят следующим образом. Фильтр переносят в стакан и обрабатывают несколько раз 10 мл горячего 5%-ного раствора азотной кислоты. Жидкость выпаривают в фарфоровой чашке досуха на кипящей водяной бане. Сухой остаток в чашке растворяют в 1 мл раствора сульфата кадмия. На торцевую поверхность угольных электродов 3—4 раза наносят микропипеткой по 0,05 мл полученного раствора и после высушивания анализируют. Одновременно с пробами в аналогичных условиях на электроды наносят стандартные растворы цинка.

Чувствительность метода невысокая — 0,03 мг цинка в пробе.

Нами разработана методика, позволяющая сравнительно быстро, с более высокой чувствительностью определять цинк и его соединения в воздухе.

Для анализа просасывают 50—60 л воздуха, после чего фильтр с пробой помещают в бюкс, где обрабатывают 2 мл соляной кислоты (1:1) и доводят объем дистиллированной водой до 5 мл.

Для количественного определения цинка в пробе эталонные растворы готовят следующим образом. Головной эталон получают растворением 0,124 г порошкообразной окиси цинка в 10 мл соляной кислоты 1:1 и разбавлением дистиллированной водой до 100 мл. Рабочие эталоны готовят из головного с концентрацией цинка $1 \cdot 10^{-1}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ мг/мл.

Пробы и эталоны в количестве 0,09 мл наносят на обработанные полистиролом угольные электроды и подсушивают под инфракрасной лампой.

Фотографирование спектров проводят при следующих условиях: ширина щели — 0,012 мм, сила тока — 8 а, межэлектродный промежуток — 2 мм, экспозиция — 40 сек. Спектры фотографируют на фотопластинках тип 1, чувствительностью 1,4 ед. ГОСТ. Аналитической парой служит линия цинка 334,5 нм и фон около нее.

Количественное содержание цинка в растворе находят по градуировочному графику, построенному в координатах ΔS — $\lg C$, по методу трех эталонов (рис. 31 б).

Средняя квадратичная ошибка воспроизводимости ΔS для концентрации цинка $1,10^{-2}$ мг/мл составляет 14%.

Маршалл и др. [38] описали спектрографический метод определения пыли окиси цинка в атмосфере промышленных предприятий при ее концентрациях до 20 мг/м³. Авторы разработали также оригинальный способ создания заданных концентраций окиси цинка в воздухе.

Ландер с сотрудниками [13] при определении 12 элементов (в том числе и цинка) в воздухе применили метод сжигания фильтра с пробой в искровом разряде. Был использован спектрограф с дифракционной решеткой 1200 штр/мм. Чувствительность определения цинка

$3 \cdot 10^{-7}$ г, точность — $\pm 25\%$. Время, необходимое для проведения одного определения, составляет 5 мин.

Кадмий

Для анализа просасывают 100 л воздуха, после чего фильтр ФПП-15 с пробой переносят в стаканчик, заливают 10 мл горячей дистиллированной воды и отсасывают жидкость под вакуумом на воронке Бюхнера. Полученный фильтрат выпаривают досуха на водяной бане, добавляют 0,3 мл 5%-ого раствора хлористого натрия и доводят объем до 1 мл горячей дистиллированной водой.

Для количественного определения кадмия в пробе готовят синтетические эталоны. Головной эталон с концентрацией кадмия 1 мг/мл получают растворением 0,275 г азотнокислого кадмия в небольшом количестве дистиллированной воды, после чего объем доводят до 100 мл. Из него путем разбавления готовят растворы с концентрацией кадмия $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, используемые как рабочие эталонные растворы. Предварительно в растворы вводят по 3 мл 5%-ого раствора хлористого натрия. Эталоны и пробы наносят на обработанные 3%-ым раствором полистирола в бензоле угольные электроды в количестве 0,06 мл и подсушивают под инфракрасной лампой.

Фотографирование спектров производят при следующих условиях: ширина щели спектрографа — 0,015 мм, сила тока дуги переменного тока — 5а, межэлектродный промежуток — 1,5 мм, экспозиция — 30 сек.; спектры фотографируют на фотопластинках (тип СП-III), чувствительностью 5,5 ГОСТ. Аналитической парой служат линия кадмия 326,1 нм и фон около нее.

Количественное содержание кадмия в пробах находят по градуировочному графику, построенному в координатах $\Delta S — \lg C$, по методу трех эталонов (рис. 31 в). Для пересчета содержания кадмия в растворе на воздух используют формулу (см. стр. 105).

Описанная методика позволяет определять кадмий в воздухе производственных помещений с чувствительностью, достаточной для обнаружения его ПДК. Относительная средняя квадратичная ошибка воспроизводимости для концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл составляет $\pm 10\%$.

средняя арифметическая ошибка единичного определения — $\pm 15\%$.

В методах Бертона [3] и Ландера с сотрудниками [13] кадмий в числе других элементов определяется сжиганием фильтра с пробой в источнике света (искре).

Для отбора проб воздуха Бертоном использовался специальный пробоотборник с держателем для беззольного бумажного фильтра. Полоска этой бумаги размером 8×2 см пропускается с постоянной скоростью через разряд между двумя чистыми графитовыми электродами. Бумага начинала обугливаться в местах искрового пробоя с испарением и возбуждением элементов, которые она содержит.

Эталонирование осуществлялось пропитыванием фильтров растворами солей соответствующих элементов.

Предельная обнаружимая концентрация, достигнутая авторами этой работы, составляет $1 \cdot 10^{-3}$ мг/м³, среднеквадратичная ошибка — 1—15%.

Кремний

Для анализа просасывают 90—100 л воздуха, после чего фильтр с пробой помещают в платиновый тигель. После озоления фильтра в тигле добавляют смесь, состоящую из 0,265 г карбоната калия и 0,265 г карбоната натрия, и все это тщательно растирают. После сплавления содержимое тигля растворяют в 5 мл бидистиллированной воды.

Для количественного определения кремния готовят эталонные растворы. Головной эталон с концентрацией кремния 1 мг/мл получают путем растворения 1,01 г кремнекислого натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) в бидистиллированной воде (объем доводят до 100 мл). Затем из этого раствора методом разбавления готовят эталонные растворы с концентрацией кремния $1 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, используемые при построении градуировочного графика (эталонные для определения кремния следует готовить и хранить только в полиэтиленовой посуде).

Эталонные и подготовленные пробы наносят по 0,06 мл на угольные электроды типа «рюмка» (диаметром и глубиной кратера 4 мм), обработанные 3%-ым раство-

ром полистирола в бензоле (2 каплями), и подсушивают под инфракрасной лампой. Перед обработкой полистиролом электроды как нижние, так и верхние обжигают в дуге переменного тока при силе тока 12 а в течение 1 мин. для освобождения от имеющегося в них кремния.

Фотографирование спектров проводят при следующих условиях: ширина щели спектрографа (ИСП-28) — 0,015 мм, сила тока — 8 а, межэлектродный промежуток — 1,5 мм, экспозиция — 40 сек; спектры фотографируют на фотопластинках тип II, чувствительностью 22 ед. ГОСТ. Аналитической парой служат линия кремния 251,6 нм и фон около нее.

Количественное содержание кремния в пробах находят по градуировочному графику, построенному в координатах $\Delta S - \lg C$, по методу трех эталонов (рис. 33 а). Для определения содержания кремния в воздухе используют приведенную ранее формулу.

Относительная средняя квадратичная ошибка воспроизводимости для концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл составляет $\pm 14\%$. Средняя арифметическая ошибка единичного определения — $\pm 25\%$.

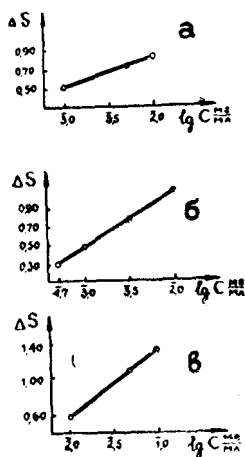


Рис. 33. Градуировочные графики для определения в воздухе: а — кремния; б — хрома; в — германия.

Кобальт

Спектрографическая методика определения кобальта в воздухе разработана Свердловским институтом охраны труда ВЦСПС [39]. Она основана на измерении почернения линии кобальта 304,4 нм и меди (элемент сравнения) 303,6 нм.

Пробы воздуха отбирают со скоростью 10—15 л/мин в таком количестве, чтобы навеска пыли на фильтре была не менее 0,1—0,3 мг. Фильтр с отобранной пробой переносится в фарфоровый тигель и озоляется в муфеле в течение 15 мин. при температуре 450—500° С. После

охлаждения тигля в него насыпается 500—600 мг окиси меди. Затем проба слегка перемешивается, пересыпается в агатовую ступку и тщательно перетирается пестиком в течение одного часа. В таком виде проба готова для анализа.

Эталоны с содержанием кобальта 0,3; 0,1 и 0,03% готовятся из окиси кобальта марки чда. Для этого навеска окиси кобальта в количестве 0,0634 г тщательно перемешивается в ступке с 0,1892 г трехокиси вольфрама и 14,7474 г окиси меди (основа). Содержание кобальта в пересчете на металлический в этом случае составит 0,3%. Последующие концентрации готовятся из предыдущей путем разбавления соответствующей навески эталона окисью меди.

Порошки проб и эталонов набиваются в кратер нижних электродов (глубина и диаметр кратера—3 мм). Верхние электроды заточены на конус.

Фотографирование спектра проводится на спектрографе ИСП-28 с трехлинзовой системой освещения при ширине щели 0,01 мм, экспозиция—20 сек. Источником возбуждения спектров служит дуга переменного тока (при силе тока 10 а) от генератора ДГ-2.

Градуировочный график строится в координатах ΔS (разность почернений линии элемента сравнения и анализируемого элемента) и $\lg C$ по методу трех эталонов. Чувствительность определения 15 мкг кобальта в сжигаемом объеме пробы, точность— $\pm 12\%$ относительных.

Хром

Для анализа просасывают 200 л воздуха, после чего фильтр с пробой помещают в бюкс и обрабатывают 5 мл горячей дистиллированной воды. В полученный раствор для повышения чувствительности и снижения фона в спектре добавляют 0,25 мл 10%-ого раствора хлористого натрия.

Эталонные растворы готовят следующим образом. Головной эталонный раствор, содержащий 1 мг/мл хрома, получают растворением 0,769 г азотнокислого хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в горячей дистиллированной воде (объем доводят до 100 мл). Из головного раствора ме-

тодом разбавления готовят рабочие эталонные растворы с концентрациями хрома $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл (во все эталоны добавляют по 10 мл 10%-ого раствора хлористого натрия, после чего объем доводят до 100 мл дистиллированной водой).

Растворы проб и эталонов наносят по 0,06 мл в кратер обработанных раствором полистирола угольных электродов (нижние электроды имеют кратер диаметром 4 мм и глубину 2 мм, верхние — заточены на конус с площадкой 1 мм) и подсушивают под инфракрасной лампой.

Фотографирование проводят при следующих условиях: ширина щели спектрографа — 0,018 мм, сила тока — 8 а, межэлектродный промежуток — 1,5 мм, экспозиция — 40 сек; спектры фотографируют на фотопластинках тип III, чувствительностью 5,5 ед. ГОСТ. Аналитической парой служат линия хрома 283,5 нм и фон около нее. Далее по эталонам строят градуировочный график (рис. 33 б), по которому определяют содержание хрома в растворе. При пересчете на содержание хрома в воздухе пользуются приведенной ранее формулой. Относительная средняя квадратичная ошибка воспроизводимости для концентрации хрома $5 \cdot 10^{-4}$ мг/мл составляет $\pm 14\%$. Средняя арифметическая ошибка единичного определения — $\pm 10\%$ (таблица 9).

Таблица 9

Экспериментальные данные по количественному определению хрома в воздухе

Введено хрома, мг/мл	Найдено хрома, мг/мл	Относит. арифмет. ошибка определения, %
$5 \cdot 10^{-4}$	$4,65 \cdot 10^{-4}$	+ 7,6
$5 \cdot 10^{-4}$	$5,76 \cdot 10^{-4}$	+15,0
$5 \cdot 10^{-4}$	$4,08 \cdot 10^{-4}$	-18,4
$5 \cdot 10^{-3}$	$5,16 \cdot 10^{-3}$	+ 3,2
$5 \cdot 10^{-3}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$	+ 8,0
$5 \cdot 10^{-3}$	$4,69 \cdot 10^{-3}$	- 6,2

Германий

Авторами данной книги разработана и опробирована в лабораторных и производственных условиях спектрографическая методика определения германия в воздухе.

Для анализа просасывают 100 л воздуха, затем фильтр с пробой помещают в стеклянный бюкс, где обрабатывают при нагревании 2—3 мл царской водки. В этот же раствор для повышения чувствительности добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора хлористого натрия и объем доводят дистиллированной водой до 5 мл.

Стандартные образцы готовят следующим образом. Головной эталон с содержанием германия 1 мг/мл получают растворением 0,100 г порошкообразного германия в 5 мл царской водки при кипении и затем разбавляют полученный раствор до 100 мл дистиллированной водой. Рабочие эталонные растворы готовят с концентрациями германия от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ мг/мл (на дистиллированной воде с добавлением 5 мл 10%-ного хлористого натрия на 100 мл эталона).

Растворы проб и эталонов наносят по 2 капли (0,06 мл) на угольные электроды, обработанные 3%-ным раствором полистирола в бензоле и подсушивают под ИК-лампой. Нижние электроды имеют кратер диаметром 4 мм и глубиной 2 мм, верхние — заточены на конус с площадкой 1 мм.

Фотографирование спектров осуществляют при следующих условиях: ширина щели спектрографа — 0,015 мм, сила тока — 8 а, межэлектродный промежуток — 1,5 мм, экспозиция — 40 сек. Применяются фотопластинки тип II, чувствительностью 22 ед. ГОСТ.

После обработки фотопластинок и их фотометрирования находят разность почернения линии германия 303,9 нм и фона около нее (или линии висмута 302,4 нм).

На рис 33 в изображен один из градуировочных графиков для определения германия в растворах.

Методика позволяет определять германий в воздухе с чувствительностью $5 \cdot 10^{-5}\%$, средняя квадратичная ошибка воспроизводимости для концентрации германия $5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл составляет $\pm 4\%$.

Марганец

Для анализа просасывают 30—50 л воздуха, после чего фильтр с пробой переносят в бюкс, обрабатывают 2 мл соляной кислоты и 3 мл бидистиллированной воды. Туда же для повышения чувствительности добавляют 0,25 мл 10%-ого раствора хлористого натрия.

Эталонные растворы готовят следующим образом. Головной эталон получают путем растворения 0,378 г хлористого марганца $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в бидистиллированной воде, объем доводят до 100 мл. Полученный раствор с концентрацией марганца 1 мг/мл служит исходным для приготовления последующих эталонных растворов с концентрациями марганца от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ мг/мл, в которые предварительно вносят по 5 мл 10%-ного раствора хлористого натрия, а затем, добавляя бидистиллированную воду, доводят объем до 100 мл. Растворы проб и эталонов наносят по 0,09 мл на обработанные 3%-ным раствором полистирола в бензоле угольные электроды с кратером диаметром 4 мм и глубиной 2 мм и подсушивают под инфракрасной лампой.

Фотографирование спектров проводят при следующих условиях: ширина щели — 0,018 мм, сила тока — 8 а, межэлектродный промежуток — 1,5 мм, экспозиция — 40 сек; используются фотопластинки типа II, чувствительностью 22 ед. ГОСТ. Аналитической парой служит линия марганца 280,1 нм и фон около нее.

Градуировочный график (рис. 34 а) строят по стандартным растворам, используя метод 3-х эталонов.

В таблице 10 приведены результаты количественного определения марганца в растворах.

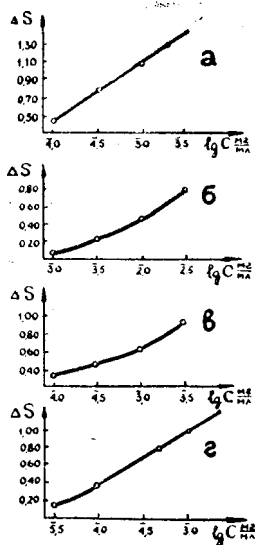


Рис. 34. Градуировочные графики для определения в воздухе:

а — марганца; б — теллура
в — меди; г — индия.

**Экспериментальные данные количественного
определения марганца**

Введено марганца, <i>мг/мл</i>	Найдено марганца, <i>мг/мл</i>	Относит. арифм. ошибка определения, %
$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,58 \cdot 10^{-4}$	+3,2
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	+15,0
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,47 \cdot 10^{-4}$	-10,0
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,90 \cdot 10^{-4}$	-2,0

Теллур

Для количественного определения предельно-допустимой концентрации теллура ($0,01 \text{ мг/м}^3$) необходимо отобрать 500 л воздуха.

Подготовку проб проводят следующим образом. Фильтр АФА с пробой помещают в бюкс, где обрабатывают 2 мл царской водки при нагревании. Далее в раствор добавляют 0,25 мл 10%-ого раствора хлористого натрия и весь объем доводят дистиллированной водой до 5 мл.

