

Атомно-абсорбционный анализ

Атомно-абсорбционный анализ - метод аналитической химии, основанный на поглощении электромагнитного излучения свободными нейтральными атомами определяемого элемента.

Атомно-абсорбционный анализ

- ◆ Первые исследования абсорбции Бугером и Лэмбом в 18 веке
- ◆ Интенсивность излучения прошедшего через поглощающий слой зависит от его толщины следующим образом:

$$I_{tr} = I_0 \text{EXP}(-KI)$$

где I_{tr} – интенсивность прошедшего излучения, I_0 – интенсивность падающего излучения, l – толщина поглощающего слоя и K – коэффициент поглощения.

- ◆ Бер (середина 19 века) ввел величину A , называемую абсорбционностью (absorbance):

$$A = \log(I_0 / I_{tr}) = k l C$$

которое связывает, с концентрацией атомов или молекул в поглощающем слое C .

Атомно-абсорбционный анализ

- ♦ Оптическая плотность D :

$$D = \ln(I_0 / I_{tr}) = \sigma l C$$

где $\sigma = \ln 10 k \approx 2,4 k$ – сечение поглощения для отдельного атома или молекулы, измеряемое в $[\text{см}^2]$ или $[\text{м}^2]$.

- ♦ Непосредственная связь вида спектров поглощения и испускания с химическим составом нагретого газа была установлена в работах Бунзена и Кирхгофа в 1859 -1861 гг.
- ♦ В аналитических целях атомно-абсорбционную спектрометрию начали применять с тридцатых годов XX века для определения ртути.

Характеристические масса и концентрация

- ♦ $C_{хар}$ - характеристическая концентрация в пламенном варианте
- ♦ $m_{хар}$ - характеристическая масса в электротермическом варианте.
- ♦ Они обеспечивают 1 % поглощения излучения, т.е.:

$$A = \lg I_0/I = \lg 100/99 = \lg 1.010101 = 0.0044$$

- ♦ Используя значения $C_{хар}$ и $m_{хар}$, легко сравнивать разные приборы между собой по чувствительности и проверять правильность настройки и работы атомно-абсорбционного спектрофотометра.
- ♦ Эти значения (разные для разных элементов) являются паспортными характеристиками приборов.
- ♦ В программном обеспечении современных спектрофотометров заложена процедура проверки характеристической концентрации или характеристической массы.

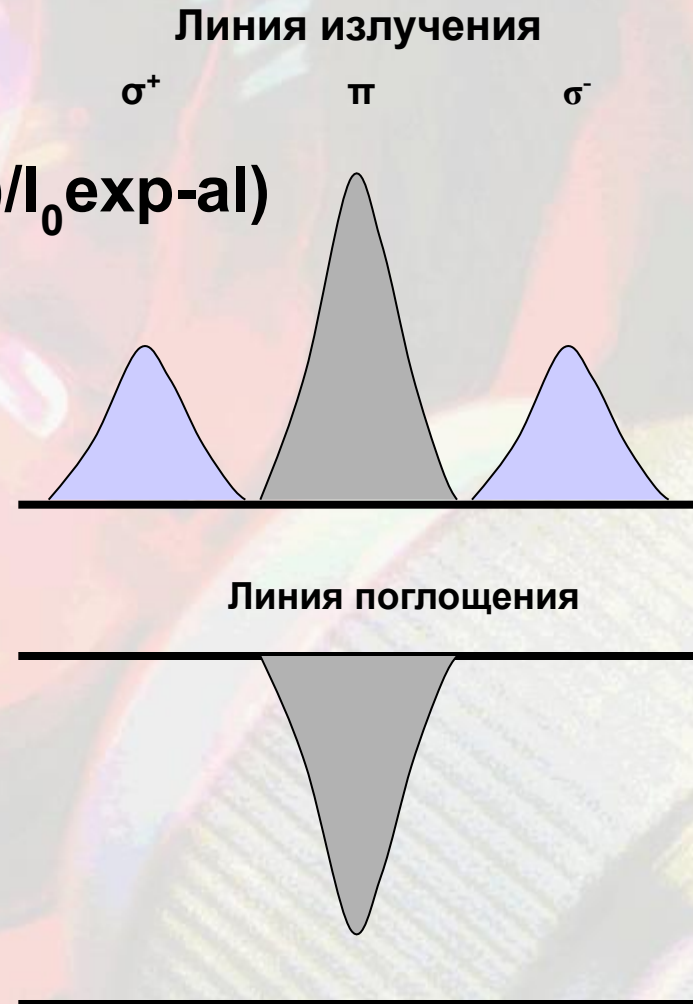
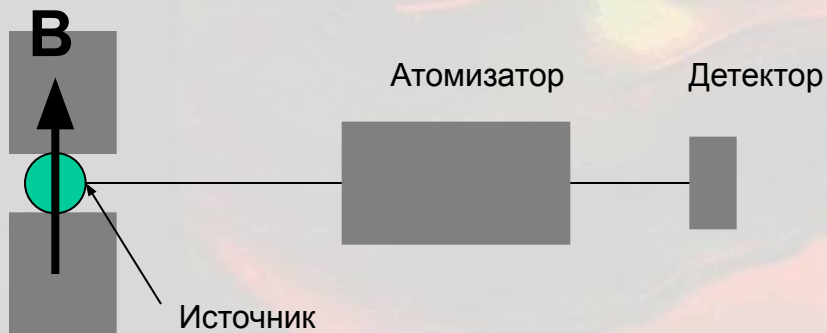
Зеемановские спектрометры

$$D = \ln(I_{\pi}/I_{\sigma}) = -\ln(I_0 \exp-(knl+aI)/I_0 \exp-aI)$$

◆ Прямой эффект Зеемана

Источник в магнитном поле

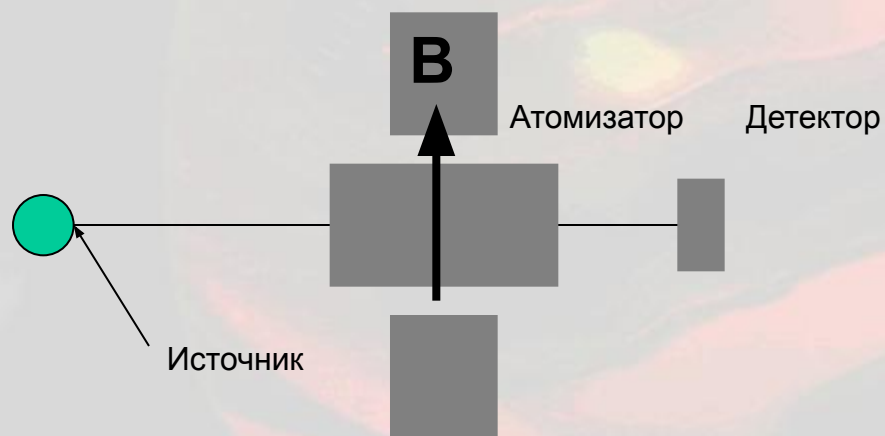
Редко используемая система



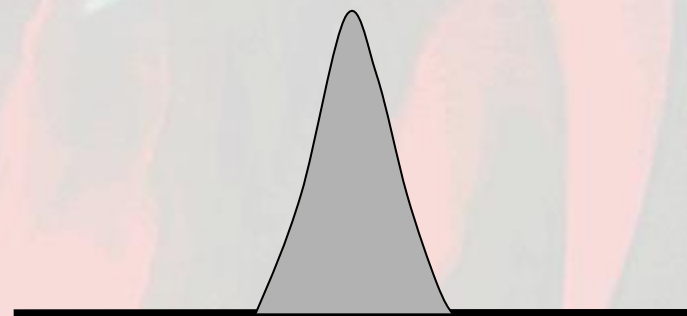
Зеемановские спектрометры

◆ Обратный эффект Зеемана

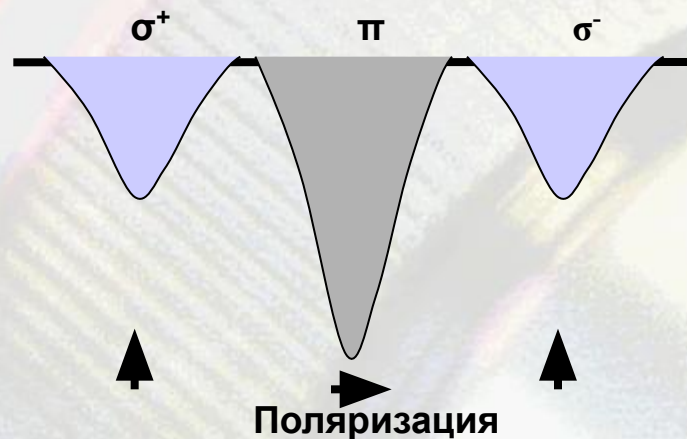
Атомизатор в поперечном магнитном поле



Линия излучения



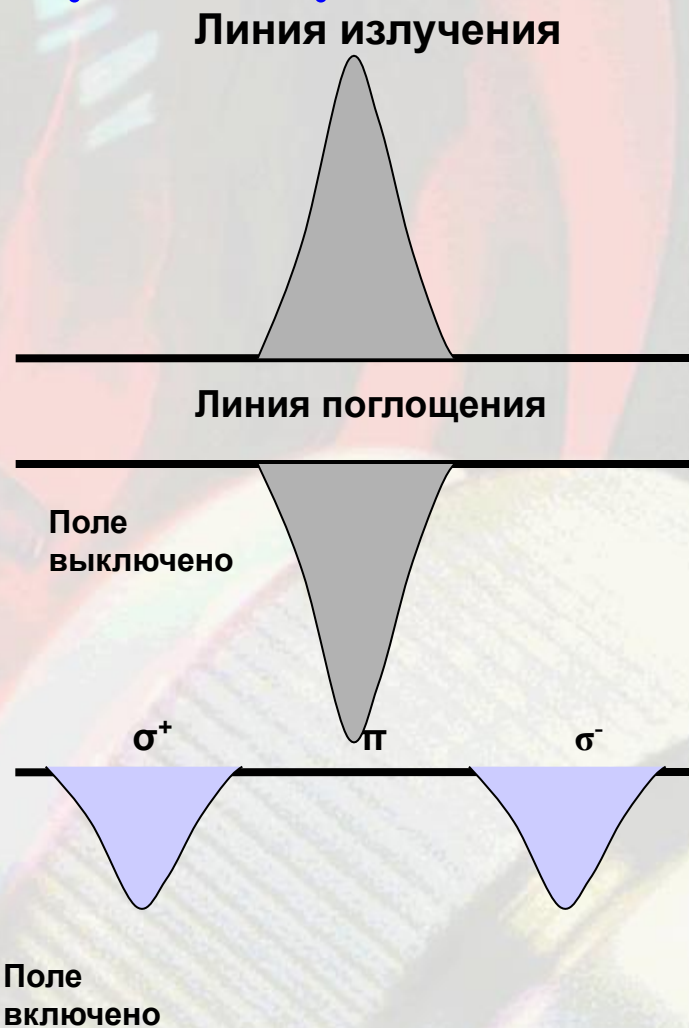
Линия поглощения



Зеемановские спектрометры

◆ Обратный эффект Зеемана

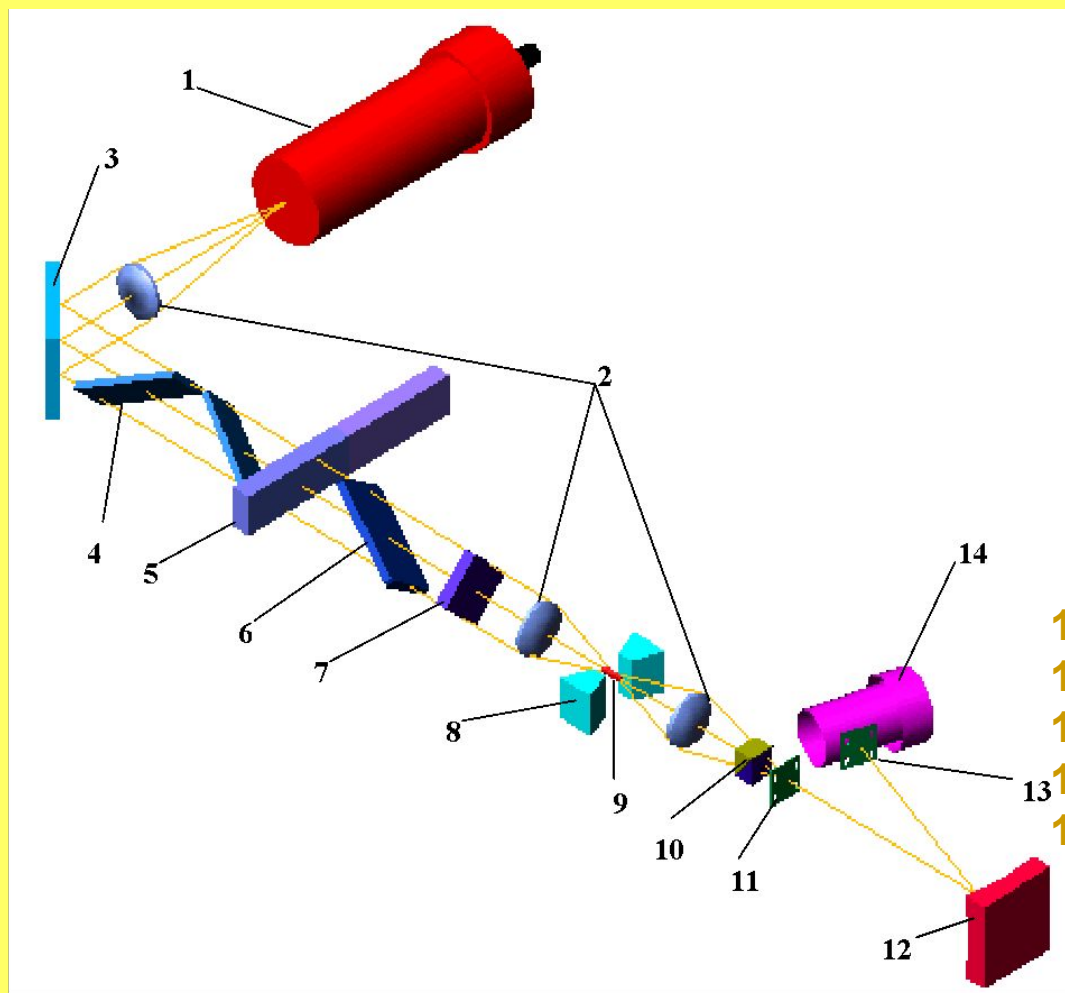
Атомизатор в продольном магнитном поле



Зеемановский атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915



Зеемановская модуляционная поляризационная спектрометрия. Оптическая система



- 1 – Источник излучения (ВЧ или ПК);
- 2 – линзы;
- 3 – зеркало;
- 4 – поляризатор;
- 5 – фотоакустический модулятор;
- 6 – кварцевая пластина;
- 7 – фазовая пластина;
- 8 – постоянный магнит $B = 0.74 \text{ Т}$;
- 9 – атомизатор;
- 10 – деполяризатор;
- 11 – входная щель;
- 12 – дифракционная решетка;
- 13 – выходная щель;
- 14 – ФЭУ.