Головной стандартный раствор с концентрацией теллура 1 мг/мл получают путем растворения 0,1 г порошкообразного теллура особой чистоты в 8 мл царской водки при нагревании; затем раствор разбавляют дистиллированной водой, доводя его объем до 100 мл. Последующие эталонные растворы с концентрацией теллура $1 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-2}$ мг/мл готовят из головного с добавлением 5 мл 10%-ного раствора хлористого натрия на 100 мл раствора. Эталоны и пробы наносят по 0,09 мл на обработанные полистиролом в бензоле угольные электроды (с диаметром кратера 4 и глубиной 2 мм) и высушивают под инфракрасной лампой.

Спектры фотографируют на спектрографе ИСП-28 с трехлинзовой системой освещения при следующих условиях: щель — 0,015 мм, сила тока — 9а, межэлектродный промежуток — 2 мм, экспозиция — 45 сек.; применяют фотопластинки тип П, чувствительностью 16 ед. ГОСТ.

Аналитической парой служит линия теллура 238,5 нм и фон около нее. Градуировочный график строят по методу 3-х эталонов в координатах ΔS — $\lg C$ (рис. 34 б).

Средняя квадратичная ошибка воспроизводимости разности почернений ΔS для концентрации теллура $1 \cdot 10^{-2}$ мг/мл составляет $\pm 10\%$.

Вольфрам

Спектрографическая методика определения вольфрама в воздухе, разработанная Свердловским институтом охраны труда ВЦСПС [39], основана на измерении почернения аналитических линий вольфрама с длиной волны 289,6 нм и меди (элемент сравнения) 288,3 нм. Аппаратура, подготовка проб и эталонов и условия возбуждения и фотографирования спектров аналогичны описанным в методике для определения кобальта.

Чувствительность определения 5 мкг вольфрама в сжигаемом объеме пробы, точность — $\pm 12\%$ относительных.

Медь

Одним из авторов книги разработана спектрографическая методика определения меди в воздухе, с чувствительностью $5 \cdot 10^{-6}\%$.

Для анализа достаточно отобрать 100 л воздуха, после чего фильтр с пробой помещают в бюкс и обрабатывают 2 мл азотной кислоты (1 : 1). Полученный раствор далее разбавляют бидистиллированной водой, доводя его объем до 5 мл.

Стандартные образцы готовят следующим образом. Основной раствор с содержанием меди 1 мг/мл получают растворением при нагревании 0,100 г металлической меди особой чистоты в 5 мл азотной кислоты и разбавлением раствора бидистиллированной водой до 100 мл. Последующие растворы для построения градуировочного графика готовят разбавлением основного с концентрацией меди от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ мг/мл (предварительно в растворы эталонов и проб добавляют по 6 мл 10%-го раствора хлористого натрия в расчете на 100 мл раствора). Затем эталоны и пробы наносят по

0,09 мл на обработанные 3%-ым раствором полистирола в бензоле угольные электроды и сушат в боксе из оргстекла, в который поступает очищенный нагретый воздух.

Перед нанесением анализируемых образцов и стандартных растворов угольные электроды обжигают в дуге переменного тока в течение 30 сек при силе тока 10а для удаления из электродов возможных примесей меди.

Спектры фотографируют на спектрографе ИСП-28 с шириной щели 0,015 мм. Источником света служит дуга переменного тока от генератора ДГ-2 (ток — 10а, аналитический промежуток — 2 мм). В работе используются фотопластинки тип 1 для регистрации линии меди 324,7 нм с экспозицией 40 сек.

Один из градуировочных графиков, построенный по методу 3-х эталонов, показан на рис. 34 в.

Индий

Для спектрального определения индия в воздухе с чувствительностью $6 \cdot 10^{-10}$ г авторами настоящей книги разработана и опробована в лабораторных условиях следующая методика. 90—100 л загрязненного индием воздуха просасывают через фильтр марки АФА. Затем фильтр с пробой переносят в стаканчик и обрабатывают 10%-ым раствором соляной кислоты при нагревании на водяной бане. Далее жидкость отсасывают под вакуумом, фильтруют, выпаривают досуха, добавляют 0,3 мл 5%-ого раствора хлористого натрия и объем доводят до 1 мл 10%-ым раствором соляной кислоты.

Для количественного определения индия в пробе готовят синтетические эталоны. Головной эталон, содержащий 1 мг/мл индия, получают растворением 0,1 г металлического индия «особой чистоты» в 10%-ом растворе соляной кислоты при слабом нагревании (объем доводят этой же кислотой до 100 мл). Этот раствор используют для приготовления рабочих эталонных растворов с концентрацией индия от $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ мг/мл (эталонные растворы готовят на дистиллированной воде с добавлением 3 мл 5%-ого раствора хлористого натрия на каждые 100 мл раствора).

Растворы проб и эталонов наносят по 0,06 мл на угольные электроды со сферическим углублением в 1 мм,

обработанные 3%-ым раствором полистирола в бензоле и высушивают под инфракрасной лампой.

Фотографирование спектров проводят при следующих условиях: ширина щели спектрографа — 0,015 мм, сила тока — 8а, межэлектродный промежуток — 1,5 мм, экспозиция — 10 сек., фотопластинки — тип II, чувствительностью — 22 ед. ГОСТ. Аналитической парой служит линия индия 325,6 нм и фон около нее.

Количественное содержание индия в пробах находят по градуировочному графику, построенному в координатах $\Delta S - \lg C$, применяя метод трех эталонов (рис. 34 г).

§ 2. Атомно-абсорбционные методы

Свинец

Атомно-абсорбционные методы определения свинца и его соединений в воздухе разработаны исключительно за рубежом [40—45].

Оманг [40] описывает методику определения свинца в атмосферном воздухе на спектрофотометре Перкин—Эльмер 303 с графитовой кюветой в качестве атомизатора.

Пробы отбирались на фильтры MF — Millipore, присоединенных к портативному насосу производительностью 2,7 л/мин. Далее фильтр с пробой обрабатывали азотной кислотой (1 : 1), промывали теплой водой и доводили объем раствора водой до 50 мл. С помощью микропипетки небольшие количества образца вводили в графитовую кювету, снабженную программным устройством для различных режимов сушки и обжига, предшествующих атомизации. Температура сушки равнялась 100°, температура обжига — 330°, а температура атомизации — 1900° С, продолжительность каждой операции — 30 сек.

В методике измерялось атомное поглощение для линии свинца 217 нм, а неселективное поглощение — по линии 209,8 нм. Чувствительность определения в случае отбора проб в течение 10 мин. и введении в кювету 0,02 мл раствора составила 0,7 мкг/м³ на 1% поглощения.

Описанная методика была использована для анализа воздуха г. Осло, содержащего от 3,3 до 12,2 мкг/м^3 свинца. Воздух с большим содержанием свинца (8—12 мкг/м^3) анализировался с помощью пламенного спектрофотометра Перкин — Эльмер 403.

В работе [41] для определения свинца на фильтрах автоматических воздушных пробоотборников был применен пламенный спектрофотометр Техтрон АА-5. Фильтры с пробами свинца обрабатывают 2 мл 0,25 н. азотной кислоты, нагревают в течение 30 мин и полученные растворы непосредственно распыляют в воздушно-ацетиленовое пламя.

Абсолютная чувствительность метода 0,1 мкг ; градуировочная кривая линейна до концентраций свинца — 5 мкг/мл .

Томсон [42] описывает методику атомно-абсорбционного определения 13 элементов (в том числе и свинца) в загрязнениях атмосферного воздуха с высокой чувствительностью. Так, например, для свинца она составляет $2 \cdot 10^{-3} \text{ мкг/м}^3$.

Прямое определение содержаний свинца в воздухе рабочих помещений при производстве тетраметилсвинца с помощью атомно-абсорбционного спектрометра изложено в работе Тиллица [45].

Ртуть

В настоящее время определение паров ртути в воздухе в подавляющем большинстве случаев проводят атомно-абсорбционным методом (см. гл. VII). Органические и неорганические ее соединения также определяют этим методом [46—48].

Христиан и Робинсон [47] предлагают методику прямого атомно-абсорбционного определения ртути путем прососа загрязненного воздуха в непламенный атомизатор со скоростью 1 л/мин. Измерения проводят по резонансной линии ртути 253,7 нм. Предел обнаружения составляет 1,2 мкг/м^3 . Как утверждают авторы, определению не мешают ацетон, гексан, бензол и другие органические вещества.

В работе [48] для определения ртути в атмосфере и биологических материалах использовался спектрофото-

метр Перкин — Эльмер 403. Чувствительность определения органических и неорганических соединений ртути равна $0,02 \text{ мкг/м}^3$; время, необходимое для проведения анализа от отбора пробы до получения конечного результата, составляет 5 мин.

Кадмий

Атомно-абсорбционное определение кадмия в воздухе описано в ряде работ зарубежных исследователей [47, 49, 50].

Прямое атомно-абсорбционное определение кадмия в атмосфере с чувствительностью $0,02 \text{ мкг/м}^3$ предложено в работе [47]. Здесь описан также способ создания смесей известных концентраций кадмия с воздухом.

Серебро

Эдвардс [51] разработал методику атомно-абсорбционного определения серебра в воздухе. Пробы воздуха, содержащие серебро, вводились непосредственно в горелку атомно-абсорбционного спектрофотометра. Метод периодически контролировался параллельным отбором проб на фильтры и последующим анализом концентрата. Предел обнаружения — 3 мкг/м^3 .

Глава VI

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Настоящая глава посвящена описанию методов эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа вредных неорганических веществ в биологических материалах.

§ 1. Методы эмиссионного анализа

Ртуть

Ниже описана спектрографическая методика определения ртути в моче, разработанная В. А. Разумовым и Т. К. Айдаровым [1].

Источником света служит высоковольтная дуга малой мощности, получаемая от генератора ИГ-2 путем присоединения концов вторичной обмотки трансформатора непосредственно к электродам.

Исследуемые растворы наливают в чашечку из листовой платины, установленную на нижний массивный железный электрод. Верхний электрод (медный или вольфрамовый) толщиной 2,5—3 мм затачивают на конус. Для охлаждения нижнего электрода используют стеклянную воронку с водой. Дуга горит между верхним электродом и поверхностью раствора.

Фотографирование спектра производят при следующих условиях: экспозиция — 8 мин., сила тока в первичной обмотке трансформатора — 4 а, во вторичной — 40—60 ма, межэлектродный промежуток — 2,5 мм. Источник резко фокусируют на щель спектрографа ИСП-28 с помощью однолинзовой системы.

Для количественного определения ртути в пробе мочи готовят эталонные растворы. Головной эталонный раствор с содержанием ртути 1 мг/мл получают путем рас-

творения 0,266 г двуокисной ртути в поглотительном растворе (раствор доводится до 100 мл в мерной колбе). Поглотительный раствор состоит из 2,5 г очищенного кристаллического йода и 30 г иодида калия, растворенных в небольшом количестве бидистиллированной воды, затем объем доводится водой до 3 л. Рабочие эталонные растворы готовят из головного раствора методом разбавления с концентрациями ртути $1 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$ мг/мл. Эталонные растворы разбавляют до 100 мл мочой, взятой у работников, не имеющих контакта со ртутью.

Пробу среднесуточного количества мочи наливают в чашечку без предварительной обработки. Так как время фотографирования (экспозиция) спектра довольно большое (8 мин), в чашечку по мере выгорания добавляют новые порции пробы или эталонного раствора. Добавление растворов производят осторожно длинной пипеткой через специальное отверстие в шкафчике, изготовленном из оргстекла.

Для количественного определения ртути используется градуировочный график, построенный в координатах: ΔS — разность почернения линии ртути 253,6 нм и молекулярной полосы в области 290 нм (линии сравнения) и $\lg C$ (рис. 35 а). Чувствительность метода — $7 \cdot 10^{-4}$ мг/мл. Средняя арифметическая ошибка определения составляет $\pm 20\%$.

И. И. Ракин и А. С. Цурак [2] определили ртуть в биологических материалах спектрографическим методом, используя принцип раздельного испарения и возбуждения спектра. Испарение ртути из предварительно обезвоженной пробы, проводилось в миниатюрной электропечке.

Анализы проводились на спектрографе ИСП-22 в дуге переменного тока с силой 18—20 а. Чувствительность метода — $1 \cdot 10^{-4}\%$.

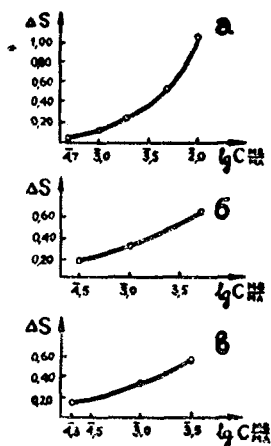


Рис. 35. Градуировочные графики для определения:

а — ртути в моче; б — свинца в моче; в — свинца в крови.

Чолак [3] описал спектрографическую методику определения целого ряда металлов (свинца, ртути, хрома, цинка, меди и т. д.) в биологических жидкостях. Для количественного определения ртути, а также мышьяка, хрома, цинка, сурьмы и др. автор рекомендует применять предварительное обогащение пробы. В качестве спектроскопического буфера в работе использовалась смесь солей натрия, кальция, магния. В таблице 11 приведена чувствительность определения некоторых элементов, полученных автором.

Таблица 11

Чувствительность определения некоторых элементов в биоматериалах [3]

Определяемый элемент	Длина волны, <i>н.м</i>	Чувствительность, <i>мг/мл</i>
Алюминий	308,2	$2 \cdot 10^{-5}$
Сурьма	259,8	$4 \cdot 10^{-4}$
Мышьяк	278,0	$1 \cdot 10^{-3}$
Висмут	306,8	$2 \cdot 10^{-5}$
Кадмий	326,1	$4 \cdot 10^{-4}$
Хром	298,6	$2 \cdot 10^{-4}$
Медь	327,4	$2 \cdot 10^{-5}$
Железо	302,0	$2 \cdot 10^{-5}$
Свинец	283,3	$2 \cdot 10^{-5}$
Магний	285,2	$1 \cdot 10^{-5}$
Марганец	280,1	$2 \cdot 10^{-5}$
Ртуть	253,6	$2 \cdot 10^{-4}$
Никель	305,0	$4 \cdot 10^{-4}$
Фосфор	253,6	$5 \cdot 10^{-3}$
Кремний	288,1	$2 \cdot 10^{-4}$
Серебро	328,0	$1 \cdot 10^{-5}$
Натрий	330,2	$2 \cdot 10^{-3}$
Таллий	276,8	$2 \cdot 10^{-5}$
Олово	284,0	$2 \cdot 10^{-5}$
Цинк	330,2	$2 \cdot 10^{-3}$

Петерсон [5] подробно описал методику определения свинца в крови химико-спектральным методом. Исследования выполнялись на спектрографе большой дисперсии. Источником возбуждения спектров служила высоковольтная дуга переменного тока (2,5 а).

Подготовка проб к анализу сводится к следующему: 10 мл крови с добавкой 0,4 мл оксалата натрия (антикоагулят) помещали в кварцевую чашку, содержащую 5 мл дважды дистиллированной воды и выпаривали досуха под ИК-лампой в течение 2 часов. Затем проба прокаливалась в муфельной печи при температуре 450—500° С до постоянного веса. Полученная зола после охлаждения растворялась в 1 мл азотной кислоты. Далее раствор выпаривался и проба вновь помещалась в печь на 2 часа. После этого зола растворялась в 5 мл 20%-ного раствора соляной кислоты и объем доводился дистиллированной водой до 10 мл. Для анализа использовалось 0,1 мл этого раствора.

При количественных определениях в качестве внутреннего стандарта использовался висмут и спектроскопический буфер. Последний готовился следующим образом: 170,5 г хлористого натрия, 63,5 г хлористого калия, 31,5 г хлористого кальция (с шестью молекулами воды), 20,0 г хлористого магния (с шестью молекулами воды), 37,5 г однозамещенного фосфата натрия (с одной молекулой воды) и 1,0 г железа (растворенного в соляной кислоте) растворялось в дважды дистиллированной воде и объем доводился до 1 л. Автор указывает однако, что другими исследованиями получены удовлетворительные результаты с использованием в качестве буфера раствора азотнокислого натрия.

Из рассмотрения этой методики видно, что применение ряда химических процедур значительно увеличивает продолжительность анализа (до 12—15 часов).

В. А. Разумовым и Т. К. Айдаровым [6—8] разработан быстрый спектрографический метод определения свинца в крови и моче.

В результате исследований было выяснено, что влияние тяжелых элементов на интенсивность линии свинца отсутствует, поэтому эталоны для анализа биологиче-

ских объектов готовились (как и при анализе воздуха) на дистиллированной воде с добавкой хлористого натрия.

Применяемая аппаратура, условия фотографирования и обработка электродов аналогичны изложенным ранее (гл. V).

Подготовка мочи для анализа заключается в следующем: из суточного количества мочи отбирают 100 мл и после этого проводят обогащение упариванием в пять раз с добавлением 3 мл концентрированной азотной кислоты.

Для анализа крови достаточно 0,5 мл. Кровь берут из вены и выливают в маленький стаканчик.

Пробы мочи в количестве 0,06 мл наносят на угольные электроды с кратером диаметром 4 и глубиной 2 мм.

Для построения градуировочного графика готовят эталонные растворы с концентрацией свинца от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ мг/мл для мочи и $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл — для крови с добавкой 10 мл 10%-ого раствора хлористого натрия. Эталонные растворы наносят на электроды также в количестве 0,06 мл. Для каждого эталона и пробы готовят по три — четыре электрода.

Электроды с растворами эталонов и пробами мочи сушат под инфракрасной лампой, а электроды с кровью — при комнатной температуре (во избежание вспучивания крови при нагревании). Для закрепления пробы крови в электроде на нее наносят каплю раствора полистирола. Аналитической парой служат линии свинца 283,3 нм и фон около нее.

Количественное содержание свинца в пробах мочи и крови находят по градуировочным графикам, представленным на рис. 35 б, в.

Чувствительность определения свинца в крови и моче составляет: относительная — $1 \cdot 10^{-5}\%$, абсолютная — $1 \cdot 10^{-9}$ г.

Учитывая то, что в норме содержание свинца в моче не должно превышать 0,05 мг/л, а в крови — 0,008 мг/л, чувствительность описанной методики вполне достаточна для практического применения без дополнительного концентрирования, которое отнимает много времени и усложняет анализ.

Цинк

В норме кровь человека содержит $4,6 \cdot 10^{-3}$ — $6,7 \cdot 10^{-3}$ мг/мл цинка, в моче содержание его колеблется в весьма широком интервале (от 0,25 до 1,6 мг в суточном количестве).

Химико-спектральный метод определения цинка и целого ряда металлов в биологических материалах описан в работе Амбергера [10].

Для подготовки биосубстрата применялось как сухое озоление, так и сожжение с кислотами и последующим извлечением анализируемых примесей из пробы дитизоном. Далее дитизонаты металлов подвергались анализу в высоковольтной дуге напряжением 600 в, силой тока 3—6 а.

Чолак [11] для количественного спектрографического определения некоторых элементов в биологических материалах, в том числе и цинка, рекомендует применять предварительное обогащение пробы. Автор подробно обсуждает возможности метода, аппаратуру и способы очистки электродов от примесей. Чувствительность метода (при определении цинка) — $2 \cdot 10^{-3}\%$.

Упомянутые выше и некоторые другие спектральные методы определения цинка в биосредах, опубликованные за рубежом, например в [12], длительны и трудоемки. Чувствительность их также невысока.

Ниже описана разработанная авторами спектрографическая методика определения цинка и его соединений в крови и моче с чувствительностью — $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Применяемая аппаратура и условия фотографирования в этом случае аналогичны изложенным при определении цинка в воздухе (гл. V).

Из суточного количества мочи отбирают 10 мл, добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и раствор упаривают до 2 мл на водяной бане.

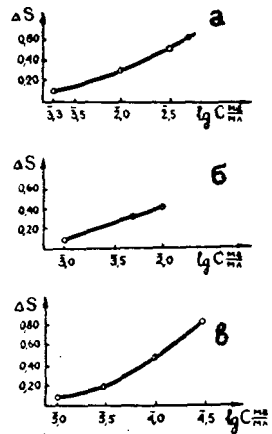


Рис. 36. Градуировочные графики для определения в крови и моче: а — цинка; б — калия; в — марганца.

Пробы мочи и крови (по 0,09 мл) наносят на подготовленные электроды. Электроды с пробой мочи подсушивают под ИК-лампой, а с пробой крови — в сушильном шкафу.

Для построения градуировочного графика (рис. 36 а) используют эталонные растворы, применяемые в случае анализа проб воздуха, с той лишь разницей, что на 100 мл раствора добавляют 10 мл 10%-ого раствора хлористого натрия.

Кремний

П. Е. Сыркина [15] применила спектрографическую методику для определения кремния в крови. Для анализа в этом случае использовались медные электроды, предварительно обработанные 10%-ым раствором азотной кислоты, т. к. освободиться от кремния в угольных электродах автору не удалось. Кровь разбавлялась раствором $K_3Fe(CN)_6$. Источником возбуждения спектров служила искра. Количественное определение проводилось по линиям кремния 251,6 и 288,1 нм.

М. В. Алексеева, В. И. Белозерская [16] определили кремний в крови с чувствительностью $5 \cdot 10^{-4}$ мг% на спектрографе ИСП-22 при освещении щели шириной 0,005 мм с помощью цилиндрического конденсора. Расстояние от источника до щели прибора выбрано равным 52—54 см. Для работы применялись специальные угольные электроды, очищавшиеся от кремния прокаливанием в течение 3—5 мин в дуге при силе тока 8а. Источником возбуждения спектров служила дуга переменного тока. Экспозиция составляла 50—60 сек. Спектры фототригировались на фотопластинках «спектральные» тип 1.

Кровь в количестве 0,05 мл вносилась в отверстие угольного электрода глубиной 4 мм, подсушивалась и сжигалась вместе с внесенной (после или до высыхания) бурой или содой.

Стандарты готовились из водного раствора кремнекислого натрия, в котором предварительно определялась концентрация кремния. Растворы хранились в парафинированной посуде.

Необходимо отметить, что при данных условиях анализа чувствительность $4 \cdot 10^{-4}$ мг% (порядка $10^{-7}\%$),

видимо, недостижима, а полученные авторами результаты следует объяснить загрязнением.

Ниже описана разработанная авторами методика определения кремния в крови и моче с относительной и абсолютной чувствительностью $3 \cdot 10^{-5}\%$ и $2 \cdot 10^{-8}$ г соответственно.

При определении кремния в моче пробу отбирают из среднесуточного количества ее (для анализа достаточно несколько *мл*). В случае определения кремния в крови (взятую из вены) ее следует разбавить в 5 раз бидистиллированной водой и сразу же нанести (0,06 *мл*) микропипеткой на приготовленные электроды. Электроды с пробами мочи сушат под инфракрасной лампой, а с пробами крови — при комнатной температуре.

Эталоны для построения градуировочного графика (рис. 36 б) готовят так же, как и для анализа воздуха, с той лишь разницей, что в них предварительно вводят по 10 *мл* синтетического раствора (объем доводят бидистиллированной водой до 100 *мл*). Последний в случае анализа крови представляет собой раствор, состоящий из 10 г хлористого натрия, 0,108 г хлористого кальция и 0,196 г однозамещенного фосфата аммония, растворенных в бидистиллированной воде (общий объем 100 *мл*).

Синтетический раствор для анализа мочи состоит из 10 г хлористого натрия, 8 г хлористого калия, 0,35 г хлористого кальция, 0,4 г сернокислого магния, 0,03 г однозамещенного фосфата аммония и 2 г мочевины, растворенных в бидистиллированной воде (общий объем — 100 *мл*).

Условия возбуждения и фотографирования спектров аналогичны тем, которые выбраны для определения кремния в воздухе (гл. V).

Марганец

Спектрохимический метод определения марганца в биологических субстратах (кровь, моча, ткани) описан в работе Чолака и Хуббарда [17]. Методика основана на реакции марганца с диэтилдитиокарбонатом натрия. От мешающих примесей марганец отделяется экстрагированием образующегося комплекса хлороформом. Пробы биоматериалов разрушались сухим (при температуре 500°C) или мокрым (обработка серной, азотной или

хлорной кислотами) озолением. Чувствительность метода — 0,05 мкг/мл.

М. А. Бугаевой [18] разработана спектрографическая методика определения марганца и свинца в крови. Анализ проводился по методу трех эталонов, приготовленных из спектрально-чистых солей сернистого марганца и азотнокислого свинца с добавлением «третьих» элементов (солей натрия и калия), повышающих интенсивность спектральных линий марганца и свинца.

Подготовка проб заключается в следующем. На дно тигля вносится навеска спектрально-чистого угольного порошка (6 мг), закладывается кусочек обеззоленного фильтра и на него наносится 0,1 мл крови или стандартного эталона. Тигель ставится в муфельную печь; проба сначала подсушивается, а затем озоляется при температуре 420—450° в течение 45 мин до получения тонкой легко распадающейся пленки. Зола тщательно перемешивается с угольным порошком и набивается в электроды. Угольный порошок применяется в качестве спектроскопического буфера. Он способствует стабилизации горения дуги, препятствует спеканию пробы и выбросу ее из электрода.

Для полного сжигания пробы и лучшего разогрева электрода выбрана определенная форма угольного стержня с тонкими стенками и небольшим углублением (2 мм).

Измерение интенсивности почернения проводилось на микрофотометре МФ-4 по линиям марганца 280,1 и свинца 283,3 нм. Концентрация этих элементов находилась путем построения градуировочного графика в координатах: $\Delta S - \lg C$. В качестве внутреннего стандарта использовался фон. Чувствительность метода 0,01 мг%. Ошибка анализа составляет $\pm 8-13\%$.

Быстрый спектрографический метод определения марганца в крови и моче с чувствительностью — $1 \cdot 10^{-6}\%$ рекомендуют авторы данной книги.

Из суточного количества мочи берут 10 мл, добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают на водяной бане до 2 мл. Кровь, взятую для анализа, сразу же наносят на электроды (при длительном хранении крови к ней добавляют несколько капель гепарина для предотвращения свертывания). Электроды с каналом диаметром 4 мм, глубиной 2 мм перед нанесе-

нием проб крови, мочи и эталонов (по 0,09 мл) пропитываются 3%-ым раствором полистирола в бензоле.

Эталонные растворы те же, что при определении марганца в воздухе, лишь с добавкой 10 мл 10%-ого раствора хлористого натрия на 100 мл раствора.

Аппаратура и условия съемки спектров идентичны тем, которые описаны ранее (гл. V).

Для количественного определения марганца в исследуемых пробах используется градуировочный график, построенный в координатах: ΔS — разность почернения линии марганца 280,1 нм и фона и $\lg C$ по методу 3-х эталонов (рис. 36 в).

Относительная средняя квадратичная ошибка воспроизводимости концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ мг/мл составляет $\pm 12\%$, средняя относительная арифметическая ошибка единичного определения — $\pm 10\%$ для марганца в крови и $\pm 15\%$ в моче.

Бериллий

Спектрографическая методика определения бериллия в природных водах и биологических субстратах описана в работе Н. Н. Петровой [19].

В случае анализа природной воды автор рекомендует предварительное обогащение (выпаривание до сухого остатка 0,5—1 л воды, подкисленной 2—3 мл серной кислоты (1 : 1)). Полученный таким способом концентрат в количестве 50—100 мг, затем подвергается спектральному анализу.

Фотографирование спектров производилось на спектрографе ИСП-28 с трехлинзовой системой освещения при ширине щели 0,02 мм. Источником света служила дуга переменного тока от генератора ДГ-2. Сила тока дуги — 18 а. Расстояние между электродами не превышало 3 мм. Исследуемые пробы помещались в верхний и нижний электроды, что позволяет увеличить навеску в 2 раза и сократить время сжигания ее до 3,5 мин.

Спектры фотографировались на пластинках тип 1 чувствительностью 1,2 ед. ГОСТ. Измерялась разность почернений линии бериллия 234,86 нм и фона.

Эталоны готовились на искусственной основе — смеси обезвоженных сернокислых солей кальция, натрия и магния, взятых в равных соотношениях. Бериллий вво-

дился в основу в виде раствора серно-кислого бериллия в заданных количествах. Серия стандартных растворов бериллия с концентрациями 0,1; $1 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-4}\%$ вводилась в основу для получения эталонных порошков с такими же концентрациями бериллия.

Градуировочный график (рис. 37 а) строился в координатах:

$\frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$ — относительная

интенсивность линии бериллия и фона около нее; C — концентрация эталонов бериллия. Средняя относительная ошибка анализа составляет 6%.

Полученные данные спектрального анализа в весовых процентах к сухому остатку можно перевести в абсолютные содержания ($мкг/мл$). Для этого необходимо знать вес сухого остатка воды и объем выпаренной воды. Пересчет производят по формуле:

$$a = \frac{p \cdot C}{100} \cdot 1000,$$

где a — содержание бериллия в воде ($мкг/л$);

p — величина сухого остатка ($мг/л$);

C — найденная концентрация бериллия (весовые %).

Чувствительность спектрального определения бериллия в сухом остатке воды — $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Описанной методикой автор анализировал также и биологические материалы. В этом случае озоленную пробу биосубстрата смешивали с графитовым порошком в отношении 1 : 1 по весу, чувствительность определения — $5 \cdot 10^{-5}\%$.

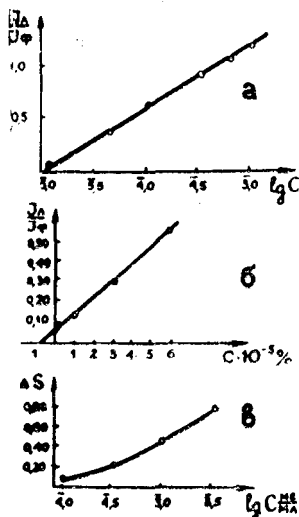


Рис. 37. Градуировочные графики для определения:

а — бериллия в сухих остатках вод; б — меди в крови; в — хрома в крови.

Н. П. Тимакин [20] разработал методику определения меди в сыворотке крови, которую готовили к анализу по способу «сухой плазмы». К отцентрифугированной сыворотке или плазме крови добавляли раствор азотнокислого железа (элемент сравнения) и раствор хлористого натрия (наполнитель), все тщательно перемешивали, высушивали в термостате до постоянного веса при температуре 130° С в течение 3 часов. Полученную смесь растирали и вводили в кратер угольного электрода.

Анализ проводился на спектрографе ИСП-28 в дуге переменного тока. Медь определяли в пределах $2,5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}\%$. Средняя относительная ошибка определения составляла 7,6%.

В работе И. С. Гулько [21] использованы спектрографическая и колориметрическая методики для определения среднего содержания и предела колебаний некоторых микроэлементов (в том числе и меди) в крови и органах человека.

Для исследования кровь брали из вены. Пробы подсушивались в сушильном шкафу при температуре 100° С, затем сжигались в муфельной печи при температуре 500° С в течение 24 часов. Полученная зола растворялась в 1 мл буферного раствора.

Анализ проводился на спектрографе ИСП-28, спектры возбуждались в конденсированной искре (от генератора ИГ-3) при силе тока 4,5 а. Чувствительность метода — $1 \cdot 10^{-3}$ мг/мл, ошибка определения — 10%.

Ю. В. Чичуа [22] была предпринята попытка применения эмиссионного спектрального анализа для определения меди и железа в крови в условиях клиники. Анализ проводился без предварительного обогащения проб крови по методу добавок. Автор указывает, что для количественного анализа достаточно 0,05 мл необогащенной крови.

Электроды с нанесенной на них кровью подсушивались в сушильном шкафу при температуре 60° С в течение 30 мин. После этого на каждый электрод добавлялось по 0,05 мл молибдена (внутренний стандарт), а затем — эталоны по 0,05 мл.

Для съемки спектров применялся спектрограф ИСП-22, сила тока дуги — 6—7а, расстояние между

электродами — 2,5 мм, ширина щели — 0,02 мм, экспозиция — 40 сек. Чувствительность метода — $7 \cdot 10^{-4}$ мг/мл.

Методика, разработанная авторами данной книги, заключается в следующем. Кровь, взятую из вены, наносят на угольные электроды, обработанные 3%-ым раствором полистирола в бензоле. В случае длительного хранения к ней добавляют гепарин для предотвращения свертывания.

Анализ проводился по методу добавок, где в качестве основы для приготовления эталонов служила сама кровь.

В кратеры электродов наносили по 0,075 мл исследуемой крови и высушивали. Так готовился первый электрод для сжигания. На остальные наносили по 0,075 мл стандартных растворов в возрастающих концентрациях и снова высушивали. После этого на электроды наносилась одна капля полистирола в бензоле (для закрепления проб).

Фотографирование проводилось на спектрографе ИСП-28 с шириной щели 0,015 мм. Пробы сжигались в дуге переменного тока (сила тока — 9 а), межэлектродный промежуток — 2 мм, экспозиция — 35 сек. Измерялись почернения линии меди 327,4 нм и фона.

На рис. 37 б приведен градуировочный график для определения меди в крови; относительная чувствительность — $1 \cdot 10^{-5}\%$, абсолютная — $7,5 \cdot 10^{-9}$ г.

Хром

Нами разработан спектрографический метод прямого определения хрома в крови и моче.

Подготовка мочи к анализу заключалась в следующем. Из суточного количества мочи отбиралось 20 мл, добавлялся 1 мл концентрированной азотной кислоты и смесь упаривалась до 4 мл на водяной бане. Этим достигалось обогащение в 5 раз.

Кровь, взятая из вены, непосредственно наносилась (в количестве 0,06 мл) на электроды.

Стандартные растворы готовились, как и в случае анализа воздуха, на водной основе добавлением 10 мл 10%-ого раствора хлористого натрия на 100 мл раствора хрома.

Условия фотографирования спектров и аппаратура те же, что и при определении хрома в воздухе.

На рис. 37 в представлен один из градуировочных графиков, построенных по методу трех эталонов.

Чувствительность определения хрома в крови и моче составляет: относительная — $1 \cdot 10^{-5}\%$, абсолютная — $2 \cdot 10^{-9}$ г.

§ 2. Атомно-абсорбционные методы

Натрий и калий

Определение натрия и калия в крови методом атомной абсорбции описаны в основном в работах зарубежных исследователей [23—25]. Анализ натрия [24] производился путем непосредственного разбавления образцов в отношении 1 : 50 в случае использования линии 330,2 нм. Для линии 589,0 нм при определении его в образцах сыворотки требуется разбавление 1 : 1000. Полученные данные хорошо согласовались с результатами определения натрия эмиссионным пламенно-фотометрическим методом.

Калий в крови определялся Уиллисом [24] при ее разбавлении в отношении 1 : 50. К эталонам калия добавляли примерно такое же количество натрия, которое содержится в разбавленных образцах сыворотки.