Зеемановская модуляционная поляризационная спектрометрия

Рассмотрим процесс формирования и обработки аналитического и опорного сигналов. Введем две декартовы системы координат в плоскости, перпендикулярной к оптической оси. Первая система – с осями x - y , где ось x совпадает с направлением силовых магнитных линий; вторая система – с осями ξ - η , которая повернута на угол 45° по отношению к системе x - y . Поляризатор 4 поляризует излучение под углом 45° по отношению к оси x . После ОАМ для излучения, поляризованного вдоль оси x , относительно излучения, поляризованного вдоль оси y , возникает фазовый сдвиг δ :

$$\delta = \frac{2\pi l \Delta n}{\lambda} \sin \Omega t = A \sin \Omega t \quad (1)$$

где Δn – максимальная величина анизотропного изменения коэффициента преломления (изотропное изменение коэффициента преломления не влияет на фазовые соотношения), l – толщина оптоакустического модулятора, $\Omega = 2\pi f m$ – собственная круговая частота модулятора. Тогда для амплитуд E_x и E_y электрического вектора световой волны, прошедшей ОАМ, справедливы выражения:

$$E_x = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2)$$

$$E_y = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\omega t}$$

где E_0 – начальная интенсивность резонансного излучения. Поскольку наклонная пластина 6 имеет различное пропускание вдоль осей ξ и η (p_1 и p_2 , соответственно), то для прошедшего пластину излучения можно написать:

$$E_\xi = p_1 \frac{\sqrt{2}}{4} E_0 e^{i\omega t} (1 + e^{i\delta}) \quad (3)$$

$$E_\eta = p_2 \frac{\sqrt{2}}{4} E_0 e^{i\omega t} (1 - e^{i\delta})$$

Зеемановская модуляционная поляризационная спектрометрия

Дополнительная пластинка $\lambda/4$ производит относительный фазовый сдвиг на $\pi/2$, поэтому для прошедшего излучения получаем:

$$E_x = \frac{E_0}{4} \left(p_1 e^{i(\omega t + \frac{\pi}{2})} (1 + e^{i\delta}) - p_2 e^{i\omega t} (1 - e^{i\delta}) \right) \quad (4) \quad E_y = \frac{E_0}{4} \left(p_1 e^{i(\omega t + \frac{\pi}{2})} (1 + e^{i\delta}) + p_2 e^{i\omega t} (1 - e^{i\delta}) \right)$$

Интенсивность излучения I_p , прошедшего через атомизатор и достигшего ФЭУ, определяется из следующего выражения:

$$I_p = E_x E_x^* T_x + E_y E_y^* T_y \quad (5)$$

где T_x - интегральный коэффициент пропускания для излучения, поляризованного вдоль оси x , T_y - интегральный коэффициент пропускания для излучения, поляризованного вдоль оси y . Поскольку в пределах контура линии излучения коэффициент неселективного поглощения можно считать постоянным, выделим в выражении для полного пропускания T_i (2.3.7) пропускание D_i , связанное с поглощением излучения определяемыми атомами вдоль i - оси, и пропускание K , связанное с неселективным поглощением, и перепишем выражение для пропускания вдоль i - оси в виде:

$$T_i = \left(\int I(\nu) \exp \int (-Q_i(\nu) n(r)) dr d\nu \right) \left(\exp \int (-\kappa(r)) dr \right) = D_i * K \quad (6)$$

Зеемановская модуляционная поляризационная спектрометрия

Подставив (4) в (5) и выполнив несложные преобразования, получаем:

$$I_p = \frac{I_0}{8} K \left((p_1^2 + p_2^2)(D_x + D_y) + (p_2^2 - p_1^2)(D_x - D_y) \cos \delta - 2p_1 p_2 (D_y - D_x) \sin \delta \right) \quad (7)$$

Поставляя выражение (1) для набега фазы δ в (7), получаем конечное выражение для интенсивности излучения, прошедшего через нашу оптическую систему, как функцию времени:

Где

$$I(t) = S_0 + S_1 \sin \Omega t + S_2 \cos 2\Omega t + \dots \quad (8)$$

$$S_0 = \frac{I_0}{8} K (p_1^2 + p_2^2 + J_0(A)(p_2^2 - p_1^2))(D_x + D_y)$$

$$S_1 = \frac{I_0}{2} K p_1 p_2 J_1(A)(D_y - D_x)$$

$$S_2 = \frac{I_0}{8} K (p_2^2 - p_1^2) J_2(A)(D_x + D_y)$$

Как следует из (8), для устранения влияния неселективного ослабления и дрейфов источника излучения необходимо регистрировать отношение сигналов S_1 и S_2 :

$$S = S_1 / S_2 \quad S_a = -\frac{b}{2} \int S_a(t) dt = -\frac{b}{2} \int \ln \frac{b - S(t)}{b + S(t)} dt$$

Зеемановская модуляционная поляризационная спектрометрия

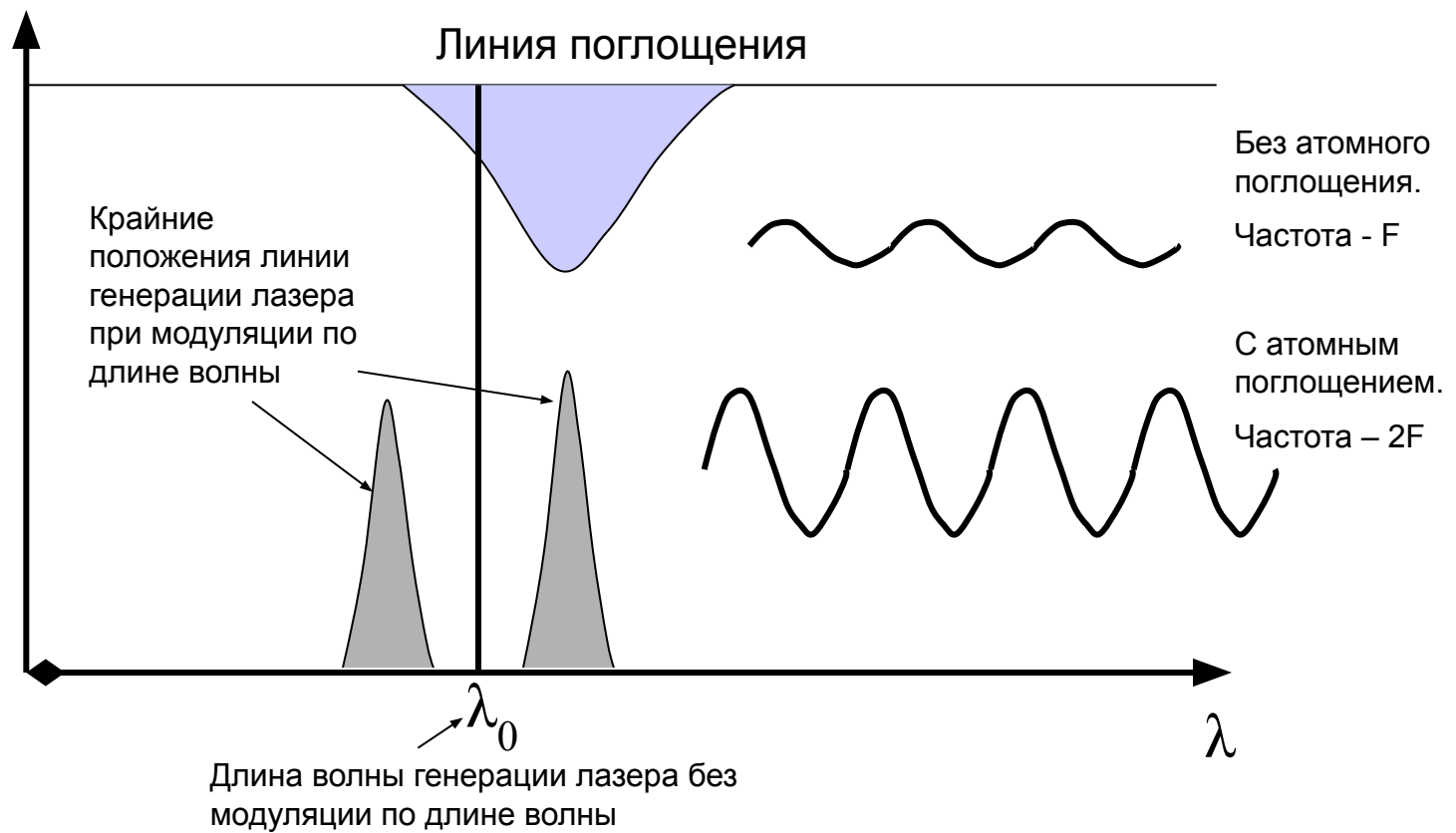
Окончательное выражение для аналитического сигнала S_a , в котором учтена зависимость от времени и частично линеаризована зависимость от концентрации определяемых атомов n при больших оптических плотностях

$$S_a = -\frac{b}{2} \int S_a(t) dt = -\frac{b}{2} \int \ln \frac{b - S(t)}{b + S(t)} dt$$

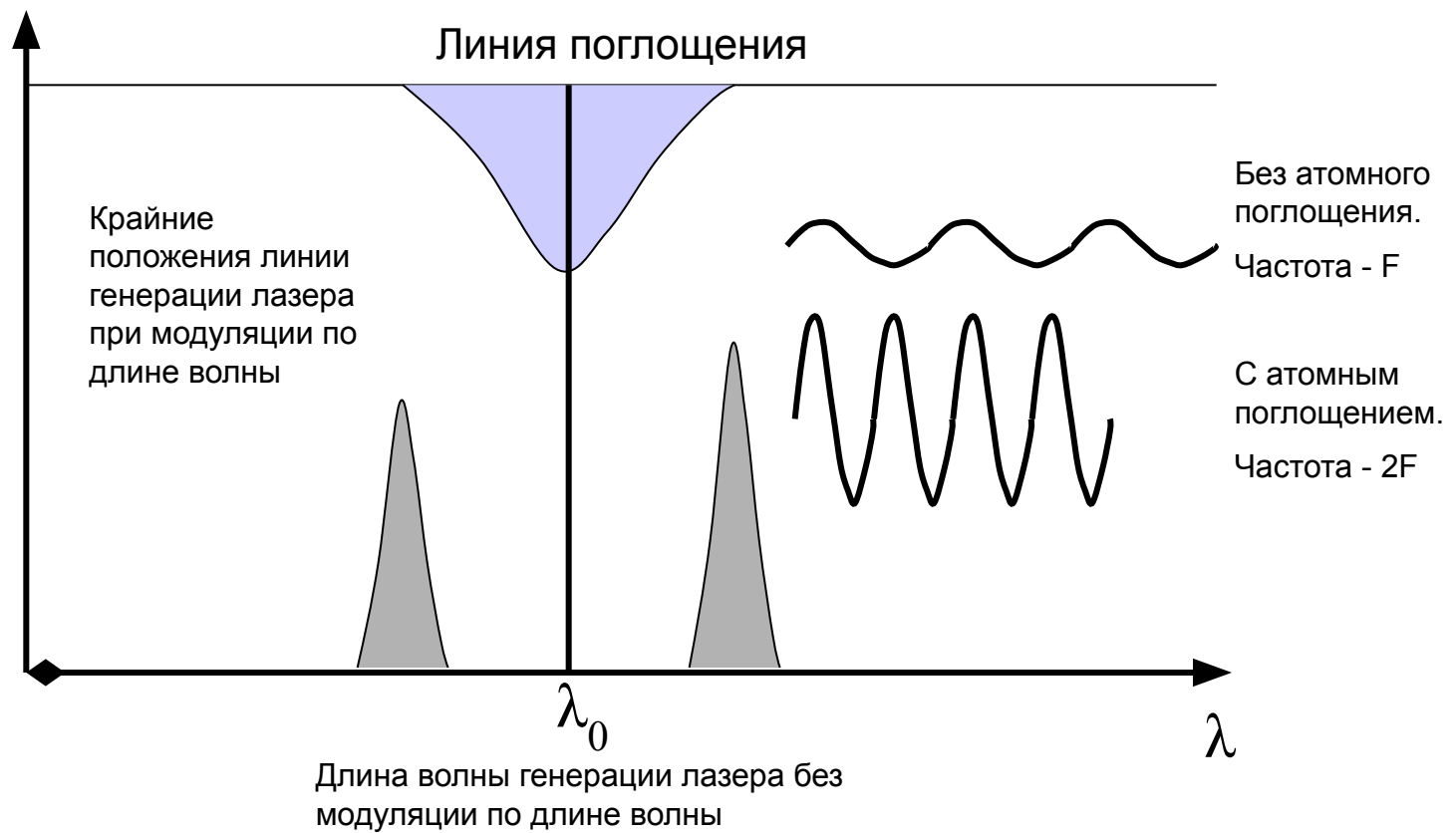
$$b = 2p_1 p_2 J_1(A) / (p_2^2 - p_1^2) J_2(A)$$

$$\frac{S_1}{S_{20} - S_2} = \frac{2p_1 p_2 J_1(A)(D_y - D_x)}{(p_2^2 - p_1^2) J_2(A)(2 - D_x - D_y)} = b \frac{D_y - D_x}{1 - D_y + 1 - D_x} \cong b$$