Аналогичную методику использовали Херрманн и Ланг [25] для определения натрия и калия в сыворотке крови.

Кальций

Впервые результаты количественного определения кальция в сыворотке крови атомно-абсорбционным методом были опубликованы Уиллисом [28], который рекомендует предварительное осаждение протеина сыворотки с последующим разбавлением раствора хлоридом стронция в отношении 1 : 20. Добавлением стронция в раствор удавалось устранять уменьшение поглощения в присутствии фосфата и увеличение поглощения в присутствии щелочных металлов.

В этой методике головной раствор (1000 мкг/мл) готовится растворением предварительно высушенного кар-

боната кальция в минимальном количестве соляной кислоты с последующим разбавлением до расчетного объема. Техника измерений заключается в следующем: стандартные растворы (0,1—15 *мкг/мл*) распыляются в пламя и по данным фотометрирования строится градуировочный график в координатах: оптическая плотность — концентрация. Затем распыляется и фотометрируется анализируемый раствор и по градуировочному графику находится искомая концентрация. Проведение одного измерения, для которого необходимо 1—2 *мл* раствора, занимает 7 *сек.*

Цеттнер и Зелигсон [27] разбавляли сыворотку или плазму крови раствором, содержащим хлорид лантана, бутиловый и октиловый спирты и соляную кислоту. Авторы при определении кальция в этих объектах обходились без осаждения, приготавливая эталонные растворы, в которые добавляли протеин и натрий.

Ряд других методов определения кальция в биологических материалах подробно рассмотрены в монографии У. Славина [23].

Магний

Определению магния атомной абсорбцией в биологических объектах посвящено большое число работ [29—32].

Прямое определение магния в сыворотке крови описано Уиллисом [29, 31, 32].

Анализируемые растворы готовятся разбавлением 0,25 *мл* сыворотки крови до 5 *мл* (по 2,5 *мл* на два определения). Раствор распыляют в воздушно-ацетиленовое пламя и измеряют поглощение на длине волны магния 285,2 *нм.* Градуировочные графики строятся в координатах: оптическая плотность — концентрация. В интервале концентраций магния 0—1,5 *мкг/мл* графики линейны.

Х. Зайдель и В. Тиле [30] на экспериментальной установке, собранной в лабораторных условиях из отдельных конструктивных узлов (лампа с полым катодом, монохроматор, приемно-регистрирующая система, торелка, шкальный гальванометр) анализировали сыворотку крови на содержание магния.

Для приготовления стандартных растворов (с концентрацией 0,054; 0,122; 0,244; 0,344 *мг%* магния) авто-

ры рекомендуют использовать хлористый магний. В этом диапазоне градуировочный график практически прямолинеен (рис. 38).

Из четырех проверенных методов подготовки сыворотки к анализу (влажное озоление, удаление белков с помощью трихлоруксусной кислоты, разбавление водой, разбавление соляной кислотой) авторы рекомендуют (как наиболее простой и не уступающий по точности остальным методам) метод разбавления водой (1 : 10).

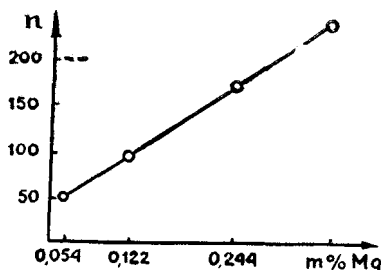


Рис. 38. Градуировочный график для атомно-абсорбционного определения магния в сыворотке крови.

Ртуть

Линдстром [4] определял ртуть в моче и других объектах атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре в пламени смеси кислород-водород. Абсолютная чувствительность метода — $1 \cdot 10^{-9}$ г. Расход образца для выполнения одного измерения — 2 мл.

Уиллис [32] описал методику обнаружения ртути, а также никеля и висмута в моче в диапазоне концентраций 50—500 мкг/мл.

В. А. Разумовым и Т. К. Айдаровым [34, 35] разработана методика определения ртути в моче. Авторы применили (в первом варианте) метод открытой газовой кюветы по Н. С. Полуэктову [33] с пропан-бутан-воздушным пламенем. Затем пламя было заменено кварцевой кюветой, нагреваемой электроспиралью, а монохроматор (ЗМР-3) — светофильтром УФС-1, сенсibilизированным с внутренней стороны салициловокислым натрием. Результаты анализа в том и в другом варианте были идентичны.

По второму варианту свет от лампы БУВ-15 (ртутная лампа низкого давления) направляется в открытую с торцов кварцевую кювету, куда подается распыленный воздухом раствор пробы. Нагрев кюветы электроспи-

ралью регулируется при помощи ЛАТР-1. Образующиеся свободные атомы ртути поглощают ультрафиолетовое излучение лампы, регистрируемое микроамперметром М-95 с наружным шунтом и шкалой с 50 делениями через фотоумножитель ФЭУ-18а с катодом, закрытым сенсibilизированным светофильтром толщиной 1 мм.

Для повышения чувствительности определения ртути в моче применен восстановитель — раствор хлористого олова.

Анализ пробы по методу добавок выполняется в следующей последовательности. Распыляют пробу мочи при давлении воздуха 0,5—0,7 ат (восстановитель при этом не подается) и устанавливают зайчик микроамперметра М-95 на делении 50. Этот отсчет соответствует I_0 , т. к. ртуть в моче без восстановления не обнаруживается. Затем вводят пробу мочи при одновременной подаче восстановителя. Снятый при этом отсчет соответствует I_x . Далее определяют оптическую плотность пробы D , равную $\lg \frac{I_0}{I_x}$. Аналогично находят оптическую плотность

еще для 2—3 проб мочи с известными добавками ртути и строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность — концентрация ртути.

Расход восстановителя должен быть небольшим ($\sim 0,1$ мл/мин) при сравнительно большом расходе образца — 2—3 мл/мин.

Чувствительность метода при указанных условиях равна $8 \cdot 10^{-6}\%$ (в чистых растворах $\sim 10^{-7}\%$). Ошибка воспроизводимости измерений равна $\pm 5\%$. Данные по определению относительной арифметической ошибки единичного определения представлены в таблице 12.

Время, необходимое для снятия одного отсчета при определении ртути в пробе, составляет 30 сек. Суточные изменения содержания натрия, кальция, магния и мочевины на определение ртути в моче не отражаются.

Свинец

Атомно-абсорбционному определению свинца в различных биологических материалах посвящены многочисленные работы [23, 33, 37—40].

Результаты определения ртути атомно-абсорбционным методом [35]

Введено ртути, $n \cdot 10^{-5} \%$	Найдено ртути, $n \cdot 10^{-5} \%$	Абсолютная ошибка	Относит. арифметич. ошибка, %	Средняя относит. арифметич. ошибка, %
1,0	1,10	+0,10	+10	±4
2,0	1,95	-0,05	-3	
3,0	2,95	-0,05	-2	
4,0	4,23	+0,23	+6	
5,0	4,65	-0,35	-7	
6,0	5,80	-0,20	-3	
7,0	6,87	-0,13	-2	
8,0	8,05	+0,05	-1	

Уиллис [32] описывает методику определения свинца в моче наряду с никелем, висмутом и ртутью, экстрагируя его в органический растворитель с использованием метиламилкетона. Автором была достигнута чувствительность $1 \cdot 10^{-5} \%$.

В. А. Разумов и др. [37] определяли свинец в моче, применяя удлиненную абсорбционную кювету для увеличения чувствительности анализа. В качестве источника излучения служила разрядная трубка с полым катодом, питаемая от однополупериодного выпрямителя. Полый катод изготовлялся из стального стержня, в полость которого помещался небольшой кусочек металлического свинца. В работе применялся монохроматор ЗМР-3.

Техника измерений, вычисление оптической плотности и построение графиков аналогичны описанным в методе определения ртути [35].

Авторами было установлено, что соли железа, меди, натрия не влияют на результаты определений, что подтверждают также Элвелл и Гидлей [38].

В ходе экспериментальных исследований были выбраны следующие оптимальные условия анализа: длина абсорбционной кюветы — 100 см, диаметр ее — 16 мм, ширина входной щели монохроматора — 0,03, выходной — 0,05 мм, давление горючего газа (водорода) — 0,025, а воздуха — 1 ат.

Средняя квадратичная ошибка воспроизводимости для концентрации $4 \cdot 10^{-5}\%$ свинца составляет $\pm 6,5\%$. Относительная чувствительность определения — $1 \cdot 10^{-5}\%$.

В заключение следует отметить, что наряду с описанными выше методами в отечественной и особенно зарубежной практике разработаны и нашли широкое применение атомно-абсорбционные методы анализа цинка, хрома, бериллия, кадмия и др. токсичных веществ и их соединений в разнообразных биологических материалах. Детальное их изложение читатель может найти в монографиях Б. В. Львова [40], Н. П. Иванова [39] и У. Славина [23].

Глава VII

ПРИБОРЫ-АНАЛИЗАТОРЫ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Спектральные методы анализа, описанные в предыдущих главах, в основном удовлетворяют требованиям, выдвигаемым санитарной химией. Однако при определении очень малых концентраций особо токсичных веществ, таких, как бериллий, свинец, ртуть и др., необходимы более экспрессные и чувствительные методы. В связи с этим важное значение приобретает разработка приборов-анализаторов для контроля одного или группы вредных веществ в воздухе, биологических материалах, промстоках и т. д.

Под анализаторами обычно подразумевают [4] автоматически или полуавтоматически действующее измерительное устройство, которое указывает количественно или качественно состав анализируемого вещества на основе измерения параметров, характеризующих его физические или физико-химические свойства.

Действие анализатора может быть непрерывным или периодическим. Отбор проб также может быть непрерывным или периодическим, ручным или автоматическим. Результат анализа, как правило, указывается по шкале или регистрируется, а критические значения могут сигнализироваться.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом применяются различные типы анализаторов, предназначенные для контроля целого ряда токсичных газов и паров [1—5]. В этой главе рассматриваются только оптические анализаторы для определения аэрозолей, паров некоторых неорганических вредных веществ и их соединений в воздухе и других средах*.

* В кн. Э. Н. Иовенко «Автоматические анализаторы и сигнализаторы токсичных и взрывоопасных веществ в воздухе» (изд. «Химия», М., 1972) описаны приборы в основном для определения органических веществ.

§ 1. Анализаторы ртути

Впервые прибор для измерения небольших количеств ртути в воздухе был описан Вудсоном [6]. Принцип действия его основан на измерении поглощения атомами ртути ультрафиолетового излучения с длиной волны 253,7 нм. На этом же принципе построены анализаторы фирмы Бекман [5]: одноручевой прибор К-21 имеет диапазон измерения концентрации ртути от 0,03 до 3 мг/м³. Другие приборы, например, К-23 и К-24, работают с двумя фотоэлементами методом сравнения, что повышает точность измерений. В этих приборах имеются два переключаемых диапазона измерений концентрации ртути: от 0,005 до 0,1 и от 0,03 до 3 мг/м³. Прибор К-24 снабжен звуковой сигнализацией, которая приводится в действие при определенной критической концентрации паров ртути.

Анализаторы ртути, созданные в нашей стране, также используют поглощение парами ртути ультрафиолетового излучения с $\lambda=253,7$ нм [2, 7—10]. Эти приборы представляют собой по существу атомно-абсорбционные фотометры, отличающиеся друг от друга размерами поглощающей кюветы и схемой приемно-регистрирующей системы.

В. А. Ипатовым и Л. П. Пахомовым разработан [7] простой фотоэлектрический прибор для определения концентрации паров ртути от 0 до 0,12 мг/м³. Прибор включает в себя ртутную лампу ПРК-4, фотоумножитель ФЭУ-18, блок питания, микроамперметр М-24, баллон с азотом для продувки измерительной кюветы, малогабаритный пружинный насос для протягивания воздуха через кювету. Все детали и узлы прибора смонтированы в одном металлическом кожухе. Вес прибора — 13 кг. Прибор удобен для определения больших количеств ртути, превышающих предельно-допустимую концентрацию, для быстрого выявления отдельных участков (помещений) с повышенной токсичностью. Подобный прибор для сигнализации насыщенности воздуха парами ртути в системах паросиловых устройств для железнодорожного транспорта сконструировали В. Г. Коган и В. Е. Котляр [8].

Более совершенный вариант переносного анализатора ртутных паров (ИКРП-450) для определения ртути

в пределах от 0,002 до 0,03 мг/м³, от 0,01 до 0,1 мг/м³, от 0,05 до 0,6 мг/м³ разработан Институтом гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР и ВНИИ Цветавтоматика (г. Москва) [9]. Схема прибора изображена на рис. 39. Воздух мембранным насосом 1 засасывается через фильтр 5 и с помощью трехходового крана 4 направляется в кювету 2, имеющую кварцевые окна на торцах. Излучение ртутной лампы 7, питаемое высокочастотным генератором 8, проходит через кювету и падает на магниевый фотоэлемент 10, на выходе которого после усиления 11 подключается измерительный прибор — микроамперметр 12.

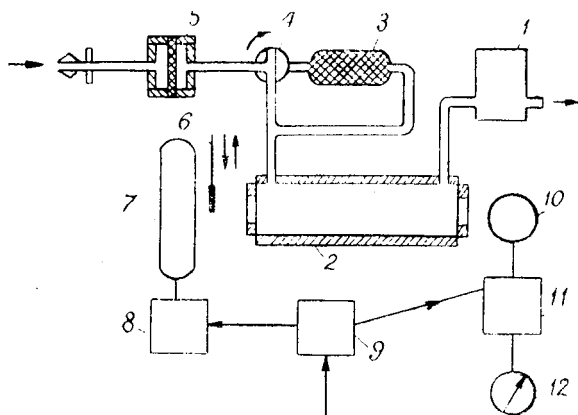


Рис. 39. Схема прибора ИКРП-450.

Для установки и проверки нуля прибора между ртутной лампой и кюветой вводится эталонная шторка 6, создающая затемнение, эквивалентное определенной концентрации ртути. При проверке калибровки прибора через кювету пропускается воздух, прошедший через фильтр 3 с йодированным углем.

Высокочастотный генератор и усилитель постоянного тока питаются от сети 220 в, 50 гц через стабилизатор напряжения 9.

Прибор состоит из двух блоков: измерительного и источника питания, помещенных в пластмассовый футляр, вес прибора — 11,5 кг.

Прибор имеет удлиненную полихлорвиниловую трубку с пылевым фильтром для дистанционного отбора пробы; погрешность измерения $\pm 10\%$ от верхнего предела каждой шкалы, время подготовки прибора к работе — 30 мин.

Отечественной промышленностью выпускается атомно-абсорбционный фильтрофотометр ОП-8301 для определения паров ртути в воздухе [2]. Излучение лампы ПРК-4, возбуждаемое высокочастотным генератором (при высокочастотном возбуждении лампы ПРК-4 около 70% излучаемой энергии приходится на линию $\lambda 253,7$ нм), пропускается через измерительную камеру и камеру сравнения, содержащую известное количество паров ртути. Оба световых пучка модулируются попеременно с помощью обтюратора и далее регистрируются одним фотоэлементом СЦВ-6. Ток, снимаемый с фотоэлемента и состоящий из двух компонентов, один из которых соответствует измерительному каналу, другой — каналу сравнения, подается на усилитель переменного тока, управляющий реверсивным двигателем. При равенстве световых потоков оба компонента равны, суммарный ток постоянен и, следовательно, двигатель остается в покое. При ослаблении светового потока вследствие поглощения парами ртути, один из компонентов фототока уменьшается, что приводит в действие реверсивный двигатель за счет появления на сопротивлении нагрузки усилителя переменного напряжения. Вращение двигателя происходит до тех пор, пока механически связанный с ним оптический клин, расположенный в канале сравнения, не скомпенсирует оба потока. Фильтрофотометр ОП-8301 снабжен отсчетным устройством, регистрирующим содержание ртути в воздухе непосредственно в концентрациях; чувствительность прибора — $5 \cdot 10^{-6}$ мг/л.

Авторами данной книги разработан прибор АР-1, обладающий высокой чувствительностью определения паров ртути в воздухе. Схема его показана на рис. 40.

Излучение лампы ПРК-4 1 поглощается парами ртути, находящимися в кювете 2 с кварцевыми окнами. Ослабленный в той или иной степени световой поток падает на катод фотоумножителя ФЭУ-18а 9. Сигнал с фотоумножителя, пройдя усилитель 10, регистрируется микроамперметром М-24 11, шкала которого проградуи-

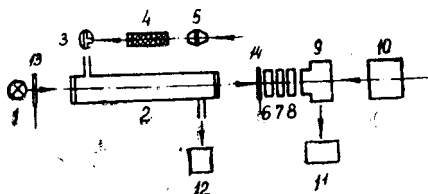


Рис. 40. Схема прибора AP-1.

рована в $мг/м^3$. Шторка 13 служит для полного перекрытия потока при установке нуля прибора, а шторка 14 — для имитации определенной концентрации паров ртути (эталонная шторка).

В абсорбционную кювету 2 попадает воздух, лишенный паров ртути или содержащий их, в зависимости от того, проходит ли он через фильтр 14, полностью поглощающий пары ртути. Кран 3 служит для переключения каналов прососа воздуха. Фильтр 5, изготовленный из ткани ФПП-15, поглощает частички пыли и дыма, находящиеся в воздухе. Воздух просасывается в кювету аспиратором 12.

Высокочастотные колебания (30—40 $мгц$) создаются генератором, собранным на лучевом тетраде 6ПП в триодном включении. Нагрузкой генератора является ртутная лампа ПРК-4. Режим работы ртутной лампы выбран таким, что преобладающая часть энергии ее приходится на излучение 253,7 $нм$.

Излучение ртутной лампы ПРК-4 падает на катод фотоумножителя ФЭУ-18а. Сигнал с анода фотоумножителя поступает на усилитель (лампа 6Н2П), который выполнен по балансной схеме с несимметричным входом и симметричным выходом. Для согласования с измерительным прибором (микроамперметр М-24) в схему введен дифференциальный катодный повторитель (на лампе 6Н1П).

Катод ФЭУ-18а закрыт светофильтрами УФС-1, ЖС-17, СЗС-10, (6, 7, 8 на рис. 40), которые делают его чувствительным только к ультрафиолетовому излучению ртутной лампы в области 253,7 $нм$.

Цепь накала усилителя (6Н2П) питается от полупроводникового стабилизатора напряжения, а анодные цепи усилителя и генератора (6ПП) — от отдельных выпрямителей и стабилизируются газовыми стабилизаторами.

Питание ФЭУ-18а осуществляется от повышающего трансформатора. Постоянное напряжение снимается с однополупериодного выпрямителя, собранного по схеме учетверения напряжения. Стабилизация осуществляется при помощи шести последовательно включенных стабилизаторов СГ13П. Это дает возможность производить ступенчатую регулировку напряжения питания ФЭУ-18а, что равносильно изменению его чувствительности.

Испытания прибора на Никитовском ртутном комбинате (г. Горловка, УССР) показали его работоспособность в условиях промышленных предприятий.

Действие прибора для определения паров органических соединений ртути (рис. 41) основано на термическом разложении этих соединений при 800°C и измерении паров ртути на регистрирующем спектрофотометре в ультрафиолетовой области спектра [11].

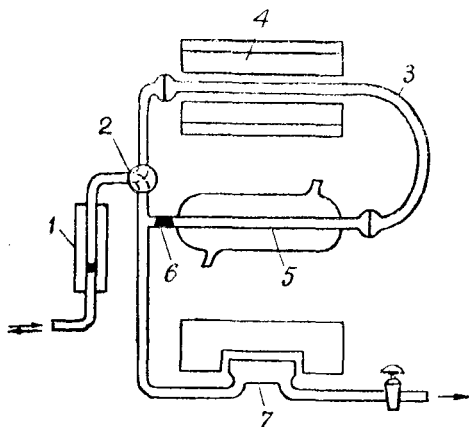


Рис. 41. Схема прибора для определения паров органических соединений ртути.

Анализируемый воздух с помощью небольшого вакуумного насоса со скоростью 5 л/мин просасывается через ротаметр 1, двухходовой кран 2 и поступает в кварцевую трубку 3, помещенную в печь 4. Температуры печи 800°C . Выделившиеся при разложении органических соединений ртути, пары ртути проходят через конденсатор 5, охлаждаемый водой, ватный фильтр 6 и поступают в спектрофотометр 7.

Скорость прохождения воздуха регулируется игольчатым клапаном, включенным перед вакуум-нососом. При прохождении воздуха через печь определяется сумма паров ртути и органических соединений ртути. Для установки нуля прибора поворотом двухходового крана анализируемый воздух направляют непосредственно в кювету спектрофотометра и определяют только пары ртути. По разности определяют органические соединения ртути.

Шкала спектрофотометра калибрована на определенные концентрации паров ртути.

Анализаторы для определения ртути и ее соединений в жидкостях (биоматериалы, сточные воды и т. п.) [12—15] основаны на том же принципе, что и фотометры для контроля паров ртути в воздухе. Один из таких приборов, собранный из отдельных блоков, описан Н. С. Полуэктовым и Р. А. Виткуным [13, 14]. Внешний вид прибора представлен на рис. 42. На оптической скамье расположены источник резонансного излучения ртути

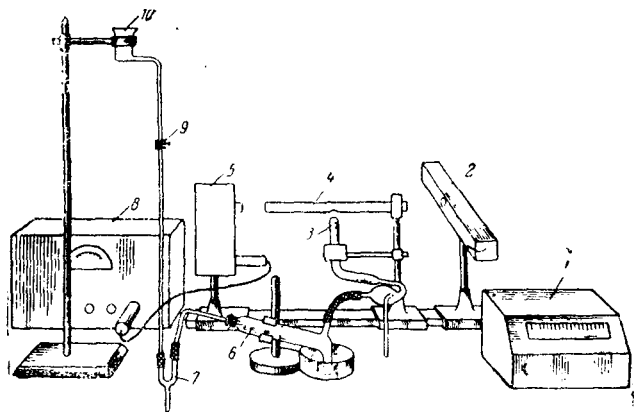


Рис. 42. Фотометр для определения ртути в жидкостях.

253,7 нм — бактерицидная лампа БУВ-15 2, горизонтальная железная или латунная трубка 4 длиной 20—60 см, диаметром 2—2,5 см с вырезом посередине, являющаяся кюветой для отходящих газов пламени и служащая для повышения чувствительности метода, горелка для пламени смеси с воздухом 3 и коробка 5 с фотоум-

пожителем ФЭУ-20 или другим, ему подобным. Ответствие в коробке против фотокатода, закрыто устройством со светофильтрами и пластинкой с люминофором, расположенных в следующем порядке: светофильтр УФС-1 пропускающий линию ртути 253,7 нм, стеклянная пластинка с люминофором, чувствительным к коротковолновому ультрафиолетовому излучению, желтый и голубой светофильтры ЖС-17 и СЗС-10. Люминофор трансформирует коротковолновое излучение в видимое, воздействующее на фотоумножитель. Светофильтры ЖС-1 и СЗС-10 служат для срезания фиолетовой и красной областей спектра. ФЭУ, закрытый устройством со светофильтрами и люминофором, становится нечувствительным к рассеянному дневному свету. Фототок ФЭУ измеряется микроамперметром М-95 1.

Фотоумножитель питается с помощью стабилизированного высоковольтного выпрямителя ВСМ-1 8. Раствор подается в пламя распылителем, работающим под действием сжатого воздуха ($0,7 \text{ кг/см}^2$) и снабженным камерой распыления 6. С помощью тройника 7, из сосудика 10 одновременно с анализируемым раствором может подаваться раствор хлорида олова для восстановления ртути до металла, что способствует ее переводу в газовую фазу.

При работе лампы БУВ-15 включают в сеть через феррорезонансный стабилизатор и дроссель и регулировкой напряжения на ФЭУ устанавливают фототок по шкале микроамперметра около деления 100 ($0,1$ или $1,0 \text{ мкА}$). Сжатый воздух в распылитель подают из компрессора, а пропан — из баллона. Затем зажигают пламя и, регулируя поступление горючего газа, получают небольшое слабосветящееся пламя с резко очерченным внутренним конусом.

Регулировкой зажима 9 на трубке дают раствор хлорида олова поступать в распылитель так, чтобы последний мог еще засасывать анализируемый раствор. После этого более точно устанавливают фототок по шкале микроамперметра на 100. Это будет соответствовать отсчету I_0 , а при введении в пламя анализируемого раствора — I . При количественных определениях, после вычисления оптических плотностей для эталонов, строят калибровочную кривую. Предел определения для чистых растворов — $0,01$ — $0,02 \text{ мкг/мл}$.

Более простая, отвечающая требованиям анализаторов, конструкция атомно-абсорбционного фотометра АР-2 для определения ртути в жидкостях разработана В. А. Разумовым и Т. К. Айдаровым [12]. На рис. 43 изображена схема этого прибора. Анализируемый раствор с помощью распылителя 1 подается в стеклянную камеру 2 и далее в нагреваемую электроспиралью кварцевую кювету 3, открытую с торцов. Одновременно с анализируемой пробой в распылитель поступает раствор хлористого олова — восстановителя для более полного перевода ртути из соединений в атомарное состояние.

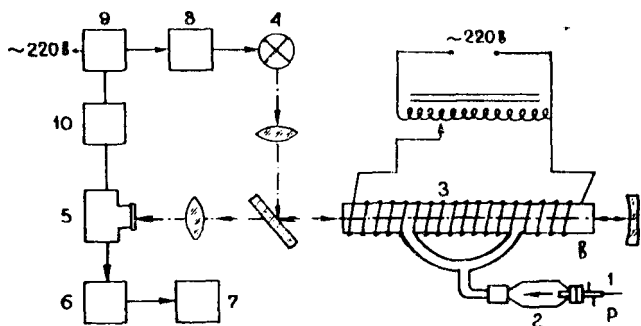


Рис. 43. Схема прибора АР-2.

Излучение ртутной лампы ПРК-4 4, работающей в высокочастотном режиме, поглощается образовавшимися атомами ртути в кювете 3. Величина этого поглощения пропорциональна содержанию ртути в исходной пробе посредством фотоумножителя ФЭУ-18а 5 и усилителя 6 регистрируется микроамперметром М-24 7.

Разряд в ртутной лампе возбуждается от высокочастотного генератора 8. Для устранения влияния колебаний напряжения питающей сети предусмотрен феррорезонансный стабилизатор напряжения 9.

Режим работы ртутной лампы выбран таким, что более 90% энергии ее приходится на излучение с длиной волны 253,7 нм.

Катод фотоумножителя так же как в приборе для определения ртути в воздухе закрыт набором светофильтров, состоящим из УФС-1 (сенсibilизированного со стороны катода салицилатом натрия), СЗС-10 и

ЖС-17, что делает ФЭУ нечувствительным к дневному рассеянному свету.

Фотоумножитель питается от отдельного выпрямителя 10, собранного на вторичной обмотке трансформатора по схеме учетверения напряжения. Стабилизация напряжения осуществляется газовым стабилизатором (СГ-302С).

Особенность оптической схемы заключается в том, что излучение ртутной лампы с помощью светоделиителя и зеркала дважды проходит через кювету, за счет чего повышается чувствительность определений ртути.

Все узлы прибора смонтированы внутри металлического корпуса с откидной крышкой и с ручкой для переноски. Блок генератора с лампой ПРК-4 крепится в верхней части корпуса прибора.

На передней панели установлен микроамперметр М-24, ручка регулировки нуля, эталонная шторка, имитирующая определенную концентрацию ртути в кювете, переключатель рода работы, переключатель шкал, тумблер, включающий питание прибора. Здесь же расположены ручки для регулировки расхода пробы и подачи восстановителя, манометр для регулировки давления воздуха.

С правой стороны корпуса находятся колодка для включения прибора в сеть и штуцер для подвода сжатого воздуха и стока жидкости из камеры распылителя.

Оптимальными условиями работы прибора, обеспечивающими максимальную чувствительность анализа, являются: расход исследуемого раствора — 8 мл/мин, расход восстановителя (SnCl_2) — 1 мл/мин, давление воздуха — 0,9 атм.

Для проведения количественных определений по стандартным растворам строится градуировочный график (рис. 44). Предельная чувствительность определения ртути в чистых растворах составляет $7 \cdot 10^{-6}$ мг/мл, в моче — $8 \cdot 10^{-5}$ мг/мл (абсолютная чувствительность 10^{-8} г).

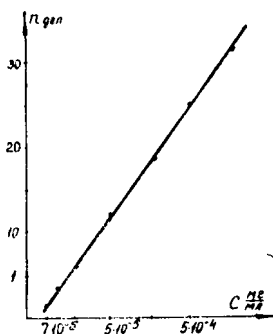


Рис. 44. Градуировочный график для определения ртути в жидкостях.

Время, необходимое для проведения одного определения (без учета времени для подготовки прибора и проб к измерениям), составляет 25—30 сек.

Прибор может быть использован для анализа ртути в сточных водах, биологических материалах (моча, кровь). В таблице 13 приводятся результаты определения ртути в нескольких пробах сточных вод Никитовского ртутного комбината (г. Горловка, УССР).

Таблица 13
Результаты определения ртути в сточных водах

На приборе АР-2, <i>мг/мл</i>	Хим. метод, <i>мг/мл</i>
$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$

§ 2. Анализатор свинца

Анализатор для определения аэрозолей свинца в воздухе разработан Аугеем [16]. Один из вариантов прибора, изображенный на рис. 45, представляет собой спектрографическую установку 1, состоящую из искровой камеры 2, источника света (искровой разряд) 3, небольшого кварцевого спектрографа Хильгера и устройства для прососа воздуха через камеру. Вся установка смонтирована на тележке.

При проведении измерений воздух со скоростью $0,3 \text{ м}^3/\text{мин}$ протягивается через искровую камеру между медными электродами диаметром 6 мм. Искровой разряд возбуждается от трансформатора 12 кв с минимальной емкостью (250 мкмкф), при этом возникающая в коротковолновой области искровая линия свинца с длиной волны 220,35 нм имеет благоприятное соотношение интенсивности к фону. Благодаря достаточно высокой дисперсии (1,6 нм/мм) и разрешению спектрографа удавалось зафиксировать довольно низкие

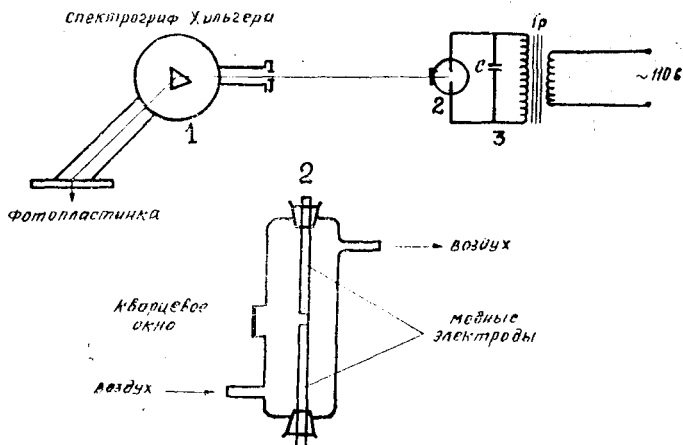


Рис. 45. Схема прибора Аугея.

концентрации свинца в воздухе ($0,0009 \text{ мг/м}^3$). При количественных определениях строились калибровочные графики по эталонам воздуха, содержащим известные концентрации тетраэтилсвинца. Контроль содержания свинца производился химическим методом с помощью дитизона.

Во втором варианте прибора был использован фотоэлектрический способ регистрации спектра излучения свинца ($\lambda 220,35 \text{ нм}$) методом интегрирования с помощью счетчика Гейгера аналогично описанному в работе Дуффендака и Морриса [17]. Применение счетчика в качестве приемника излучения весьма выгодно в данном случае, т. к. режим счета фотонов в ближнем ультрафиолете обеспечивает высокую чувствительность регистрации спектра.

§ 3. Анализатор бериллия

В работах Черчилля и Гилисона [18] и Вебба [19, 20] описывается устройство и принцип действия анализаторов для определения малых количеств бериллия и его соединений в воздухе производственных помещений. Приборы построены на непосредственном анализе воздуха, пропускаемого (с определенной скоростью) через

межэлектродный промежуток дугового разряда. На рис. 46 изображена блок-схема анализатора конструкции Вебба.

В приборе использован монохроматор с плоской дифракционной решеткой, работающей в 7-ом порядке. Применение такого монохроматора связано с необходимостью получения высокой дисперсии для отделения линии бериллия от линий других элементов (Fe, Si, Mg, Ca и т. д.), содержащихся в воздухе и возбуждающихся при прососе пробы воздуха через дуговую камеру.

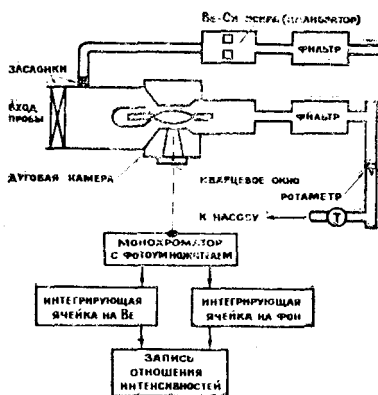


Рис. 46. Схема прибора Вебба.

Искровой калибратор (маломощная искра), горящая между электродами из бериллиевой бронзы, служит для эталонирования проб воздуха на бериллий. Пары бериллия из искрового калибратора потоком воздуха засасываются в дуговую камеру, где возбуждается спектр бериллия. В зависимости от скорости прососа воздуха в дуговом промежутке оказывается различная концентрация бериллия, которая регистрируется самописцем. Контроль содержания бериллия в воздухе осуществляется химическим методом. Предел обнаружения бериллия на приборе — 2 мкг/м^3 , диапазон измерений — от 3 до 80 мкг/м^3 .

В заключение следует отметить, что выше были рассмотрены существующие конструкции анализаторов только для ртути, свинца и бериллия, основанные на эмиссионном и атомно-абсорбционном методах спектрального анализа. Однако, как показывают исследования, проведенные в последнее время, аналогичные приборы могут быть созданы и для других элементов (Cd, Zn, Se).

Глава VIII

ОРГАНИЗАЦИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Успешное применение методов спектрального анализа для решения задач промышленно-санитарной химии в значительной степени зависит от правильной организации и разумного выбора необходимого оборудования лабораторий. Немаловажную роль играют также подбор обслуживающего персонала, рациональное размещение рабочих мест.

Общие положения по организации лабораторий спектрального анализа изложены в распоряжении Президиума АН СССР [1], в брошюре В. Ф. Смирнова и др. [2], в ряде книг и руководств по спектральному анализу [3—6].