Модуляция длины волны диодного лазера

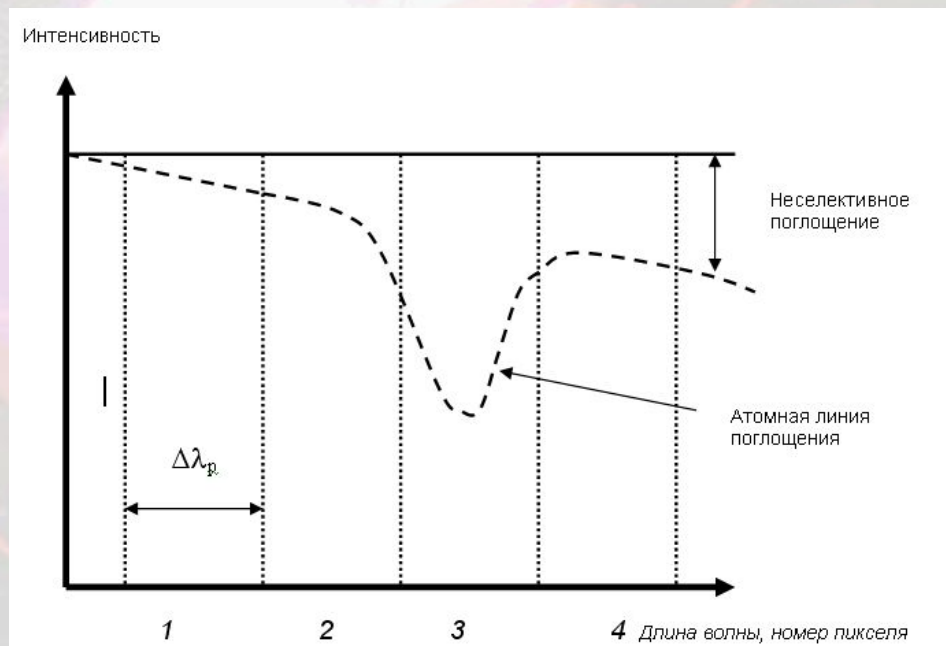


Модуляция длины волны диодного лазера



Использование высокоинтенсивных источников сплошного спектра и спектрометров высокого разрешения со скрещенной дисперсией

Принцип действия спектрометров со скрещенной дисперсией и диодной матрицей в качестве детектора излучения.



Пусть на пикселях 2, 3 и 4 будут измерены интенсивности I_2, I_3, I_4 . Тогда для них будут справедливы выражения:

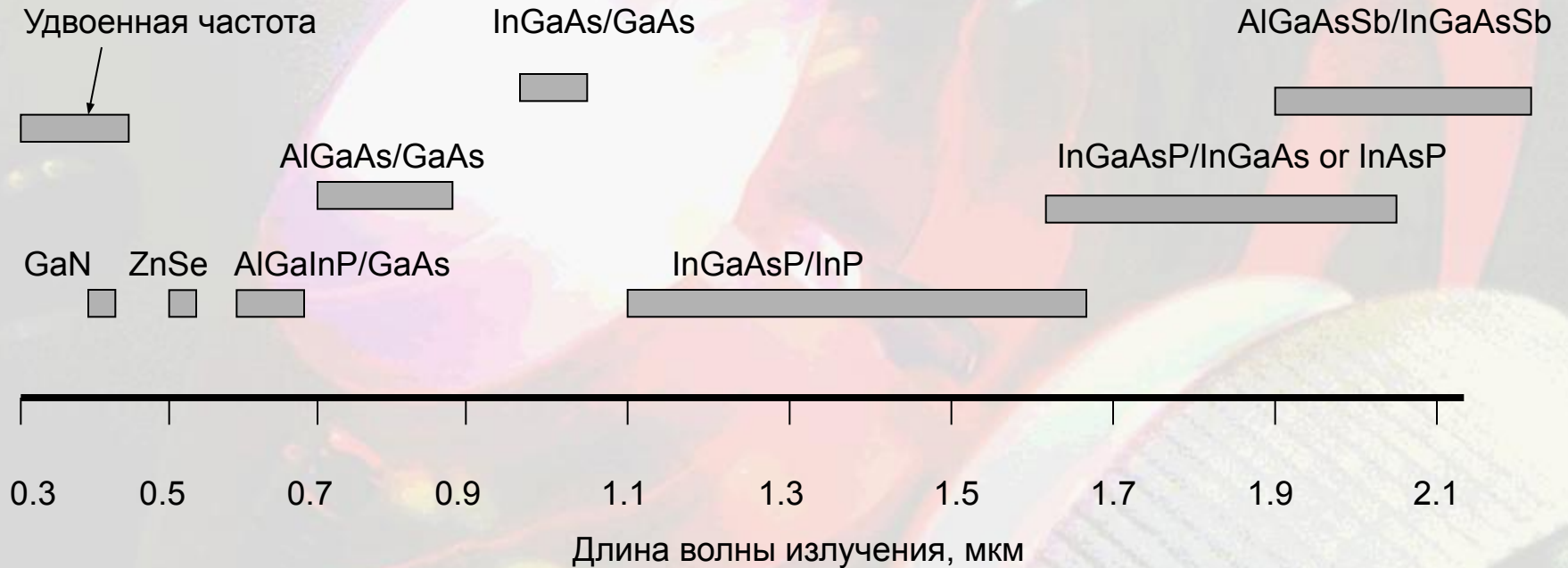
$$I_2 = I_0 \exp(-\alpha_2 L), \quad I_3 = I_0 \exp(-\sigma NL - \alpha_3 L), \quad I_4 = I_0 \exp(-\alpha_4 L),$$

Где I_0 — интенсивность, измеренная на любом из пикселей без поглощения, α_i — коэффициент неселективного поглощения, причем $\alpha_3 = (\alpha_2 + \alpha_4)/2$.

Атомное поглощения $D_a = \sigma NL$:

$$\sigma NL = - \ln \left\{ \frac{2 \cdot I_3}{I_2 + I_4} \right\}$$

Диодные лазеры в атомной абсорбции



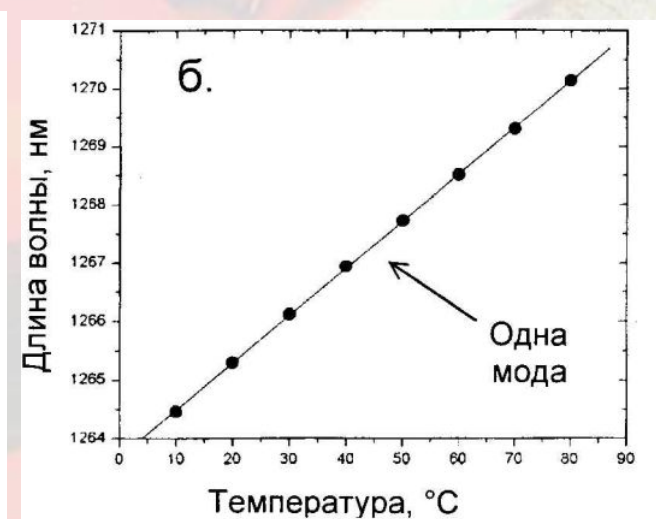
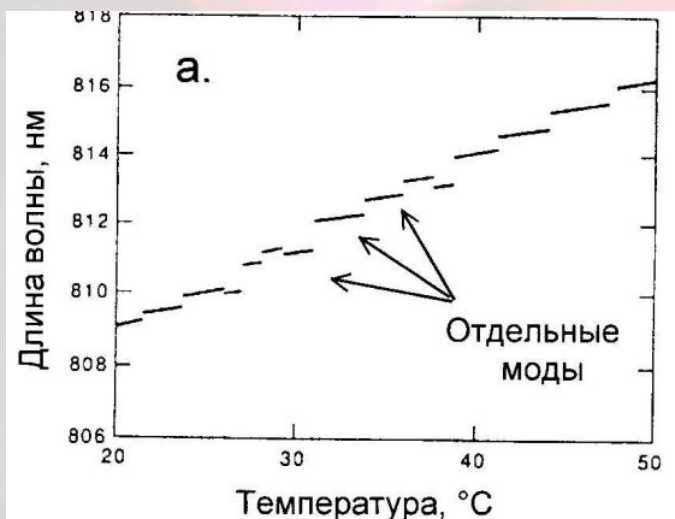
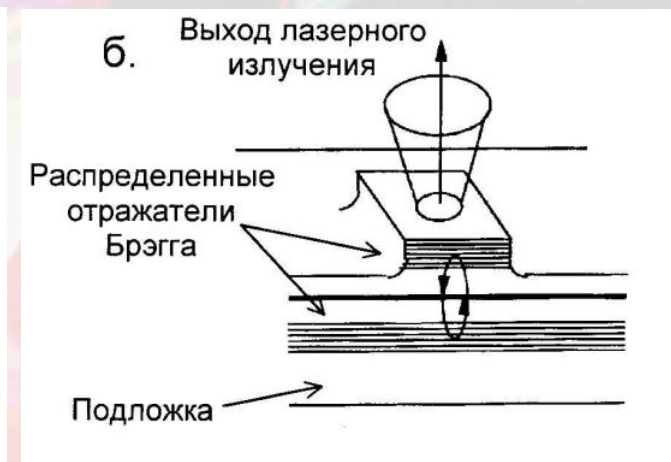
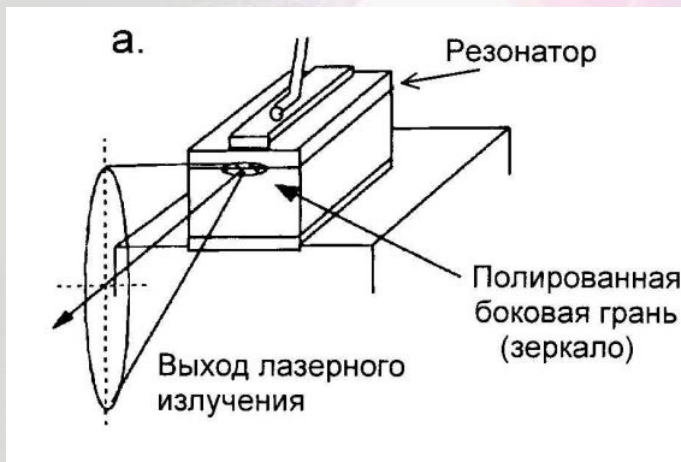
◆ Очень узкие линии генерации – порядка 10^{-5} нм (ширина атомной линии поглощения – $2-6 \cdot 10^{-4}$ нм).

◆ Высокая частота модуляции по длине волны – до нескольких МГц.

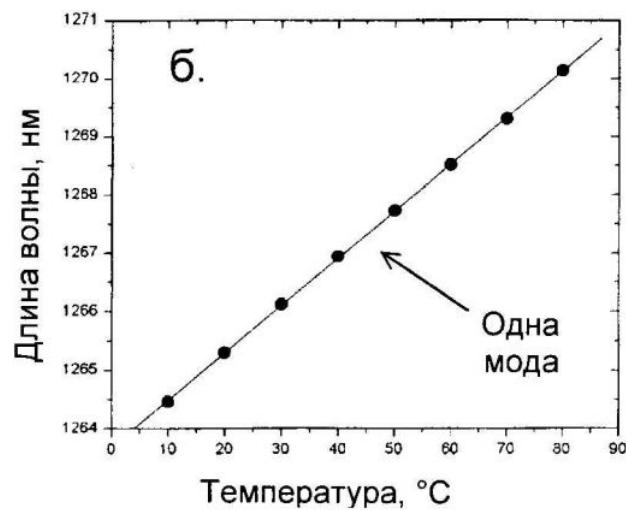
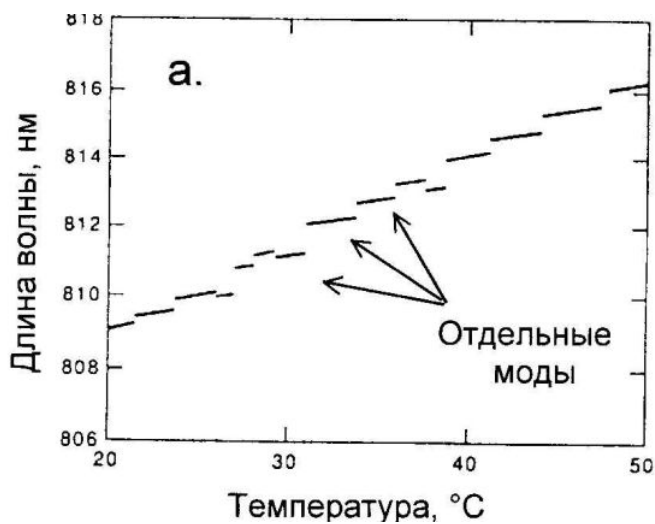
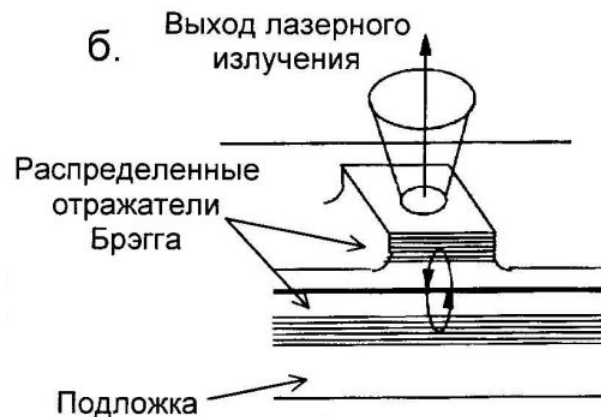
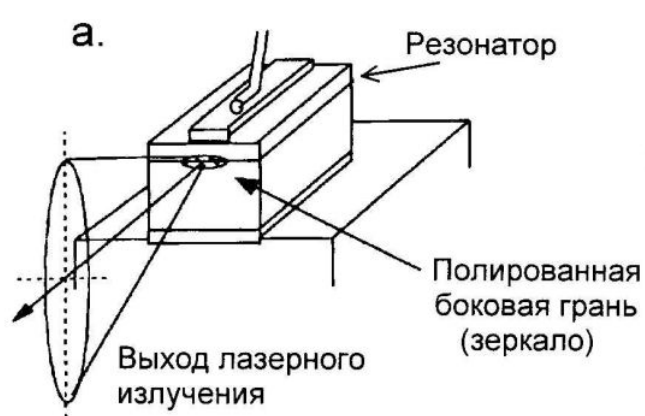
Диодные лазеры в атомной абсорбции

- ◆ Возможности атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием диодных лазеров продемонстрированы при определении Al, Ca, Cs, La, Pd, Rb и др. в графитовой печи, Cr в пламени.
- ◆ С использованием диодных лазеров налажен полупромышленный выпуск одноэлементных (Cd, Pb) атомно-абсорбционных анализаторов для экологического мониторинга.
- ◆ Обсуждаются концепции многоэлементных атомно-абсорбционных спектрометров с использованием перестраиваемых полупроводниковых диодных лазеров и детектирования фотодиодными матрицами.