Ниже рассматриваются основные требования, предъявляемые к спектральным лабораториям предприятий, научно-исследовательских учреждений, санэпидстанций, больниц и т. п., где занимаются вопросами контроля воздуха производственных помещений и биологических материалов на содержание вредных веществ.

В зависимости от характера и объема работы спектральные лаборатории можно разделить на два типа. К первому типу относятся спектральные кабинеты, имеющие один или два спектральных прибора и решающие сравнительно узкий круг аналитических задач. На заводах и других промышленных предприятиях кабинеты спектрального анализа либо входят в состав центральной заводской лаборатории, либо работа его строится при техническом руководстве со стороны ЦЗЛ.

Лаборатории второго типа имеют несколько спектральных приборов и установок, с помощью которых мо-

гут выполняться не только контрольные анализы, но и исследования научно-технического характера по усовершенствованию отдельных узлов аппаратуры, приемов и методов проведения анализа.

§ 1. Помещения и штаты

Помещения спектральной лаборатории (кабинета) должны находиться вдали от станков, машин и механизмов, вызывающих вибрацию. Площадь их должна быть достаточной для свободного размещения основного и вспомогательного оборудования и хранения материалов.

Необходимо обратить внимание на чистоту воздушной среды во всем объеме лабораторных помещений и особенно спектрографической комнаты, комнаты физико-химической обработки проб. Приточная общелaborаторная вентиляция должна снабжаться фильтрами двух ступеней [4]. В качестве фильтров первой ступени очистки употребляют грубоволокнистые сухие фильтры (стекловолокно, лавсан, бумага) с заменой их после обработки.

Тонковолокнистые фильтры второй ступени снаряжают лигнином, картоном, тканью типа ФПП-15, устанавливая их возможно ближе к чистым помещениям. Замену такого фильтрующего материала проводят не реже одного раза в 2 месяца.

В отделке помещений следует употреблять минимальное количество металлических деталей, поверхности стен и потолка делать гладкими без выступов и щелей из материалов, не подвергающихся шелушению и крошению. Можно рекомендовать способ защиты загрунтованной поверхности стен и потолка двойным слоем пентафталевой эмали с дополнительным нанесением слоя пентафталевого лака [7]. Полы помещений застилают поливинилхлоридным (рулонным) пластиком или резином, на окнах необходимо иметь плотные раздвижные шторы.

Электропроводку, подведение воды и другие коммуникации выполняют скрытыми. Приточные и вытяжные воздухопроводы изготавливают из винилпласта.

Рабочие поверхности лабораторных столов покрывают листами органического стекла, винипласта, полиэтиленовой пленкой.

На рис. 47 и 48 приведены примерные планы помещений спектрального кабинета и лаборатории и размещения в них основного оборудования.

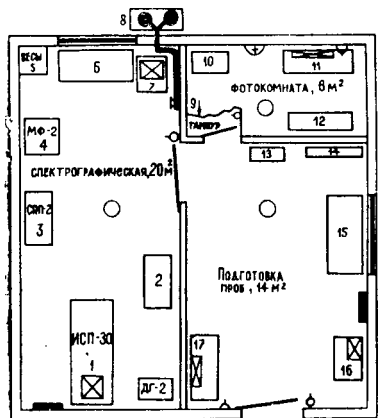


Рис. 47. Примерный план и размещение оборудования спектрального кабинета:

1 — стол (200×80 см) со спектрографом; 2 — шкаф для приборов; 3 — спектропроектор; 4 — микрофотометр; 5 — аналитические весы; 6 — письменный стол; 7 — эмиссионный пламенный фотометр; 8 — ящик с газами; 9 — шгора; 10 — сушка фотопластинок; 11 — стол для проявления; 12 — шкаф для фотоматериалов и химреактивов; 13 — шкаф для эталонов; 14 — шкаф для проб; 15 — химический стол; 16 — заточка электродов; 17 — химический шкаф.

а. Инженер (физик или химик, спектроскопист);

б. Техник;

2. Аналитическая группа.

а. Инженер (химик или физик);

б. Техник;

в. Лаборант;

г. Младший лаборант.

Функции работников спектральных лабораторий и кабинетов примерно следующие:

Численность обслуживающего персонала кабинета и лаборатории зависит от характера и объема выполняемой работы.

Обслуживание спектрального кабинета может быть осуществлено штатом численностью в 4 человека:

1. Начальник спектрального кабинета (инженер-физик или химик);

2. Техник;

3. Лаборант;

4. Младший лаборант.

Спектральная лаборатория включает аналитическую и исследовательскую группы.

Штаты спектральной лаборатории:

1. Начальник лаборатории (инженер-физик или химик, спектроскопист);

1. Исследовательская группа.

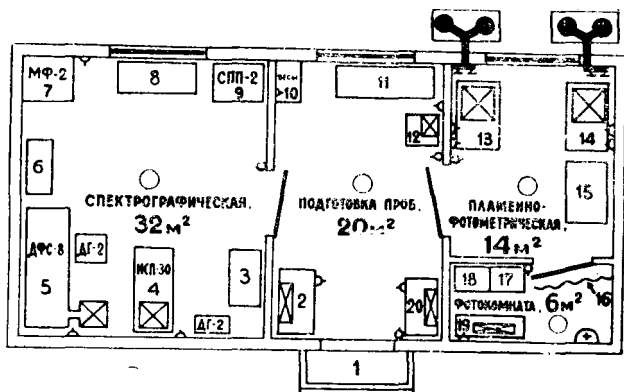


Рис. 48. Примерный план и размещение оборудования спектральной лаборатории:

1 — тамбур; 2, 20 — химический шкаф; 3 — рабочий стол; 4 — стол (200×80 см) со спектрографом; 5 — стол (250×80 см) со спектрографом ДФС-8; 6 — шкаф с приборами; 7 — микрофотомер; 8 — письменный стол; 9 — спектропроектор; 10 — аналитические весы; 11 — химический стол; 12 — заточка электродов; 13 — пламенный эмиссионный фотометр; 14 — пламенный атомно-абсорбционный фотометр; 15 — рабочий стол; 16 — штора; 17 — шкаф для эталонов; 18 — шкаф для химреактивов и фотоматериалов; 19 — стол для проявления.

1. Начальник спектральной лаборатории осуществляет техническое и административное руководство работой и руководит проведением методических исследований;

2. Начальник спектрального кабинета осуществляет общее руководство, распределяет и планирует работу и контролирует качество анализов;

3. Инженер-исследователь проводит методические исследования;

4. Инженер аналитической группы занимается внедрением новых методов анализа и осуществляет техническое руководство группой;

5. Техник выполняет работы экспериментального характера и следит за состоянием спектроаналитической аппаратуры;

6. Лаборант проводит анализы и ведет соответствующую документацию;

7. Младший лаборант выполняет вспомогательные работы, необходимые для проведения анализа (заточка электродов, подготовка проб и т. п.).

§ 2. Оборудование и материалы

Основное оборудование спектральной лаборатории (кабинета) состоит из серийно выпускаемой спектроаналитической аппаратуры: спектрографы, пламенные фотометры, генераторы дуги и искры, микрофотометры, спектропроекторы и т. п.

Спектральные кабинеты должны быть оснащены кварцевым спектрографом средней дисперсии ИСП-30 (или ИСП-28), регистрирующим микрофотометром МФ-2 и спектропроектором ПС-18 или выпускаемым в последнее время спектропроектором СПП-2, генераторами ДГ-2, ИГ-3 для питания дуги переменного тока и конденсированной искры. Кроме того, для определения щелочных элементов необходимо иметь пламенный фотометр ФПФ-58 или ПФМ. Для этих же целей можно рекомендовать высокочувствительный пламенный фотометр ВПФ-ВТИ, выпускаемый заводом аналитического приборостроения (г. Киев).

Спектральные кабинеты при необходимости могут иметь специализированные приборы-анализаторы для определения некоторых вредных веществ.

Спектральные лаборатории, кроме описанной выше аппаратуры, в комплекте оборудования могут иметь спектрограф со скрещенной дисперсией СТЭ-1 или дифракционный спектрограф ДФС-8, ДФС-13 и др., предназначенные для проведения методических и научных исследований, а также регистрирующий микрофотометр ИФО-451.

К числу необходимой аппаратуры спектральной лаборатории можно отнести атомно-абсорбционные приборы или экспериментальные установки, собранные силами самой лаборатории.

Большое значение для успешной работы спектральной лаборатории (кабинета) имеет правильный подбор не только основного, но и вспомогательного оборудования (аспираторы, аналитические весы, химическая посуда, электроизмерительные приборы, станок для заточки электродов, ИК-лампы для сушки, муфельная электропечь и т. д.).

Часть вспомогательного оборудования нестандартного типа может быть изготовлена лабораторией. Напри-

мер, камера-штатив для дугового источника из оргстекла, установка для сушки пластинок и пр.

Кроме основного и вспомогательного оборудования в инвентарь лаборатории (кабинета) входят столы для установки приборов, для подготовки проб и эталонов, письменные столы, шкафы для хранения эталонов, проб, спектрограмм, вытяжной химический шкаф.

Для работы спектральной лаборатории (кабинета) необходимы следующие материалы: фотопластинки, спектрально-чистые угли, химреактивы, горючие газы для пламени и др. Наиболее подходящими пластинками для аналитических работ являются фотопластинки «спектрографические» тип I, II и УФШ. Из горючих газов при работе с пламенами необходимы, главным образом, пропан и ацетилен.

В таблице 14 приведен перечень оборудования и материалов, необходимых для работы спектральных лабораторий и кабинетов.

Спектральную аппаратуру необходимо устанавливать на установочных столах. Для этого могут быть использованы столы, применяемые в химических лабораториях, или специально изготовленные со сварным железным каркасом.

Аналитические весы, микрофотометр, спектропроектор необходимо размещать на столах, которые устанавливаются на кронштейнах, укрепленных на капитальной стене.

§ 3. Уход за спектральной аппаратурой и техника безопасности

Аппаратура спектрального анализа (спектрографы, микрофотометры, спектропроекторы и др.) требует специальных правил обращения и ухода. Это связано с тем, что оптика (зеркала, линзы, призмы), щели и некоторые другие детали спектральных приборов являются наиболее уязвимыми узлами и могут при неумелом обращении значительно ухудшить параметры прибора и привести даже к его порче. Во избежание этого необходимо придерживаться следующих основных правил обращения с оптическими деталями спектральных приборов [3]:

Перечень оборудования и материалов

№ п/п	Наименование оборудования и материалов	Единица измер.	Количество	
			кабинет	лаборатория
Основное оборудование				
1	Спектрограф ИСП-30 (ИСП-28)	шт.	1	1
2	Микрофотометр МФ-2	шт.	1	1
3	Микрофотометр ИФО-451	шт.	—	1
4	Пламенный фотометр ФПФ-58, ПФМ	шт.	1	1
5	Спектрограф СТЭ-1, ДФС-8, ДФС-13	шт.	—	1
6	Спектропроектор ПС-18, ДСП-1, СПП-2	шт.	1	1
7	Микроскоп МИР-12	шт.	1	1
8	Генераторы дуги и искры ДГ-2, ИГ-3	шт.	1	1
Вспомогательное оборудование				
9	Станок для заточки электродов СДЗУ-2	шт.	1	1
10	Компрессор типа КВМ-8	шт.	1	1
11	ИК-лампа для сушки проб	шт.	2	2
12	Лабораторный автотрансформатор ЛАТР-1, ЛАТР-2	шт.	1	2
13	Весы аналитические АДВ-200	шт.	1	1
14	Муфельная электропечь МП-1	шт.	1	2
15	Сушильный электрический шкаф Ш-0,05	шт.	1	2
16	Секундомер	шт.	1	2
17	Аспиратор	шт.	1	2
Материалы (ориентировочно на год)				
18	Фотопластинки тип I, II, УФШ	дюж.	20	50
19	Спектральные угли особой чистоты	шт.	1000	2000
20	Железо Армко прутковое, 8 мм	кг	0,5	1
21	Фотореактивы: метол, гидрохинон	кг	10	15
22	Баллон с пропаном, ацетиленом на 5000 л	шт.	5	10
23	Баллон с кислородом на 5000 л	шт.	3	6

1. Совершенно недопустимо прикосновение руками к поверхности оптических деталей;

2. Удалять пыль с поверхности линз, зеркал можно с

помощью обдувания струей воздуха или мягкой кисточкой, едва касаясь его поверхности;

3. Удалять жирные и другие пятна с поверхности ахроматических конденсоров, прилагаемых к кварцевым спектрографам, можно с помощью ксилола или петролейного эфира;

4. Особенной осторожности требуют детали с наружными зеркальными слоями, которые можно легко повредить при чистке;

5. Совершенно недопустимо попадание пыли на дифракционные решетки, их следует оберегать от попадания влаги, от резких колебаний температуры.

Вообще, чистку оптики следует проводить как можно реже. Для этого необходимо заботиться о чистоте лаборатории. После окончания работ приборы нужно зачехлить, конденсоры, зеркала закрыть колпачками (например, из бумаги).

В помещении спектральной лаборатории нельзя проводить химические реакции, связанные с выделением паров агрессивных веществ (кислот, щелочей, аммиака и др.). Они корродируют зеркальные поверхности, щели и т. п.

К спектральным лабораториям с целью обеспечения нормальных условий работы предъявляются требования по технике безопасности и противопожарному состоянию.

Большинство источников света, применяемых в спектральном анализе (дуги, искры и т. п.), питаются от генераторов, дающих на выходе высокое напряжение. Во избежание несчастных случаев от воздействия токов высокого напряжения необходимо генераторы и другие источники питания заземлить, соблюдая специальные требования техники безопасности при работе с высокими напряжениями. Ни в коем случае нельзя для заземления пользоваться трубами водопроводной и отопительной систем. Около каждого источника высокого напряжения необходимо иметь резиновый коврик.

Другим источником опасности для человека являются различного рода излучения. Ультрафиолетовое излучение дуговых и искровых источников света может привести к тяжелым ожогам сетчатки глаз. Поэтому даже при наличии штативов, камер, закрывающих источники света, необходимо работать в защитных очках.

При работе электрических источников света в воздухе образуются вредные газы, пары, мелкодисперсная пыль, которые, попадая в организм человека, могут вызвать профессиональные заболевания. К числу особо токсичных веществ относятся ртуть, бериллий, свинец, цинк, кадмий и др. В связи с этим, кроме общей приточно-вытяжной вентиляции, необходимо оборудовать эффективный местный отсос (скорость отсоса порядка 0,2—0,3 м³/сек от каждой камеры, штатива, где расположен источник света). Смену электродов нужно проводить после некоторого промежутка времени работы местного отсоса.

Станки для заточки электродов необходимо также снабдить пылеотсасывающими устройствами.

Техника безопасности в случае использования пламен имеет некоторые специфические особенности, касающиеся хранения горючих газов, транспортировки, монтажа газораспределительной системы, порядка и последовательности операций [8].

Необходимо помнить, что к работе с пламенами допускаются лица, обученные правилам пользования газowymi баллонами, газовыми горелками.

Для хранения, транспортировки и непосредственного использования горючих газов применяются стальные баллоны, в которых газы в зависимости от физических свойств находятся в сжатом, сжиженном или растворенном состояниях. Баллоны окрашивают в условные цвета: кислородные — в синий с черной надписью, ацетиленовый — в белый с красной надписью, пропан-бутановые — в красный с черной надписью и т. д. С баллонами надо обращаться очень осторожно — не подвергать толчкам, ударам, нельзя их устанавливать вблизи источников тепла (печей и т. д.). Хранить баллоны с горючими газами нужно в отдельном, нерабочем помещении или вне его, в специальном шкафу.

Горелки для пламени, редукторы, соединительные шланги и другие узлы газораспределительной системы необходимо содержать в чистоте и пользоваться только в исправном состоянии. Хранить в одном помещении баллоны с горючим газом и газом, поддерживающим горение, категорически воспрещается.

При применении горючих газов следует помнить, что все они образуют взрывающиеся смеси с воздухом и

кислородом. Поэтому при работе с газами необходимо принимать меры, предупреждающие утечку горючего газа, для чего систематически нужно проверять (при помощи мыльной воды) герметичность соединений газовых магистралей, исправность редукторов, кранов.

Перед зажиганием пламени следует проветрить помещение (включить вентиляцию за 10—15 мин до зажигания) и строго придерживаться последовательности включения (выключения) газов, указанной в инструкциях.

В спектральной лаборатории всегда должны быть в исправном состоянии огнетушитель и другие средства тушения пожара.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завершая рассмотрение методов спектрального определения вредных веществ в воздухе и биологических материалах, попытаемся охарактеризовать возможности этих методов и наметить пути их дальнейшего развития. Разумеется, что представленные здесь соображения могут быть и спорными, поскольку они отражают субъективные взгляды авторов.

При оценке состояния и перспектив развития спектральных методов анализа необходимо выделить следующие основные проблемы:

а) дальнейшее повышение чувствительности определений;

б) разработка методов одновременного определения группы элементов (многоэлементный анализ);

в) разработка прямых методов и приборов-анализаторов на их основе.

В аналитической практике в настоящее время применяется целый ряд способов повышения чувствительности спектрального анализа, большинство из которых может быть использовано и для случая контроля воздушной среды, биологических объектов, вод и т. п. В эмиссионной спектрографии — это разработка новых и совершенствование существующих источников света таких, как разряд в полом катод, медная искра, плазмотрон и т. д. Кроме того, важное значение приобретает применение новых спектральных приборов большой светосилы и высокого разрешения. Выигрыш в чувствительности дает также использование новых фотоматериалов и химикатов для их обработки.

В атомной абсорбции и флуоресценции решающими средствами повышения чувствительности являются применение высокоинтенсивных источников излучения и эффективных способов атомизации вещества.

При наличии в воздухе группы вредных веществ, обладающих так называемой суммацией действия, содержание отдельных составляющих такого комплекса допускается в концентрациях, меньших ПДК. В этом случае необходимо одновременное определение элементов с высокой чувствительностью. Для этого целесообразно прежде всего применение эмиссионной спектрографии. Ряд исследований, проведенных за рубежом, свидетельствуют о том, что из одной спектрограммы одновременно можно определить более 20-ти элементов, содержащихся в воздухе производственных помещений. Для решения задачи одновременного определения целого ряда элементов могут быть использованы многоканальные фотоэлектрические приборы (квантометры), которые выпускаются в нашей стране и за рубежом. Нетрудно заметить, что реализация указанной возможности эмиссионного спектрального анализа позволит значительно сократить продолжительность и стоимость определений.

Разработка методик и приборов для одновременного определения группы элементов в атомно-абсорбционном анализе является более сложной проблемой.

В настоящее время предпринимаются попытки создания многоканальных атомно-абсорбционных приборов. Для этого имеются все принципиальные и технические предпосылки, а именно разработаны многоэлементные источники света, светосильные, высокого разрешения схемы полихроматоров и т. д. За рубежом уже выпускаются некоторые модели многоканальных приборов, например, Джеррал-Аш, мод. 82-600 (США), МАФ-4 (Япония). Однако эти приборы довольно сложны по конструкции и, по-видимому, экономически невыгодны для решения задач одновременного определения. Проще в этом случае пользоваться несколькими одноканальными приборами.

Перспективно, на наш взгляд, использование одновременного измерения атомной абсорбции и флуоресценции в бесдисперсионных приборах с «солнце-слепым» приемником излучения. Результаты ряда исследований, проведенных в последнее время, свидетельствуют в пользу данного соображения.

Большинство методик спектрального определения элементов, приведенных в данной книге, включают промежуточное звено — отбор и подготовку проб к анализу. Отбор проб воздуха зачастую требует больших затрат времени, а в процессе манипуляции с образцами неиз-

бежны потери анализируемого элемента и загрязнения. Для быстрого и надежного определения вредных веществ необходимы прямые методы анализа и приборы, основанные на этих методах.

В различных разделах настоящей монографии говорилось о целесообразности прямого определения токсичных веществ, содержащихся в воздухе, биологических жидкостях и др. средах. Здесь же обратим на это особое внимание.

Прямые методы и приборы-анализаторы, действие которых основано на этих методах, обеспечивают экспрессность, высокую чувствительность и точность определений, непрерывно в течение определенного отрезка времени (например, в течение рабочей смены).

Эмиссионная спектрография, атомно-абсорбционная и флуоресцентная спектрофотометрия позволяют решить эту проблему для целой группы элементов. В книге это было показано на примере определения ртути, свинца, бериллия, серебра и др.

Трудности в данном случае заключаются в создании удобных, простых способов эталонирования вредных веществ в воздухе и в разработке соответствующей переносной спектральной аппаратуры.

В этом направлении необходимо, на наш взгляд, сосредоточить основное внимание. Решение этих и некоторых других технических проблем позволит в недалеком будущем оснастить ЦЗЛ, санитарные лаборатории заводов, НИИ, СЭС современными автоматическими приборами для контроля большинства особо токсичных веществ и их соединений.

ЛИТЕРАТУРА

К I ГЛАВЕ

1. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. М., Физматгиз, 1963.
2. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., Физматгиз, 1962.
3. Зайдель А. П. Основы спектрального анализа. М., «Наука», 1965.
4. Свентцкий П. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М., Физматгиз, 1961.
5. Зильберштейн Х. И. и др. Спектральный анализ чистых веществ. Л., «Химия», 1971.
6. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., «Химия», 1967.
7. Бураков В. С., Янковский А. А. Практическое руководство по спектральному анализу. Изд. АН БССР, Минск, 1960.
8. Гордон Б. Е. Спектральный эмиссионный анализ и его применение в криминалистике, судебной химии и судебной медицине. Гостехиздат УССР, Киев, 1962.
9. Брицке М. Э. Анализ металлургических продуктов методом эмиссионной фотометрии пламени. М., «Металлургия», 1969.
10. Stallwood B. JOSA, 44, 171, 1954.
11. Физические методы анализа следов элементов. М., «Мир», 1967.
12. Weber J. N. Spectrochim. Acta, 17, 669, 1961.
13. Manckopf R., Peters C. Zeit. Phys., 70, 444, 1931.
14. Fred M., Nachtrieb N. H., Tompkins F. S. JOSA, 37, 279, 1947.
15. Герлях В. Спектрохимический эмиссионный анализ. Л., ОНТИ, 1936.
16. Разумов В. А., Айдаров Т. К. Материалы IV Белорусского респуб. семинара по спектр. анализу, стр. 143. Минск, ИНТИ, 1964.
17. Иванов Н. П. Применение разрядной трубки с горячим полым катодом в спектральном анализе. М., ГИРЕДМЕТ, 1962.
18. Коровин Ю. И. ЖАХ, 16, 494, 1961.
19. Мандельштам С. Л., Недлер В. В. Опт. и спектр., 10, 390, 1961.
20. Чайка М. П. Опт. и спектр., 4, 421, 1957.
21. Коровин Ю. И., Ляпис Л. В. Опт. и спектр., 5, 334, 1958.
22. Коровин Ю. И. Зав. лаб. 1, 45, 1965.
23. Березин И. А. Зав. лаб., 27, 859, 1961.

24. Певцов Г. А., Красильщик В. З. ЖАХ, 18, 1314, 1963.
25. Новоселов В. А., Айдаров Т. К. Труды по химии и химической технологии, в. 1, стр. 108. Горький, 1964.
26. Брицке М. Э. Зав. лаб., 32, 4, 1966.
27. Аналитическая химия. XX международ. конгресс по теорет. и приклад. химии. М., «Наука», 1967.
28. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., «Недра», 1971.
29. Зильберштейн Х. И., Макаров Л. П. Зав. лаб., 21, 342, 1955.
30. Лонцих С. В. и др. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л., «Недра», 1969.
31. Кибисов Г. И. Инженерно-физич. журнал, 3, 68, 1959.
32. Давлетшин Э. Ю., Айдаров Т. К. ЖПС, 1, 73, 1964.
33. Давлетшин Э. Ю., Айдаров Т. К. Методы анализа веществ высокой чистоты. М., «Наука», 1965.
34. Музгин В. Н., Лисиенко Д. Г. ЖАХ, 24, 666, 1969.
35. Давлетшин Э. Ю., Айдаров Т. К. Применение универсального метода количественного спектрального анализа, ЛДНТП, ч. 2, стр. 41. Л., 1965.
36. Музгин В. Н., Лисиенко Д. Г. ЖПС, 9, 583, 1969.
37. Лисиенко Д. Г., Музгин В. Н., Золотавин В. Л. ЖПС, 15, 388, 1971.
38. Malmstadt H. V., Scholz R. G. Anal. Chem., 27, 881, 1955.
39. Журавлев Г. И. Зав. лаб. 25, 965, 1959.
40. Баклановская А. Н., Морозов А. А. Зав. лаб., 28, 1932, 1962.
41. Aughey H. JOSA, 39, 292, 1949.
42. Churchill W. L., Gillieson A. H. Spectrochim. Acta, 5, 238, 1952.
43. Webb M. S. Патент США, кл. 250-43. 5, № 3144551.
44. Свентицкий Н. С. Изв. АН СССР, сер. физ. 4, 1, 16, 1940.
45. Тарасов К. И. Спектральные приборы. Л., «Машиностроение», 1968.

К II ГЛАВЕ

1. Walsh A. Spectrochim. Acta, 7, 108, 1955.
2. Alkemade C. T. J., Milatz I. M. W. JOSA, 45, 583, 1955.
3. Elwell W. T., Gidley I. A. F. Atomic Absorption Spectrophotometry, Pergamon Press, London, 1961.
4. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л., «Химия», 1971.
5. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966.
6. Иванов Н. П. Методы анализа химических реактивов и препаратов, в. 10, ИРЕА. М., 1965.
7. Гинзбург В. Л., Сатарина Г. И. Зав. лаб., 31, 249, 1965.
8. Гончарова Н. П. и др. ЖПС, 8, 169, 1968.
9. Иванов Н. П., Козырева Н. А. ЖАХ, 19, 1266, 1964.
10. Fassel V. A. et al. Spectrochim. Acta, 22, 347, 1966.
11. Rossi G., Omenetto N. Appl. Spectroscopy, 21, 329, 1967.

12. Dinnin J. I., Hel A. W. *Anal. Chem.*, 39, 1491, 1967.
13. Vox G. F., Walsh A. *Spectrochim. Acta*, 16, 225, 1960.
14. Иванов Н. П., Талалаев Б. М. *Азотная промышленность*, 3, 42, 1967.
15. Сукач Ю. С. *ЖПС*, 6, 690, 1967.
16. Полуэктов Н. С., Гринзайд С. Э. *Зав. лаб.*, 8, 998, 1963.
17. Верховский Б. И. и др. *ЖПС*, 8, 156, 1968.
18. Ипатов В. И., Пахомов Л. П. *ПТЭ*, 2, 91, 1958.
19. Петрова Н. И., Шлейхер Н. Б., Разяпов А. З. *Гигиена и санитария*, III, 44, 1968.
20. Айдаров Т. К., Новоселов В. А., Гайкович С. К. *ОМП*, 4, 46, 1972.
21. Кабанова М. А. Приборы для атомно-абсорбционного анализа (обзор), ЦНИИ информации и ТЭИП. М., 1970.
22. Брицке М. Э. *Зав. лаб.*, 35, 1329, 1969; 37, 12, 1440, 1971.
23. Кабанова М. А. и др. Последние достижения в области атомно-абсорбционного анализа, ч. I и II, ЛДНТП. Л., 1969.
24. Проспект фирмы *Analytical Instruments*, *Anal. Chem.*, 40, 103A, 1969.
25. Winefordner J. D., Vickers T. J. *Anal. Chem.*, 36, 1947, 1964.
26. Yofe J. et al. *Anal. Chim. Acta*, 28, 331, 1963.
27. Willis J. B. *Anal. Chem.*, 34, 614, 1962.
28. Richard B. Muter and Cockrell C. F. *Appl. Spectroscopy*, 23, 5, 493, 1969.
29. Зелюкова Ю. В., Никонова М. П. Редкие щелочные элементы, Пермь, Пермск. политехн. институт, 444, 1969.
30. Мешкова С. Б. и др. *Прикладная спектроскопия*, 1, 272, 1969.
31. Букреев Ю. Ф., Золотавин В. Л. *Спектроскопия, Методы и применения*, М., «Наука», 288, 1969.
32. Merbach A. *Chimia*, 23(1), 34—35, 1969.
33. Налимов В. В. *Применение математической статистики при анализе вещества*. М., Физматгиз, 1960.
34. Айдаров Т. К., Сафонова Е. С. Помехи при спектральном анализе методом пламенной фотометрии и их устранение. Л., ЛДНТП, 1960.

К III ГЛАВЕ

1. Wood R. W. *Phil. Mag.*, 10, 513, 1905.
2. Mitchell A. C., Zemansky M. W. *Resonance Radiation and Excited atoms*, University Press. Cambridge, 1961.
3. Nichols E. L., Howes H. Z. *Phys. Rev.*, 23, 472, 1924.
4. Badger K. M. *Z. Phys.*, 55, 56, 1927.
5. Winefordner J. D., Staab R. A. *Anal. Chem.*, 36, 165, 1964.
6. Winefordner J. D., Staab R. A. *Anal. Chem.*, 36, 1367, 1964.
7. Winefordner J. D., Vickers T. I. *Anal. Chem.*, 36, 161, 1964.
8. Winefordner J. D., Elser R. C. *Anal. Chem.*, 43, 24A, 1971.

9. Dagnall R. M. *Talanta*, 13, 803, 1966.
10. Goodfellow G. I. *Anal. Chim. Acta*, 36, 132, 1966.
11. Dagnall R. M. *Anal. Chim. Acta*, 36, 269, 1966.
12. Sullivan J. V., Walsh A. *Spectrochim. Acta*, 23B, 721, 1965.
13. Rossi G., Omenetto N. *Appl. Spectr.*, 21, 329, 1967.
14. Dinnin J. I. *Anal. Chem.*, 39, 1493, 1967.
15. Dinnin J. I., Helz A. W. *Anal. Chem.*, 39, 1491, 1967.
16. Dagnall R. M. et al. *Talanta*, 14, 5, 551, 1967.
17. Lacha K. E. et al. *Anal. Chem.*, 40, 1733, 1968.
18. Баранов С. В. и др. *ЖАХ*, 24, 1649, 1969.
19. Mansfield J. M. *Anal. Chem.*, 37, 1049, 1965.
20. Armentrout D. N. *Anal. Chem.*, 38, 1235, 1966.
21. Donald R. et al. *Anal. Chem.*, 40, 860, 1968.
22. Бетин Ю. П. и др. *ЖПС*, 15, 4, 583, 1971.
23. Alkemade C. T. J. *International Conference on Spectroscopy*, College Park, Md., 1962.
24. Sychra V., Matousek J. *Talanta*, 17, 5, 363, 1970.
25. Беляев Ю. И. и др. *ЖАХ*, 4, 508, 1968.
26. Фам-Хунг-Фи. *Диссертация*. М., 1968.
27. Massmann H. *Spectrochim. Acta*, 23B, 215, 1968.
28. Гузеев И. Д., Недлер В. В. *Зав. лаб.*, 12, 1458, 1970.
29. Atmos M. D. et al. *Anal. Chem.*, 43, 211, 1971.
30. West T. S., Williams X. K. *Anal. Chim. Acta*, 45, 27, 1969.
31. Беляев Ю. И. и др. *ЖАХ*, 24, 3, 492, 1971.
32. Беляев Ю. И. и др. *ЖАХ*, 25, 2094, 1970.
33. Беляев Ю. И. и др. *ЖАХ*, 25, 852, 1970.
34. Bratzel M. P. et al. *Anal. Chim. Acta*, 48, 197, 1969.
35. Bratzel M. P. et al. *Appl. Spectroscopy*, 24, 518, 1970.
36. Коровин Ю. И., Кучумов В. А. *ЖПС*, 14, 778, 1971.
37. Winefordner J. D. et al. *Anal. Chem.*, 39, 4, 436, 1967.
38. Parsons M. L. et al. *J. Chemical Education*, 44, 214, 1967.
39. Майоров И. А., Гузеев И. Д. *Тезисы докладов XVII Всесоюзный съезд спектроскопии*. Минск, 1971.
40. Jenkins D. R. *Spectrochim. Acta*, 23B, 167, 1967.
41. Пчелинцев А. М. *Диссертация*. М., 1971.
42. Winefordner J. D., Vickers T. J. *Anal. Chem.*, 36, 1939, 1964.
43. Winefordner J. D., Vickers T. J. *Anal. Chem.*, 36, 1947, 1964.
44. Winefordner J. D., Mansfield J. M. *Appl. Spectroscopy*, 1, 1, 1967.
45. Rossi G., Omenetto N. *Talanta*, 16, 2, 263, 1969.

К IV ГЛАВЕ

1. Быховская М. С., Гинзбург С. Л., Хализова О. Д. *Методы определения вредных веществ в воздухе*. М., «Медицина», 1966.
2. Перегуд Е. Л., Быховская М. С., Гернет Е. В. *Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе*. М., «Химия», 1970.
3. Котрас Р. Л. *Медицинская промышленность СССР*, № 7, 1967.

4. Хамитова В. З., Бояркин Г. И. Журнал горно-добывающая промышленность Казахстана, № 4, 1962.
5. Новое в области промышленно-санитарной химии. М., «Медицина», стр. 254, 1969.
6. Физико-химические методы исследования воздушной среды. Сб. научно-исслед. работ, стр. 41, М., Профиздат, 1961.
7. Гернет Е. В. Гигиена и санитария, 2, 77, 1958.
8. Jlutra G. Igienea, 7, 157, 1958.
9. Атласов А. Г. Гигиена и санитария, 2, 93, 1965.
10. Wheeler G. G. Appl. Spectroscopy, 16 17, 1967.
11. Aughey H. JOSA, 39, 292, 1949.
12. Методические указания по проверке приборов-анализаторов на пары ртути в воздухе, № 197, М., Стандартгиз, 1963.
13. Автоматические газоанализаторы, ЦИНТИ, М., 1961.
14. Петрова Н. И., Шлейхер Н. Б., Разяпов А. З. Гигиена и санитария, 11, 44, 1968.
15. Torre P. L., Silverman L. Arch. Ind. Health, 11, 243, 1955.
16. Fitygerald I., Detwiler C. Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart., 16, 123, 1955.
17. Гернет Е. В. Гигиена и санитария, 2, 77, 1958.
18. Физические методы анализа следов элементов. М., «Мир», 1967.
19. Анализ следов элементов. М., ИИЛ, 1961.
20. Middlton G., Stuckey R. E. Analyst, 78, 532, 1953.
21. Middlton G., Stuckey R. E. Analyst, 79, 138, 1954.
22. Гулевич В. А. Анализ мочи. М., Медгиз, 1945.
23. Балаховский С. Д., Балаховский И. С. Методы химического анализа крови. М., Медгиз, 1953.
24. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964.
25. Еремина О. П., Бауман Н. Н., Петрова Н. Н. Материалы VII Уральской конференции по спектроскопии, в. 4, стр. 57. Свердловск, 1971.