Диодные лазеры в атомной абсорбции



Типы полупроводниковых лазеров: а) – традиционный с резонатором Фабри-Перо, б) – лазер с вертикальным резонатором VCSEL.



Типы полупроводниковых лазеров: а) – традиционный с резонатором Фабри-Перо, б) – лазер с вертикальным резонатором VCSEL.

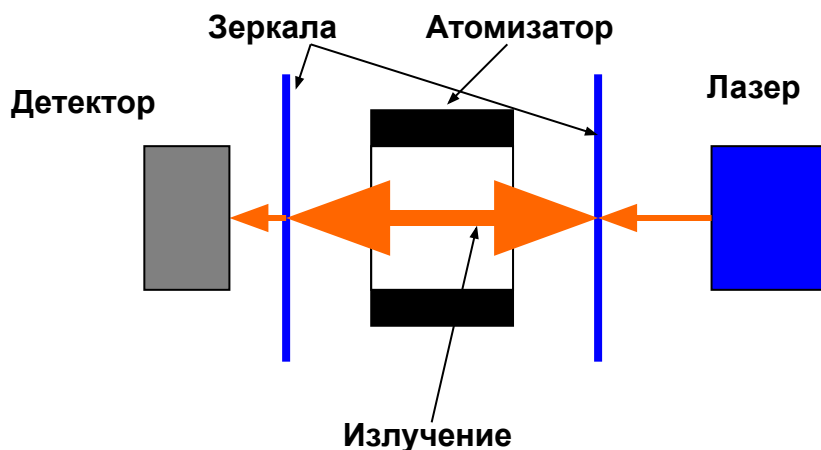
Диодные лазеры в атомной абсорбции

- ◆ На основе диодных лазеров развиваются селективные детекторы для газовой и жидкостной хроматографии, позволяющие определять содержание H, O, S, благородных газов и галогенов, что недоступно для традиционной атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием ламп с полым катодом или высокочастотных ламп.
- ◆ Большинство элементов из этой группы имеют метастабильные уровни, эффективно заселяемые в условиях низкотемпературной плазмы и имеющие высокие вероятности поглощения в диапазоне 680-900 нм.
- ◆ Возможности определения изотопного состава показаны для Ba, Li, Rb, Pb и U.

Диодные лазеры в атомной абсорбции

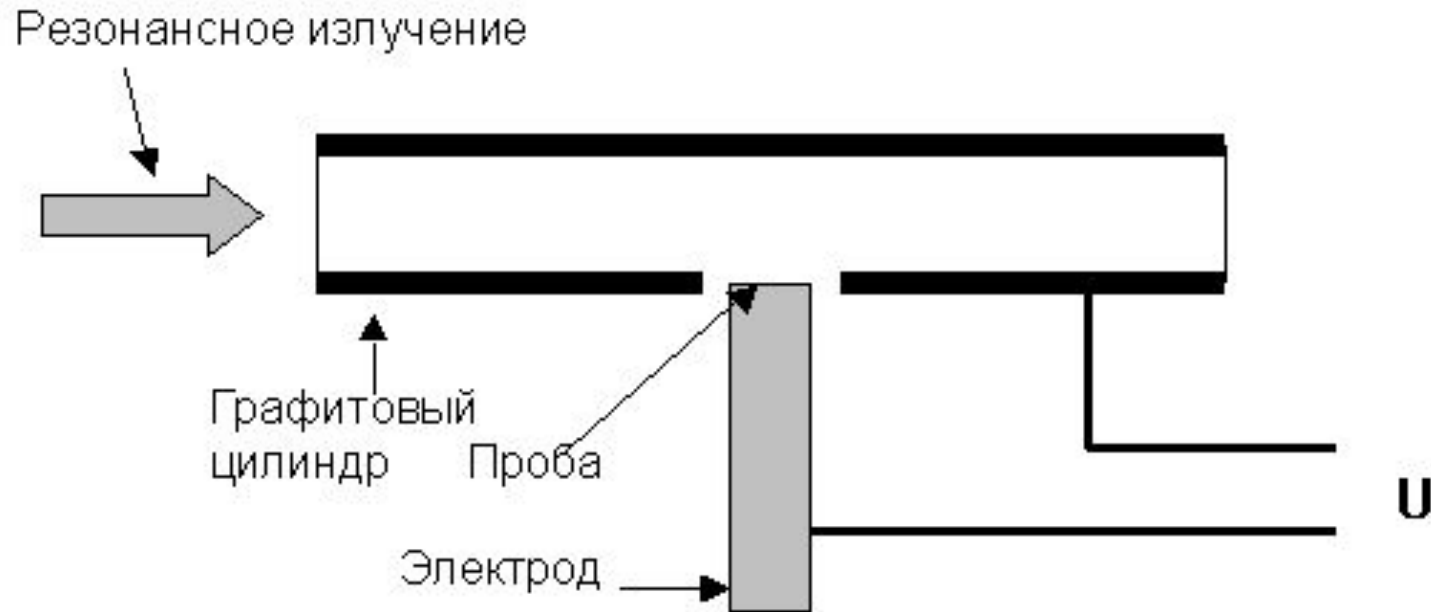
Использование пассивных резонаторов

- ◆ Спектроскопия поглощения с внешним резонатором *cavity-enhanced absorption spectroscopy, CEAS* – измеряется интенсивность. Эффективная длина оптического пути – несколько километров.
- ◆ *Cavity ring-down spectroscopy, CRDS* или СВЗР – спектроскопия времени затухания резонатора – измеряется время затухания излучения. Отсутствует влияние флуктуации интенсивности лазерного излучения на сигнал.
- ◆ Одна из проблем – согласование мод. Решается с помощью оптоакустического модулятора.
- ◆ Пределы обнаружения для CEAS И CRDS на несколько порядков ниже, чем в традиционной атомной абсорбции.

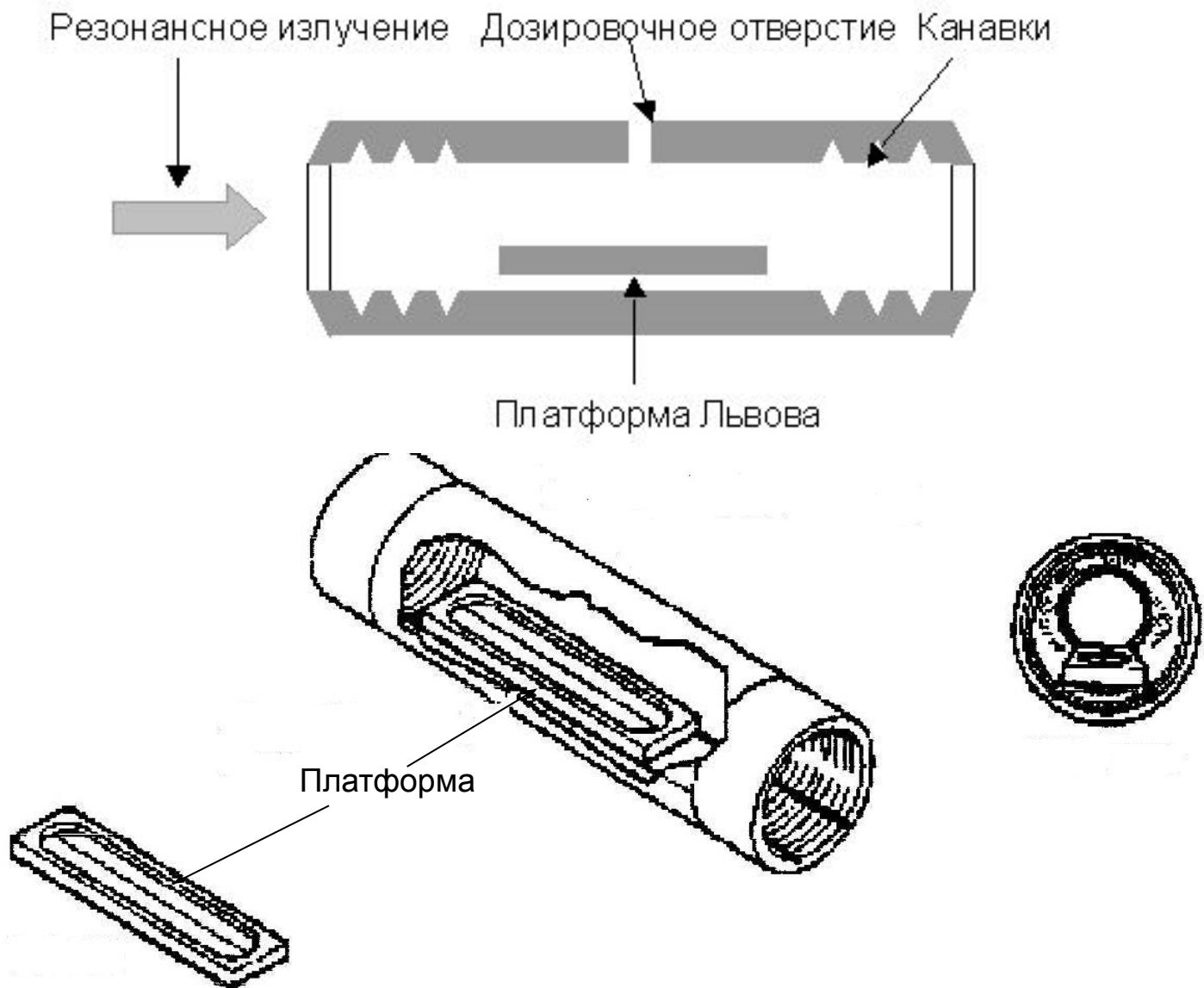


Атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией

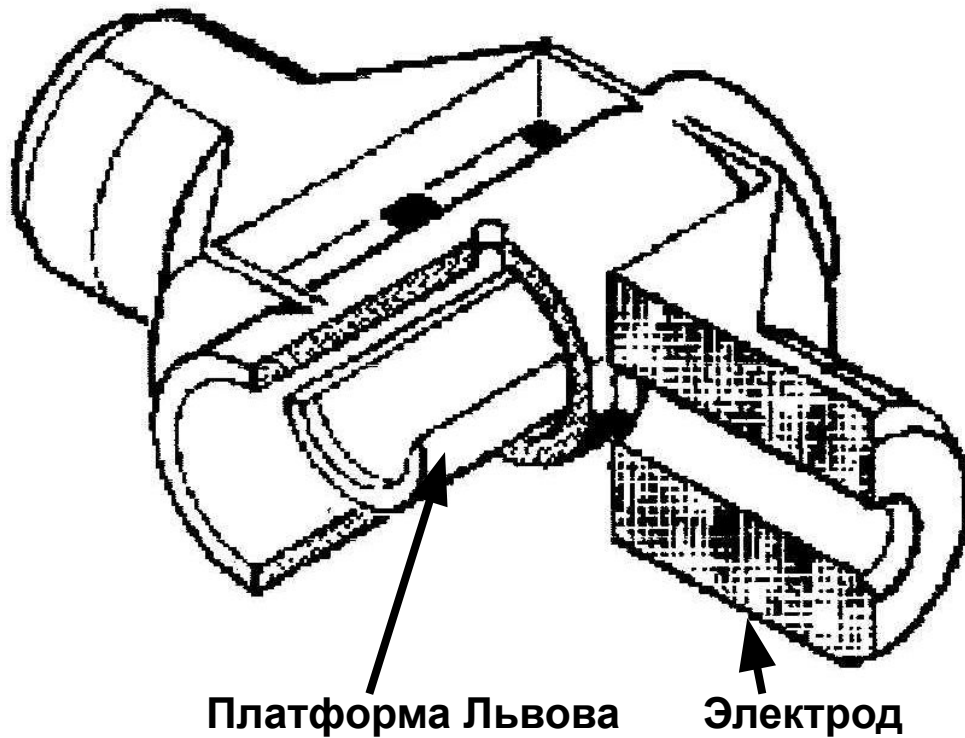
Схема печи Львова



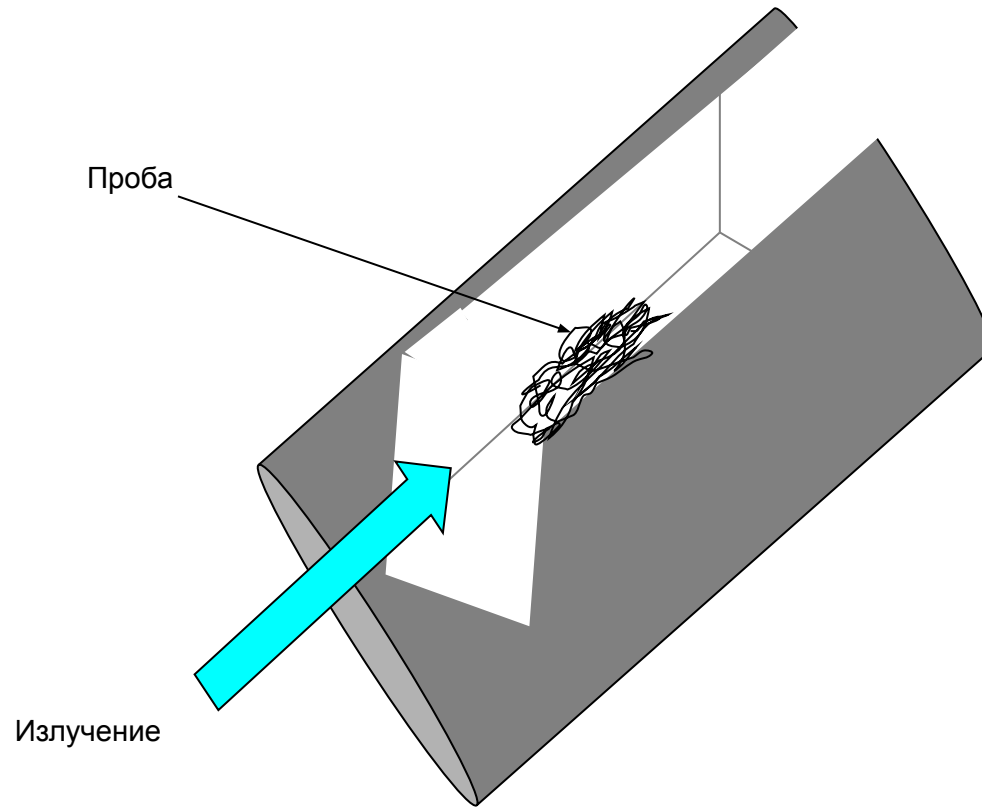
Печь Массмана



Печь с поперечным нагревом

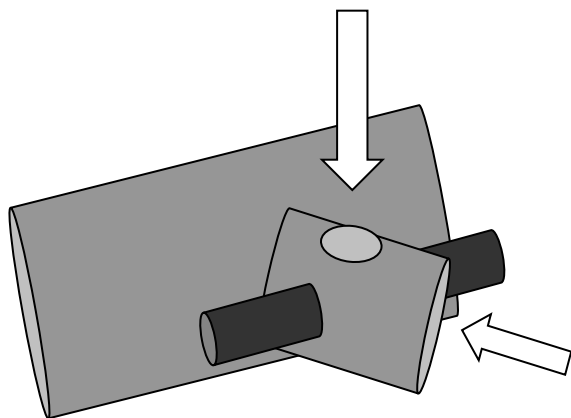


Открытый атомизатор

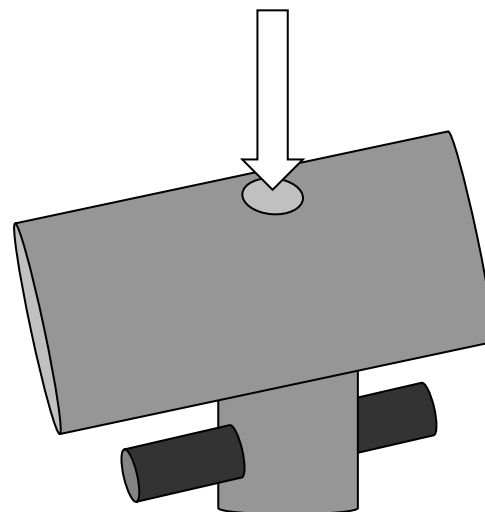


Двухсекционные АТОМИЗАТОРЫ

Ввод пробы



Ввод пробы



Платформа Львова

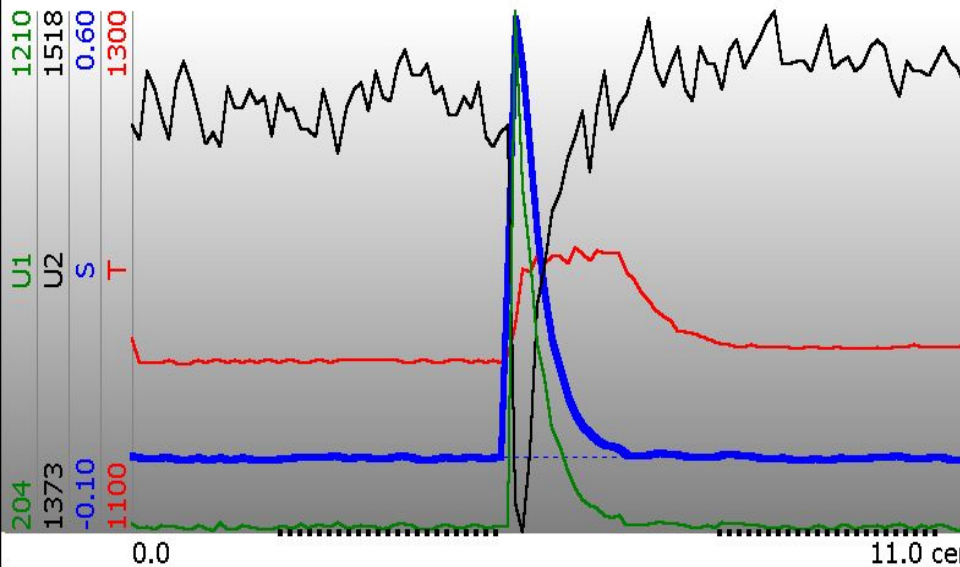
результат расчета

Печать Файл Обновить Возврат

Печать Выход

19.10.2001
Элемент Cd
Длина волны 229.8 нм
Аналит. 29.1009 [29.1009]

Проба "10"
Объем 10 мкл
Масса **11.7329** [11.7329] пг
Концентрация **1.17329** мкг/л



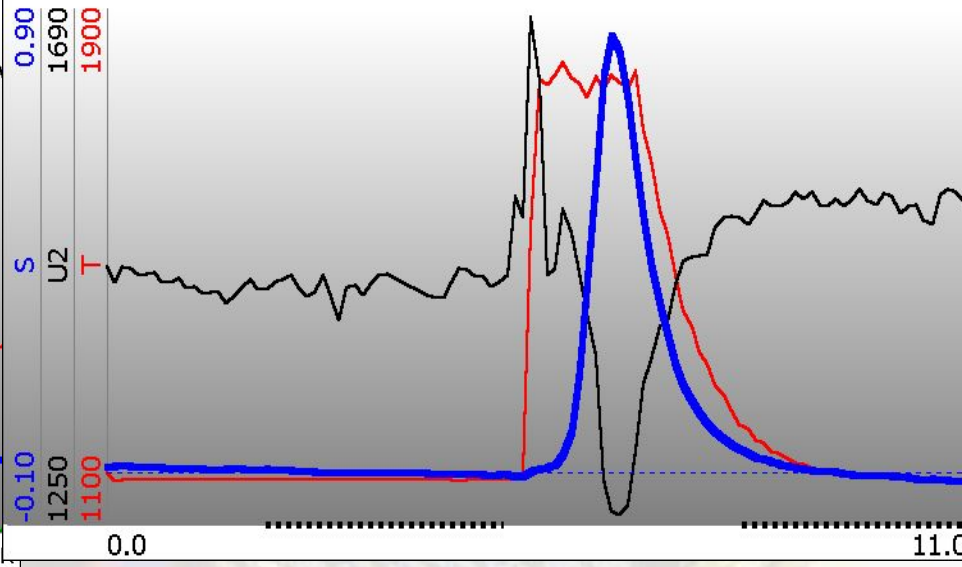
результат расчета

Печать Файл Обновить Возврат

Печать Выход

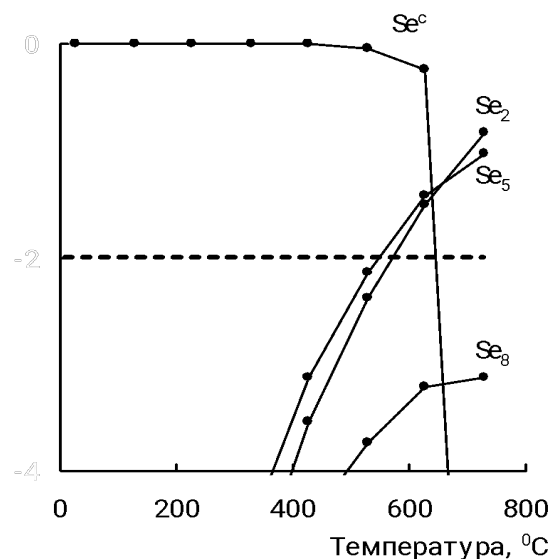
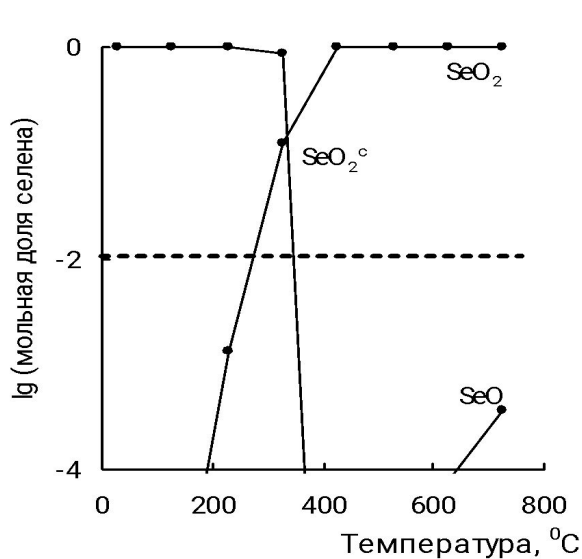
19.10.2001 17:17
Элемент Cd
Длина волны 229.8 нм
Аналит. сигнал 76.816

Проба 10 пл.
Объем 10 мкл
Масса **29.8411** пг
Концентрация **2.98411** мкг/л



Процессы в электротермическом атолизаторе

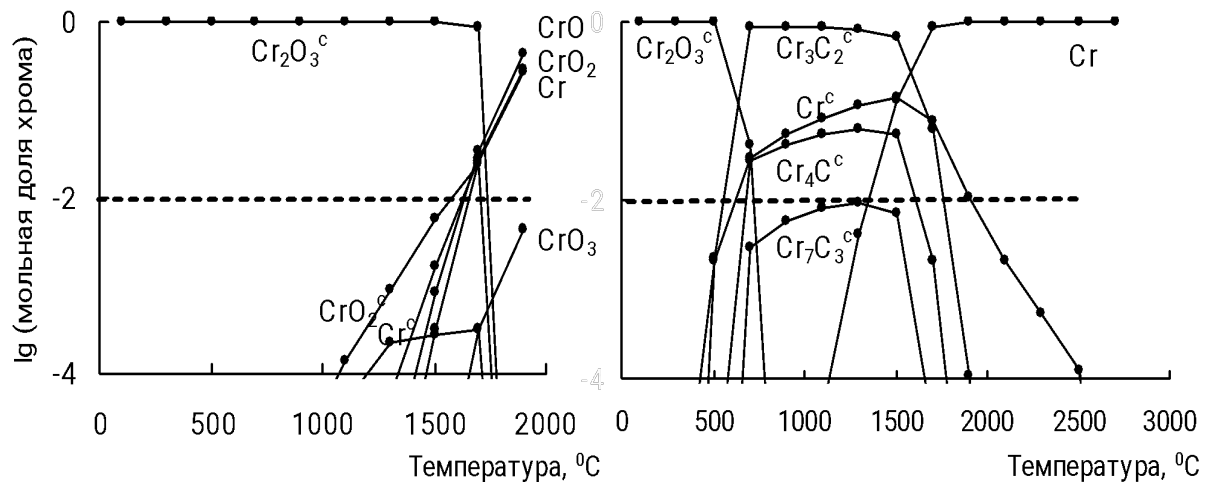
Термодинамическое моделирование



Мольная доля селена в виде различных соединений в зависимости от температуры стадии пиролиза при контактировании (слева) и отсутствии контакта (справа) с углеродом атолизатора. Пунктиром указан уровень 1 % потери селена в газовую фазу.