К V ГЛАВЕ

1. Быховская М. С., Бабина М. Д. Определение вредных веществ в воздухе. М., Медгиз, 1957.
2. Keenon R., Byers U. Arch. of Ind. Hyg. and Oocup. Med., 6, 226, 1952.
3. Berton M. A. Bull. officiel de la Soc. de Med. et d'hyg. du travail, 13, 491, 1953.
4. Cholak B. I., Story R. V. Methods for Determ. Lead in Air and in Biol. Mat., New York, p. 53, 1955.
5. Pfeilstiker K. Microchim. Acta, 319, 1956.
6. Braverman M. M. J. Air Pollution Control Assoc. 11, 408, 1961.
7. Алексеева М. В., Белозерская В. И. Гигиена и санитария, 6, 1963.
8. Айдаров Т. К., Разумов В. А. Информ. листок ТСНХ, 150, 1961.
9. Разумов В. А., Айдаров Т. К. Гигиена и санитария, 8, 44, 1962.

10. Разумов В. А., Айдаров Т. К. Труды по химии и химической технологии, вып. 3, 397, 1964.
11. Петрова А. Г. и др. Зав. лаб., 30, 1095, 1964.
12. Aughey H. JOSA, 39, 292, 1949.
13. Lander D. W. et al. Appl. Spectroscopy, 25, 270, 1971.
14. Ilutza G. Igiene, 7, 157, 1958.
15. Быховская М. С. Гигиена труда и проф. заболевания, 6, 49, 1957.
16. Peterson G. E., Welford G. A., Harly J. H. Anal. Chem., 22, 1197, 1950.
17. Hegeman F., Thomonn H. Appl. Spectroscopy, 14, 43, 1960.
18. Cholak J., Hubbard D. M. Anal. Chem., 20, 73, 1948.
19. Barnes E. C. et al. Anal. Chem., 21, 128, 1949.
20. Powell R. J. Analyst, 85, 347, 1960.
21. O. Neil R. L. Anal. Chem., 34, 781, 1962.
22. Wheeler G. W. et al. Appl. Spectroscopy, 16, 17, 1962.
23. Smythel E., Whitten R. M. Analyst, 86, 83, 1961.
24. Webb S. W. et al. Scient. Instrum., 37, 466, 1960.
25. Kehres P. W., Poehلمان W. J. Appl. Spectroscopy, 8, 36, 1954.
26. Landis F. P., Coons M. C. Appl. Spectroscopy, 8, 71, 1954.
27. Van Sandt W. A. et al. Amer. Industr. Hyg. Assoc. J., 23, 203, 1962.
28. Churchill W. L., Gillieson A. H. Spectrochim. Acta, 5, 238, 1952.
29. Webb R. L. et al. Патент США, кл. 250-43.5, № 3144551, 1964.
30. Galazka J., Hajewska E. Chemia anal., 16, 685, 1971.
31. Дицюули Каньтпоя. РЖ. Химия, № 17, 60, 487, 1959.
32. From D., O'eg A. Microchim. Acta, 2, 235, 1960.
33. Сергеев Е. А., Степанов П. А. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 2, стр. 371. Львов, 1958.
34. Schroll E., Sauer D. Appl. Spectroscopy, 20, 404, 1966.
35. Быховская М. С., Бабина М. Д. Гигиена и санитария, 7, 1956.
36. Белозерская В. И., Зоре В. А. Гигиена и санитария, 3, 1955.
37. Oshry H. J., Ballard Y. W., Schewk H. H. JOSA, 31, 627, 1949.
38. Marschall B. S. et al. Analyst, 96, 569, 1971.
39. Липлавк И. Л. Физико-химические методы определения вредных веществ в воздухе производственных помещений, в. 1, стр. 4. М., 1966.
40. Omang S. H. Anal. Chim. Acta, 55, 439, 1971.
41. Den Tonkelaar W. A. et al. Atoms. Environ, 5, 353, 1971.
42. Thompson R. I., Morgan G. B., Purdue Z. J. Atomic Absorpt. Newsletter, 9, 53, 1970.
43. Hwang I. Y. Canadian Spectroscopy, 16, 43, 1971.
44. Burnham C. D. et al. Appl. Spectroscopy, 24, 411, 1970.
45. Thilliez G. Anal. Chem., 39, 427, 1967.
46. Bailey B. W. et al. Anal. Chem., 43, 1525, 1971.
47. Christian C. M., Robinson I. W. Anal. Chim. Acta, 56, 466, 1971.

48. Moffitt A. E., Kupel R. E. Atomic Absorpt. Newsletter, 9, 113, 1970.
49. Ramakrishna T. V., Robinson I. W., West P. W. Anal. Chim. Acta, 37, 20, 1967.
50. Muller R. H. Anal. Chem., 40, 85A, 1968.
51. Edwards H. W. Anal. Chem., 41, 1172, 1969.
52. Айдаров Т. К., Разяпов А. З., Знаменская О. Б. Гигиена и санитария, III, 83, 1972.

К VI ГЛАВЕ

1. Разумов В. А., Айдаров Т. К. Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. Матер. IV Белорусского респ. научно-техн. семинара, стр. 143. Минск, 1964.
2. Ракитин И. И., Шураж А. С. Сб. трудов Бюро Гл. судеб-но-мед. экспертизы и каф. судебн. мед. Душамбинск. мед. ин-та, вып. 6, 1958.
3. Cholak V. I. Journal of Amer. Chem. Soc., 57, 104, 1935.
4. Lundsrom O. Anal. Chem., 31, 461, 1959.
5. Patterson W. A. Chem. and Process. Industries, 32, 239, 1949.
6. Разумов В. А., Айдаров Т. К. Труды по химии и хим. технологии, вып. 3(II), 1964.
7. Разумов В. А., Айдаров Т. К. Гигиена и санитария, 8, 1962.
8. Разумов В. А., Айдаров Т. К. Матер. научно-практич. конф. по проблеме эндемического зоба и микроэлементов. Казань, 1964.
9. Петрова А. Г. и др. Зав. лаб., 30, 9, 1964.
10. Umberger C. I. Toxicology, 1, 423, New York, 1960.
11. Cholak J., Story R. V. Methods for Determ. lead in Air and in Biolog. Mater, New York, 1955.
12. Willis J. V. Anal. chem., 34, 614, 1962.
13. Pfeilsticker K. Spectrochim. Acta, 4, 100, 1950.
14. Анализ следов элементов, под. ред. Дж. Йо и Г. Коха. М., ИИЛ, 1961.
15. Сыркина П. Е. Гигиена и санитария, 6, 45, 1954.
16. Алексеева М. В., Белозерская В. И. Гигиена и санитария, № 12, 73, 1957.
17. Cholak J., Hubbard V. Amer. Industr., Hgd. Assoc., 21, 356, 1960.
18. Бугаева М. А. Новое в области промышленно-санитарной химии, стр. 239, М., «Медицина», 1969.
19. Петрова Н. Н. Гигиена и санитария, 3, 97, 1967.
20. Тимакин Н. П. Лаб. дело, 5, 285, 1964.
21. Гулько И. С. Сб. научных трудов Минского мединститута, 24, 267, 1960.
22. Чичуа Ю. В. Актуальные вопросы переливания крови, в. 6, Л., 1958.
23. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л., «Химия», 1971.
24. Willis J. V. Spectrochim. Acta, 16, 551, 1960.

25. Herrmann R., Lang W. Z. Ges. Exptl. Med., 134, 268, 1961.
26. Willis J. B. Spectrochim. Acta, 16, 259, 1960.
27. Zettner A., Seligson D. Clin. Chem., 10, 869, 1964.
28. Willis J. B. Nature, 184, 187, 1959.
29. Willis J. B. Anal. Chem., 33, 556, 1961.
30. Зайдель Х., Тиле В. Иенское обозрение, 2, 122, 1965.
31. Willis J. B. Nature, 186, 249, 1960.
32. Willis J. B. Anal. Chem., 34, 614, 1962.
33. Полуэктов Н. С., Виткун Р. А. ЖАХ, 18, 37, 1963.
34. Разумов В. А., Айдаров Т. К. Материалы научно-практической конференции по проблеме эндемического зоба и микроэлементов, стр. 210. Казань, Изд. КГМИ, 1964.
35. Разумов В. А., Сагдеев Р. С., Айдаров Т. К. Химические реактивы и препараты, в. 12, стр. 87. М., ИРЕА, 1966.
36. Fuwa K., Vallee V. Anal. Chem., 35, 942, 1963.
37. Разумов В. А., Уткина Т. П., Айдаров Т. К. ЖАХ, 20, 1371, 1965.
38. Elwell W. T., Gidley I. A. F. Atomic Absorption Spectrophotometry, Pergamon Press, Oxford, 1961.
39. Иванов Н. П., Методы анализа химических реактивов и препаратов, в 10. М., ИРЕА, 1965.
40. Львов Б. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966.

К VII ГЛАВЕ

1. Перегуд Е. А., Быховская М. С., Гернет Е. В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М., «Химия», 1970.
2. Автоматические газоанализаторы, М., ЦИНТИ, 1961.
3. Павленко В. А. Газоанализаторы. М., «Машиностроение», 1965.
4. Ваня А. Анализаторы газов и жидкостей. М., «Энергия», 1970.
5. Siebert W. Regelungstechnische Praxis, Bd4, s. 155, 1960.
6. Woodson T. T. Патент США, кл. 250-41.5, № 2227117, 1940.
7. Ипатов В. А., Пахомов Л. П. ПТЭ, 2, 92, 1958.
8. Коган В. Г., Котляр В. Е. Электрическая и тепловозная тяга, 2, 1961.
- 9. Гаврилов Н. М. Сб. материалов по автоматизации производ. процессов и диспетчеризации. Институт информации цветных металлов. М., ГНТК, вып. 6, 1961.
10. Петрова Н. И., Шлейхер Н. Б., Разяпов А. З. Гигиена и санитария, 11, 44, 1968.
11. Hamilton G. A., Ruthven A. D. Labor. Pract., 15, 995, 1966.
12. Разумов В. А., Айдаров Т. К. Новое в области промышленно-санитарной химии. М., «Медицина», стр. 52, 1969.
13. Полуэктов Н. С., Виткун Р. А. ЖАХ, 18, 37, 1963.
14. Полуэктов Н. С., Виткун Р. А. ЖАХ, 17, 936, 1962.
15. Ling C. Analyt. Chem., 39, 798, 1967.
16. Aughey H. JOSA, 39, 292, 1949.

17. Duffendack O. S. Morris W. E. JOSA, 32, 3, 1942.
18. Churchill W. L., Gillieson A. H. Spectrochim. Acta, 5, 238, 1952.
19. Webb M. S. Патент США, кл. 250-43.5, № 3144551.
20. Webb M. S. Bulletin of the United Kingdom Atomic Energy Authority, 1960.

К VIII ГЛАВЕ

1. Распоряжение Президиума АН СССР, № 1-1248. М., 1953.
2. Смирнов В. Ф., Стриганов А. Р., Хршановский С. А. Организация и оборудование типовых спектральных лабораторий. Изд. АН СССР, М., 1952.
3. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. М., «Наука», 1965.
4. Зильберштейн Х. И. и др. Спектральный анализ чистых веществ. Л., «Химия», 1971.
5. Бураков В. С., Янковский А. А. Практическое руководство по спектральному анализу. Изд. АН БССР, Минск, 1960.
6. Лонцих С. В. и др. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений, Л., «Недра», 1969.
7. Зильберштейн Х. И., Никитина О. Н. ЖАХ, 23, 26, 1968.
8. Айдаров Т. К. Информационно-технический листок, № 54—55. Л., ЛДНТП, 1958.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
Г Л А В А I. ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	7
§ 1. Принцип и физические основы метода	7
§ 2. Источники света и способы введения пробы в раз- рядный промежуток	13
§ 3. Спектральные приборы	28
§ 4. Методы количественного анализа, чувствительность и точность	40
Г Л А В А II. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ	50
§ 1. Принцип и особенности применения метода	50
§ 2. Аппаратура и техника измерений	54
§ 3. Основные характеристики метода	62
Г Л А В А III. АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРО- ФОТОМЕТРИЯ	70
§ 1. Основы метода	70
§ 2. Схема экспериментальной установки	72
§ 3. Чувствительность и точность	83
§ 4. Достоинства и недостатки	85
Г Л А В А IV. ОТБОР И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРОБ ВОЗ- ДУХА И БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	89
§ 1. Отбор проб воздуха	89
§ 2. Способы получения смесей токсичных веществ с воз- духом	94
§ 3. Отбор и подготовка проб биоматериалов	98
Г Л А В А V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЕ- ЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ	102
§ 1. Методы эмиссионного анализа	102
Свинец (102), бериллий (105), ртуть (107), цинк (109), кадмий (111), кремний (112), кобальт (113), хром	

	(114), германий (116), марганец (117), теллур (118), вольфрам (119), медь (119), индий (120).	
§ 2.	Атомно-абсорбционные методы	121
	Свинец (121), ртуть (122), кадмий (123), серебро (123).	
А В А VI. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ		124
§ 1.	Методы эмиссионного анализа	124
	Ртуть (124), свинец (127), цинк (129), кремний (130), марганец (131), бериллий (133), медь (135), хром (136).	
§ 2.	Атомно-абсорбционные методы	137
	Натрий и калий (137), кальций (137), магний (138), ртуть (139), свинец (140).	
А В А VII. ПРИБОРЫ-АНАЛИЗАТОРЫ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ		143
§ 1.	Анализаторы ртути	144
§ 2.	Анализатор свинца	153
§ 3.	Анализатор бериллия	154
А В А VIII. ОРГАНИЗАЦИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ		156
§ 1.	Помещения и штаты	157
§ 2.	Оборудование и материалы	160
§ 3.	Уход за спектральной аппаратурой и техника безопасности	161
КЛЮЧЕНИЕ		166
ТЕРАТУРА		169

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
Г Л А В А I. ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	7
§ 1. Принцип и физические основы метода	7
§ 2. Источники света и способы введения пробы в раз- рядный промежуток	13
§ 3. Спектральные приборы	28
§ 4. Методы количественного анализа, чувствительность и точность	40
Г Л А В А II. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ	50
§ 1. Принцип и особенности применения метода	50
§ 2. Аппаратура и техника измерений	54
§ 3. Основные характеристики метода	62
Г Л А В А III. АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРО- ФОТОМЕТРИЯ	70
§ 1. Основы метода	70
§ 2. Схема экспериментальной установки	72
§ 3. Чувствительность и точность	83
§ 4. Достоинства и недостатки	85
Г Л А В А IV. ОТБОР И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРОБ ВОЗ- ДУХА И БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	89
§ 1. Отбор проб воздуха	89
§ 2. Способы получения смесей токсичных веществ с воз- духом	94
§ 3. Отбор и подготовка проб биоматериалов	98
Г Л А В А V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЕ- ЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ	102
§ 1. Методы эмиссионного анализа	102
Свинец (102), бериллий (105), ртуть (107), цинк (109), кадмий (111), кремний (112), кобальт (113), хром	

(114), германий (116), марганец (117), теллур (118), вольфрам (119), медь (119), индий (120).	
§ 2. Атомно-абсорбционные методы	121
Свинец (121), ртуть (122), кадмий (123), серебро (123).	
А В А VI. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ	124
§ 1. Методы эмиссионного анализа	124
Ртуть (124), свинец (127), цинк (129), кремний (130), марганец (131), бериллий (133), медь (135), хром (136).	
§ 2. Атомно-абсорбционные методы	137
Натрий и калий (137), кальций (137), магний (138), ртуть (139), свинец (140).	
А В А VII. ПРИБОРЫ-АНАЛИЗАТОРЫ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ	143
§ 1. Анализаторы ртути	144
§ 2. Анализатор свинца	153
§ 3. Анализатор бериллия	154
А В А VIII. ОРГАНИЗАЦИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ	156
§ 1. Помещения и штаты	157
§ 2. Оборудование и материалы	160
§ 3. Уход за спектральной аппаратурой и техника безопасности	161
КЛЮЧЕНИЕ	166
ТЕРАТУРА	169

Талгат Карматулович Айдаров
Анвар Закирович Разяпов

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ
ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ И БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ**

Редактор Ю. И. Соловьев
Техн. редактор Л. М. Каплина
Обложка художника Э. Я. Зарипова
Корректор Э. А. Кузнецова

Сдано в набор 20/III-73 г.
Подписано к печати 15/VI-73 г.
ПФ 12059
Формат бумаги $84 \times 108^{1/32}$.
Печ. л. 5,625 (9,45).
Уч.-изд. л. 9,78.
Заказ Д-90.
Тираж 2000 экз.
Цена 90 коп.

Издательство
Казанского университета
г. Казань, ул. Ленина, д. 4/5.

Типография «Татполиграф»
Управления по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли
Совета Министров ТАССР
г. Казань, ул. Миславского, д. 9.

Цена 90 коп.

7436

Д4

8732

6

ИЗДАТЕЛЬСТВО
КАЗАНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

D 4

8732