Процессы в электротермическом атомизаторе

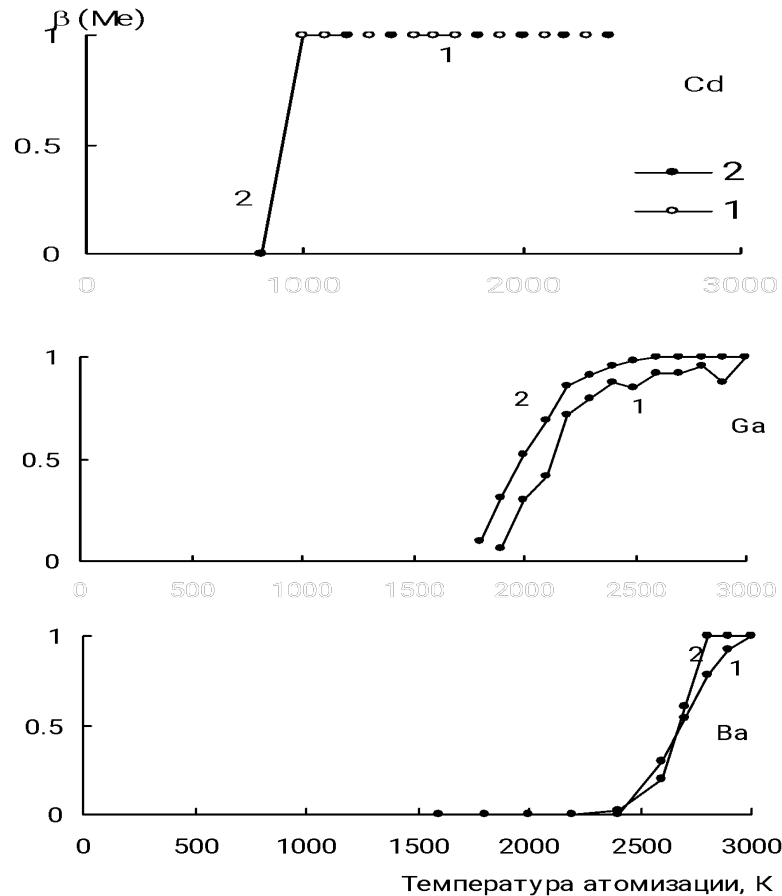
Термодинамическое моделирование



Мольная доля хрома в виде различных соединений в зависимости от температуры стадии пиролиза при контактировании (справа) и отсутствии контакта (слева) с углеродом атомизатора. Пунктиром указан уровень 1 % потери селена в газовую фазу.

Процессы в электротермическом атомизаторе

Термодинамическое моделирование



Зависимость эффективности атомизации β (Me) кадмия, галлия и бария от температуры стадии атомизации: 1 – эксперимент, 2 – расчет.

Абсолютный анализ

В принципе атомно-абсорбционный анализ является абсолютным методом – т.е. по измеренной площади аналитического сигнала Q_a , атомным константам, температуре в атомизаторе T можно определить количество атомов в печи N и соответственно искомую концентрацию определяемого элемента в растворе. Для Q_a будет справедливо выражение:

$$Q_a = \int A(t) dt = \log(e) \sigma L g_1 \text{EXP}(-E_1/kT) \tau N / Z(T) S$$

где g_1 и E_1 соответственно – статвес и энергия нижнего атомного уровня используемого перехода, $Z(T)$ – сумма по всем электронным состояниям, $\tau = L^2/8D$ – время удержания атомов в атомизаторе (D – коэффициент диффузии), S – площадь сечения атомизатора, k – постоянная Больцмана, L – длина атомизатора.

$$D = D_0(T/273)^n$$

где D_0 – коэффициент диффузии при 273 К, n – величина зависящая от состава балластного газа.

Динамический диапазон

- ♦ Метод ААА с электротермической атомизацией обладает по сравнению, например, с методами ICP MS, ICP ES довольно существенным недостатком – сравнительно узким динамическим диапазоном.
- ♦ Минимально обнаружимая оптическая плотность D определяемая дробовыми шумами и, соответственно, интенсивностью источника излучения для хорошо сконструированных оптических систем находится в диапазоне от $5 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ ($A = 0,8 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-3}$).
- ♦ Максимальная величина D определяется сразу несколькими факторами – наличием нерезонансного излучения, попадающего на фотокатод ФЭУ, присутствием сверхтонкой структуры в линиях излучения и поглощения, наличием лоренцовских крыльев линии излучения, неоднородностью радиального распределения атомов в атомизаторе.
- ♦ Максимум D , при котором еще возможны аналитические измерения $D_{\max} = 1,5 - 4$ ($A = 0,6 - 1,6$).
- ♦ Динамический диапазон измеряемых концентраций $5 \cdot 10^2 - 10^4$.
- ♦ Для ICP ES и ICP MS динамический диапазон составляет $10^5 - 10^7$.

Методы расширения динамического диапазона

- ◆ Если использовать высокоинтенсивный источник широкополосного излучения и спектрометр высокого разрешения с аппаратной функцией пропускания более узкой, чем атомная линия поглощения, то, регистрируя поглощение не только в центра, но и на крыле линии можно увеличить верхнюю концентрационную границу динамического диапазона.
- ◆ Аналогичных результатов можно достичь, применяя переменный магнит, у которого значение магнитного поля последовательно пробегает три уровня. Первому и третьему соответствуют используемые в этом методе коррекции значения магнитной индукции 0 и 0,8 Тл. Второй, дополнительный, позволяет, как и в предыдущем варианте поднять верхнюю границу динамического диапазона за счет чувствительности.
- ◆ В рассматриваемом варианте используются две градуировочные зависимости. Соответствующее увеличение динамического диапазона составляет приблизительно один порядок. Трехполевой вариант ухудшает отношение сигнал/шум и, соответственно, пределы обнаружения. Кроме того, страдает временная гомологичность аналитического и опорного сигналов.
- ◆ Один из самых эффективных методов расширения динамического диапазона – использование диодных лазеров. В этом случае динамический диапазон достигает 5 порядков за счет снижения пределов обнаружения.

Методы расширения динамического диапазона

- ◆ Уменьшить предел обнаружения и, следовательно, расширить динамический диапазон в сторону малых концентраций можно с помощью многократного ввода пробы в печь с последующей ее сушкой. Фактически речь идет о накоплении пробы в атомизаторе. В этом случае вместо максимально возможного объема для однократного ввода 40 – 50 мкл можно ввести значительно больший с пропорциональным снижением предела обнаружения и соответствующим расширением динамического диапазона. Ограничением объема в данном случае служат два фактора – увеличение времени анализа и появление матричных эффектов при накоплении сухого остатка в атомизаторе. Кроме того, надо иметь в виду, что подобное расширение динамического диапазона полезно только для проб с низким содержанием определяемого элемента. Для высоких содержаний подобная процедура бесполезна.
- ◆ Еще один вариант расширения динамического диапазона – управление системой атомизации с помощью самого аналитического сигнала. В этом случае атомизатор по достижению некоторого заданного значения аналитического сигнала выключается и включается вновь, когда сигнал становится меньше этого уровня. При этом пик атомизации растягивается во времени, что позволяет детектировать элементы при их количествах в атомизаторе значительно превышающих максимально возможные при обычных режимах атомизации. Ограничением в данном случае служит перегрев атомизатора, который возможен при длительностях атомизации > 10-15 сек. С помощью такого подхода можно приблизительно на порядок увеличить верхнюю границу динамического диапазона.

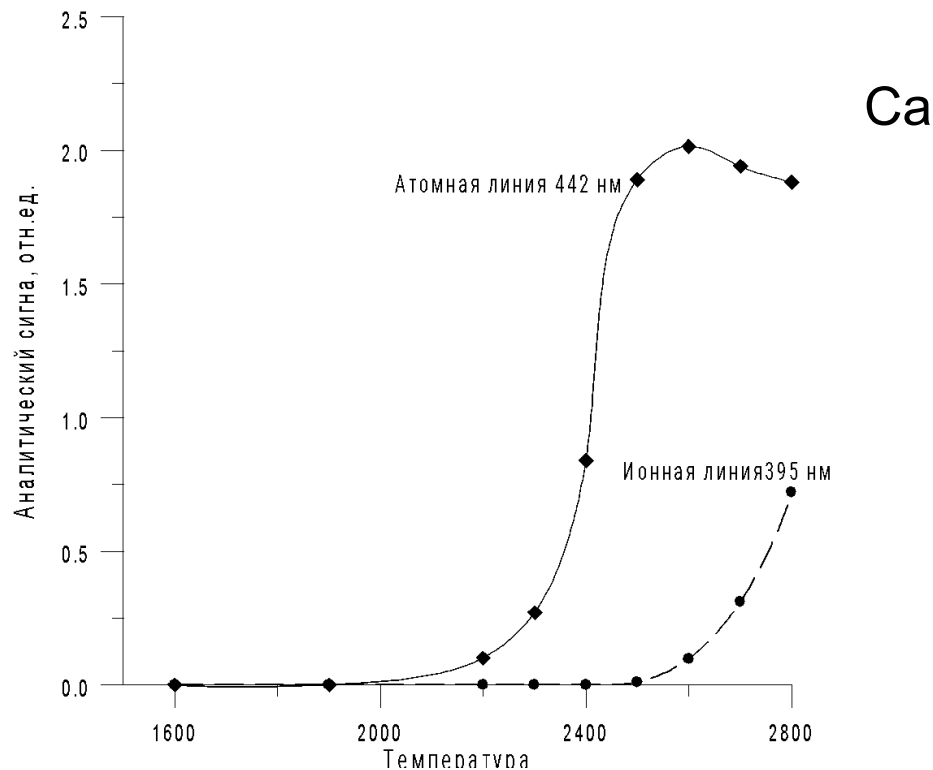
Методы расширения динамического диапазона

♦Для ряда распространенных элементов – таких, например, как Ca, Sr, Ba, Al, Tl, In, Ga, U и редкие земли можно использовать их резонансные ионные линии, которые находятся относительно недалеко от резонансных атомных линий. В этом случае, как правило, источник излучения должен работать в форсированном режиме – для обеспечения достаточной интенсивности ионной линии. При температуре печи выше температуры атомизации T_a в атомизаторе находятся свободные атомы, которые частично ионизованы, причем степень ионизации определяется потенциалом ионизации атома E_i и температурой печи T . В этом случае вероятность ионизации атомов A_i при температуре $T > T_a$ будет определяться следующим выражением:

$$A_i = A_o \text{ EXP}(-E_i/kT), \quad (1)$$

Методы расширения динамического диапазона

♦ Эффективная ионизация для упомянутых элементов начинается при температурах больших температуры атомизации T_a . Из выражения (1) видно, что изменением температуры T можно менять чувствительность метода в широких пределах не увеличивая, а даже снижая эффект памяти. Т.е. для каждой задаваемой температуры будет существовать своя градуировочная зависимость. Используя 2-3 значения температуры печи (и соответственно 2-3 градуировки) можно достичь динамического диапазона $10^4 - 10^5$. Воспроизводимость аналитического сигнала в этом случае будет в значительной степени зависеть от воспроизводимости температуры. Однако, стабильность поддержания температуры печи во время атомизации для современных спектрометров достаточна для достижения воспроизводимости 8-12%, что приемлемо для решения многих аналитических задач.



Методы расширения динамического диапазона

Процедура восстановления концентрационного профиля для значений A больших значения абсорбционности соответствующей точке перегиба (rollover).

В Зеемановской схеме с модуляцией поля выражение для аналитического сигнала A будет иметь вид:

$$A_f = -\log I_a / I_r = \log (I_0 + \varepsilon I_0) / (I_1 + \varepsilon I_0)$$

Где ε - параметр характеризующий рассеянное в монохроматоре и попавшее на фотодетектор нерезонансное излучение.

Методы расширения динамического диапазона

Для метода с модуляцией магнитного поля для величин абсорбционности ниже точки перегиба откорректированное значение абсорбционности A_L будет иметь вид:

$$A_L = (1 - 10^{-A_r}) \cdot \log \frac{10^{A_r} - 1}{10^{(A_r - A_z)} - 1} \quad (1)$$

а выше точки перегиба:

$$A_L = (1 - 10^{-A_r}) \cdot \log \frac{10^{A_r} - 1}{10^{0.01} - 1} + \frac{R^* (1 - 10^{A_r})}{1 - R^*} \cdot \log \frac{10^{A_r} - 1}{10^{A_z + 0.01} - 1} \quad (2)$$

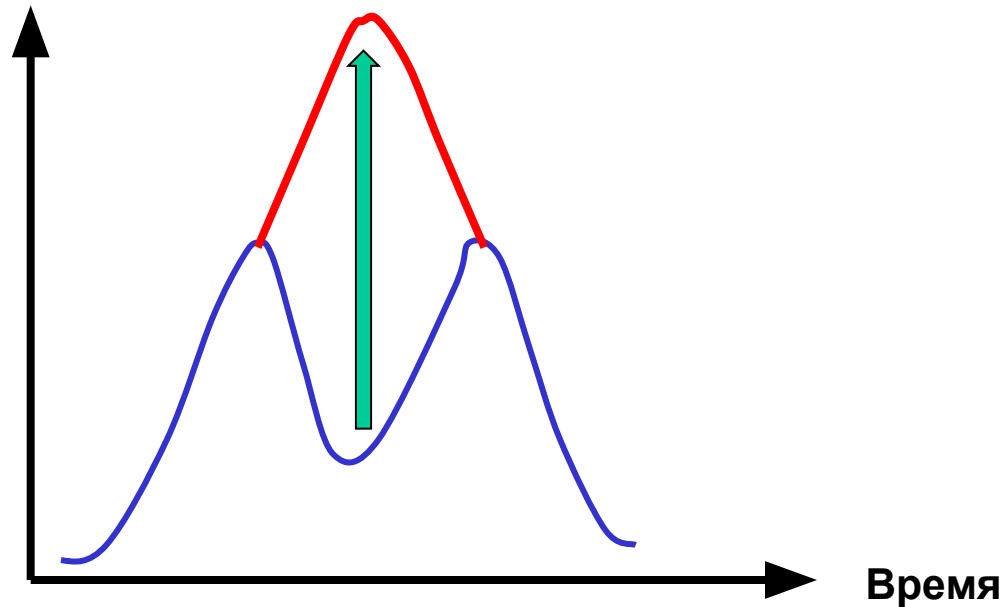
где A_L – линеаризованная абсорбционность, $A_r = A_{r0} + 0,01$ – эмпирически определенная точка перегиба (A_{r0} – экспериментально определенная точка перегиба), R^* - относительное дифференциальное сечение поглощения, A_z – абсорбционность для неселективного поглощения.

Использование выражений (1) и (2) означает, что в точке перегиба аналитическое и опорное излучение меняются местами. При массах введенного элемента $m > m_0$ (масса элемента соответствующая точке перегиба) интенсивность аналитического излучения перестает зависеть от m (при этом она отлична от нуля, поскольку фотодетектором регистрируется не только резонансное, но и нерезонансное излучение), в то же время опорное излучение еще достаточно долго (приблизительно 1 порядок) является линейной функцией m .

Методы расширения динамического диапазона

Провал сигнала, наблюдаемый после точки перегиба, инвертируется и с помощью полуэмпирической первой части выражения (1) подгоняется под линейную зависимость для $m > m_0$

Аналит. сигнал



Абсолютный анализ

Насколько же абсолютный анализ может быть использован в серийно выпускаемых атомизаторах? Основные требования, позволяющие его применить следующие:

1. Отсутствие матричных влияний.
2. Постоянная температура во всем аналитическом объеме во время измерения.
3. Уход атомов из аналитического объема только посредством диффузии.
4. Одинаковые чувствительности (для одного элемента) для одних и тех же конструкций атомизатора.

Первое и второе условия неважно реализуются в стандартных графитовых атомизаторах. Существенно лучше они выполняются в двухступенчатых атомизаторах, которые, однако, не производятся серийно. Третье условие удовлетворительно реализуется в печи Массмана (с продольным нагревом) и плохо в печи с поперечным нагревом – в последнем случае из-за открытости торцов печи наблюдается конвективный вынос определяемых атомов.

Сравнение характеристических масс для однотипных анализаторов в разных лабораториях показало, что характерный разброс значений порядка 20%. Одно из возможных объяснений этому эффекту – самообращение резонансных линий излучения в применяемых источниках. Однако, самая главная проблема в абсолютном анализе заключается в зачастую весьма приблизительном знании констант необходимых для вычисления сечения поглощения σ (силы осциллятора f и ширины линии поглощения $\Delta\lambda$) и характеристической массы m_0 , а также коэффициента диффузии D . Неопределенность в σ достигает 20-40%, а для коэффициента диффузии даже 50%.

Модификаторы

♦ *Каталитические модификаторы.*

Соединения Pd, Pt, Ni и относительно редко используемые соединения Rh, Ru, Os, Ir.

♦ *Высокотемпературные оксиды – Mg, Ca, La и некоторые другие.*

Применение модификаторов первой группы приводит к образованию интерметаллических соединений, что увеличивает энергию активации определяемых элементов. В этом случае необходимо на 300 - 4000С увеличивать температуру атомизации пробы – в противном случае аналитический сигнал можно не зарегистрировать вовсе. Если в состав пробы входит большое количество органических соединений, то модификаторы первой группы работают и как катализаторы, переводящие матрицу пробы в оксиды (при достаточном количестве кислорода – в ряде случаев для глубокого окисления пробы во время пиролиза для внутренней продувки печи вместо аргона используют воздух или кислород). При этом из печи выводятся элементы образующие газообразные оксиды – С, Н, S.

Модификаторы

♦ *Перманентные модификаторы.*

В последнее время как модификаторы стали применяться карбиды тугоплавких элементов ZrC, TaC, WC. Эти модификаторы позволяют получить комбинированный эффект – не только уменьшить матричные влияния, но и существенно увеличить ресурс графитового атомизатора. К этим модификаторам относится появившийся в последнее время термин постоянные модификаторы, поскольку они сохраняют свои свойства пока печь не выйдет из строя. Однако, по своей эффективности они уступают восстановленному палладию.

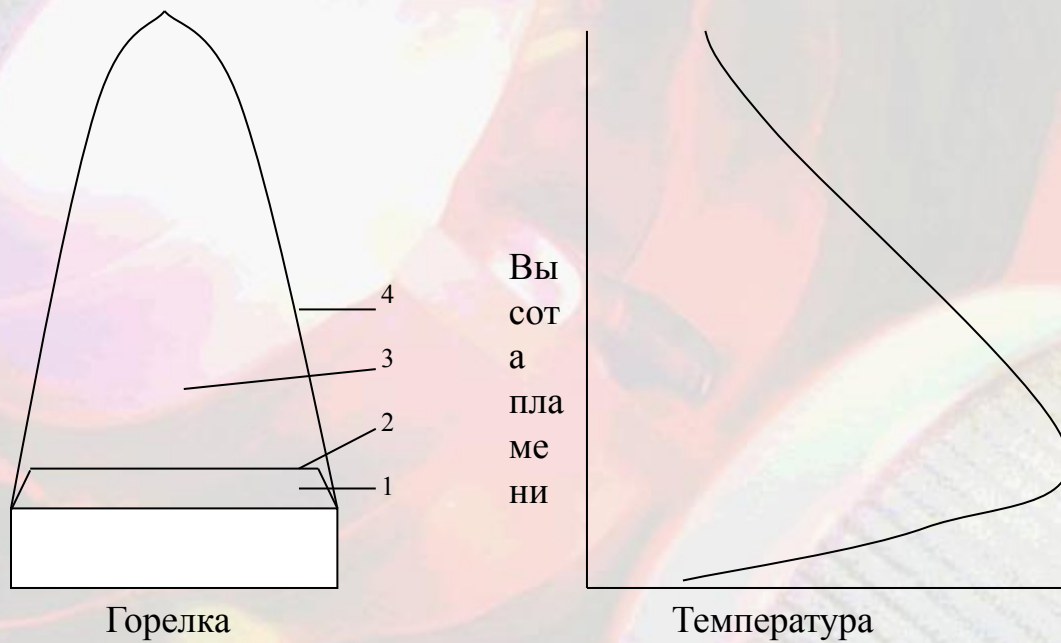
♦ *Органические модификаторы*

При анализе ряда объектов в качестве модификаторов используются органические соединения – в первую очередь аскорбиновая кислота, Na и NH₄ - соли ЭДТА и лимонная кислота. Основная функция этих модификаторов – уменьшение концентрации свободного кислорода во время атомизации. Этот эффект позволяет увеличить чувствительность определения элементов образующих очень прочные оксиды.

Атомно-абсорбционные анализаторы с пламенным и комбинированным атомизаторами

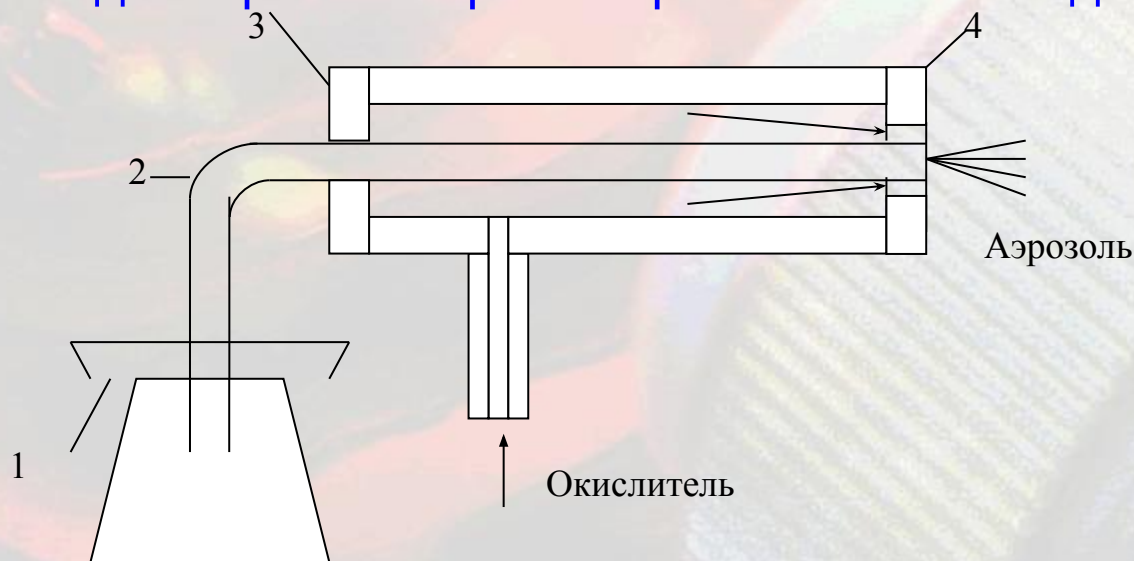


Зоны в пламени и распределение температуры по высоте пламени



Концентрический распылитель

Газ-носитель (окислитель) выходит с большой скоростью через кольцевую щель между соплом распылителя 4 и капилляром 2, соединенным гибкой тонкой пластмассовой трубкой с емкостью 1, где размещается анализируемый раствор. При этом у кончика капилляра создается пониженное давление. В результате разрежения раствор из емкости подсасывается в капилляр, столбик вытягиваемой из сосуда жидкости дробится струей газа-носителя и получается мелкодисперсный аэрозоль распыляемой жидкости.



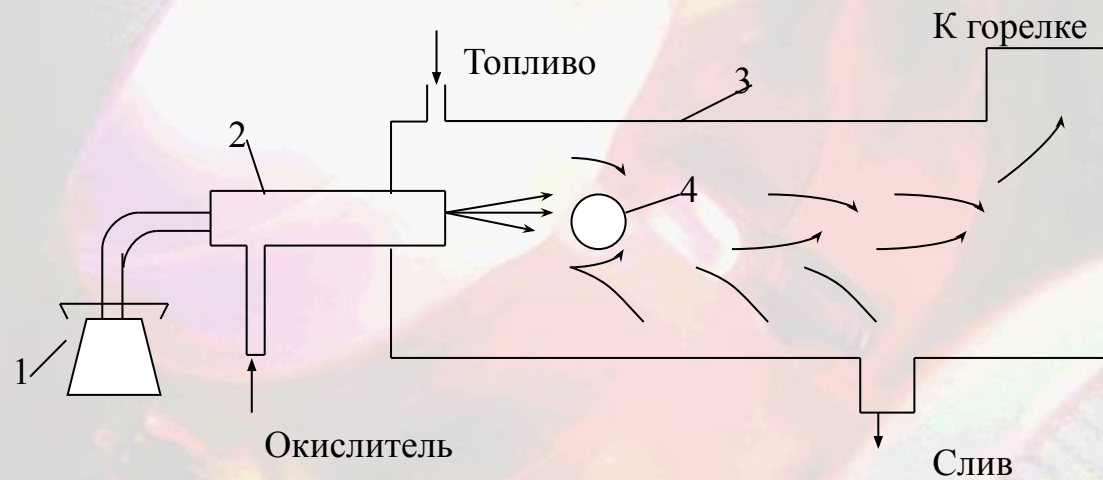
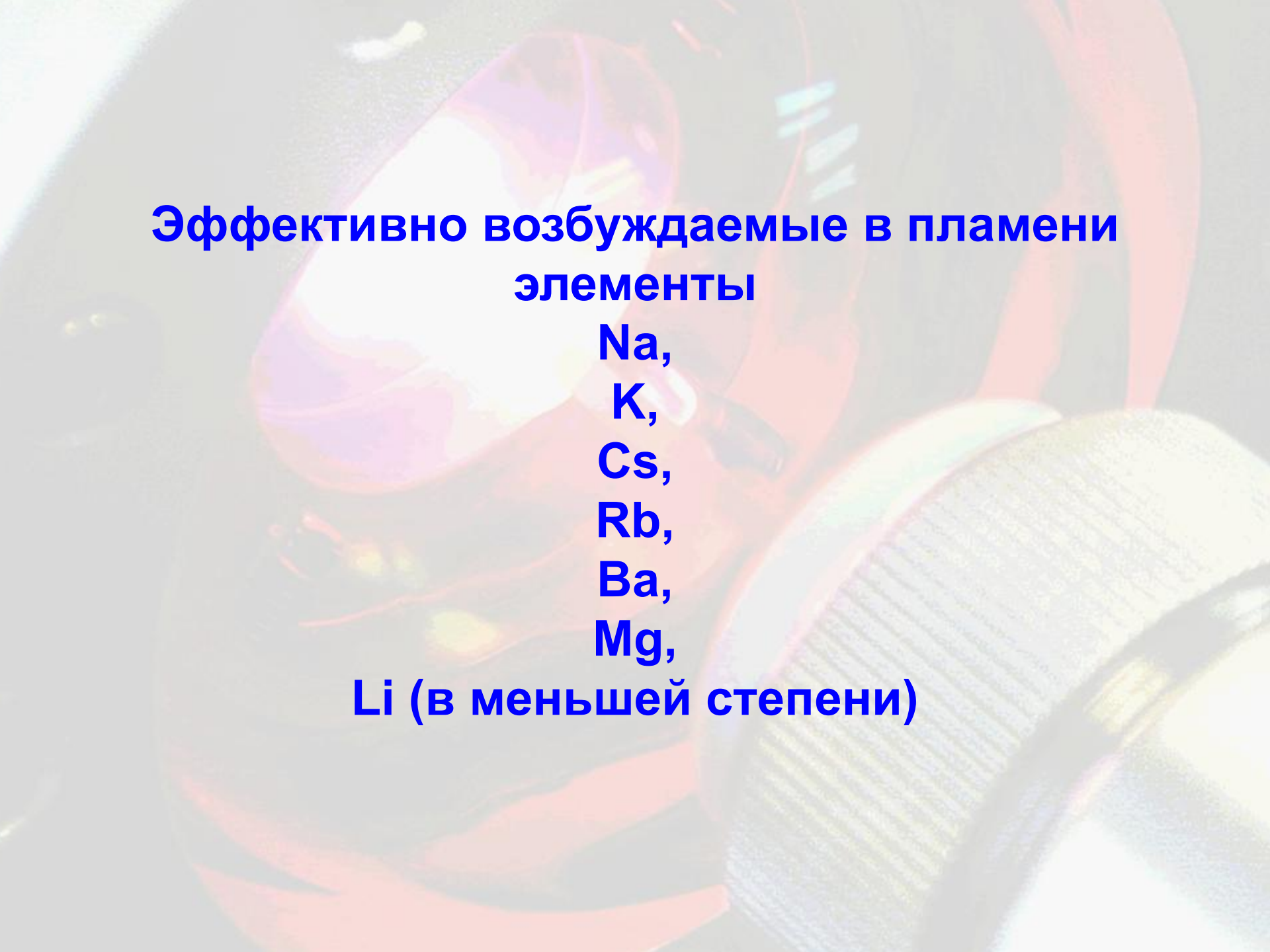


Схема получения и введения аэрозоля в пламя: 1 – емкость с раствором, 2 – распылитель, 3 – распылительная камера, 4 – импактор

Максимальная температура горения некоторых пламен

Горючее	Окислитель	Температура, К
Пропан (бутан)	Воздух	2200
Ацетилен	Воздух	2700
Ацетилен	Динитрооксид	3200



**Эффективно возбуждаемые в пламени
элементы**

Na,

K,

Cs,

Rb,

Ba,

Mg,

Li (в меньшей степени)

The background image is a close-up, artistic photograph of a mechanical device, likely a mercury analyzer. It features a prominent glowing yellow-orange light source, possibly a lamp or a detector, which is partially obscured by a translucent, reddish-orange component. The device has various metallic and plastic parts, including a textured cylindrical component in the foreground. The overall lighting is dramatic, with strong highlights and deep shadows, creating a sense of depth and complexity.

Прямой анализ ртути



Зеемановский ртутный
анализатор РА-915⁺ с приставкой РП-91С

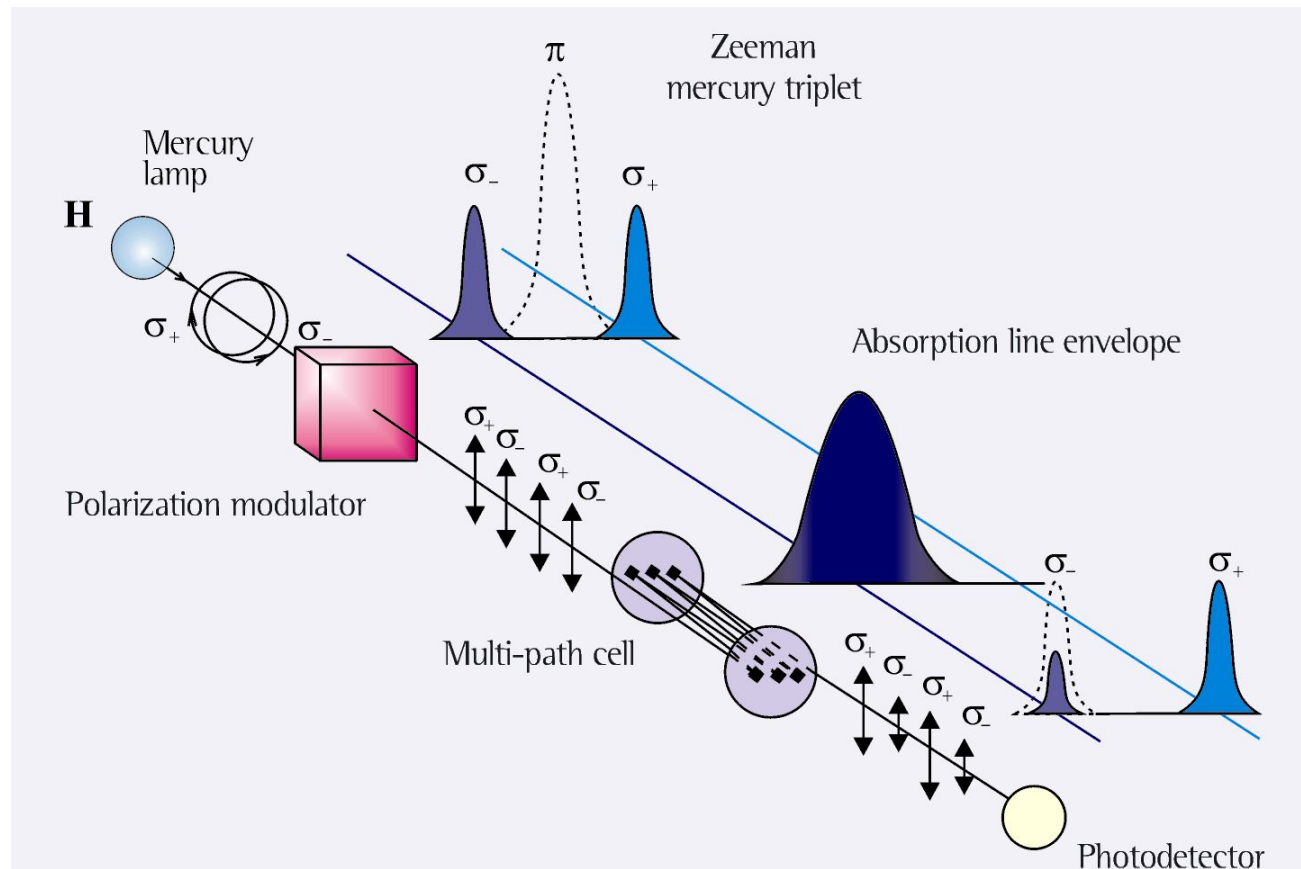


Зеемановский анализатор РА-915 с приставкой для определения ртути в воде



Физические основы работы РА-915+

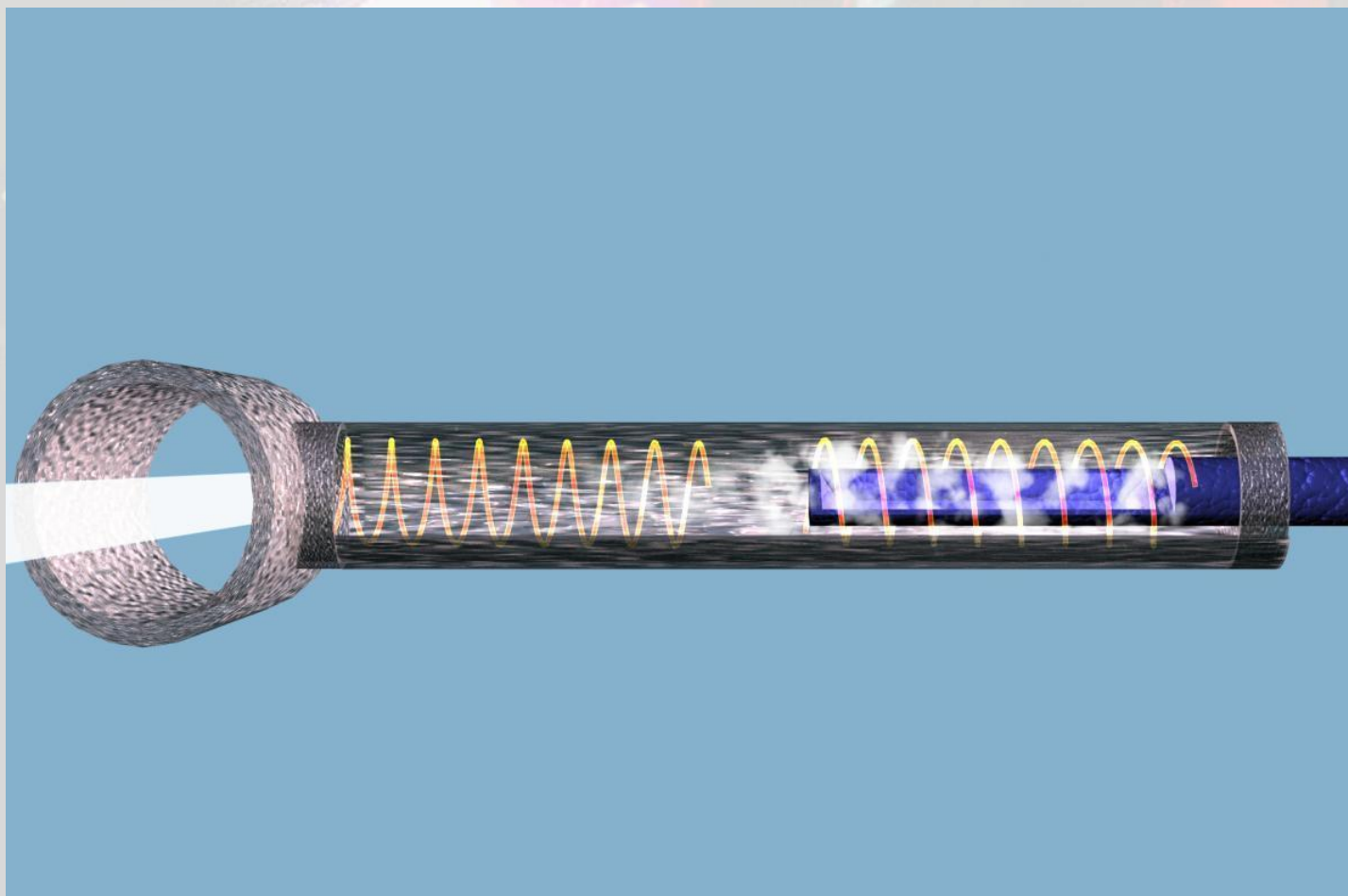
$$S = -\ln(I\sigma_- / I\sigma_+) \quad (254 \text{ нм})$$



Приставки РП-91С и ПИРО915 к РА-915+ для прямого определения ртути в пробах методом термической возгонки



Двухсекционный пиролизатор



Метод измерения концентрации общей ртути в пробах воды основан на минерализации пробы кислотами и окислителями, восстановлении катионов ртути из минерализата раствором дихлорида олова в реакционном сосуде приставки РП-91 (метод «холодного пара») с последующим определением атомарной ртути на анализаторе РА-915⁺

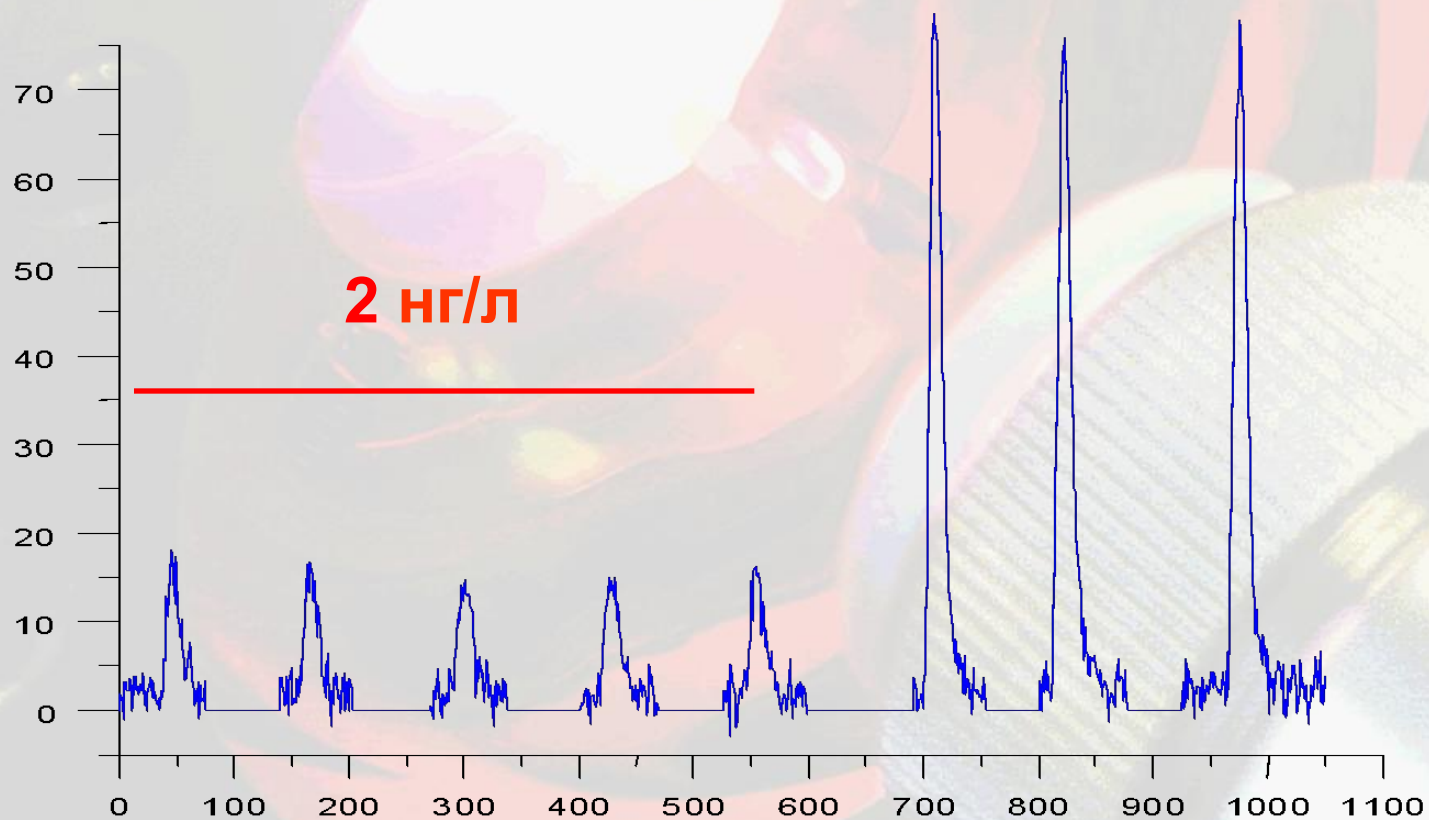
При использовании одноходовой кюветы

ПО	1	50
скорость прокачки воздуха		нг/л (5 мл пробы)
Верхняя граница диапазона	200000	
	нг/л	

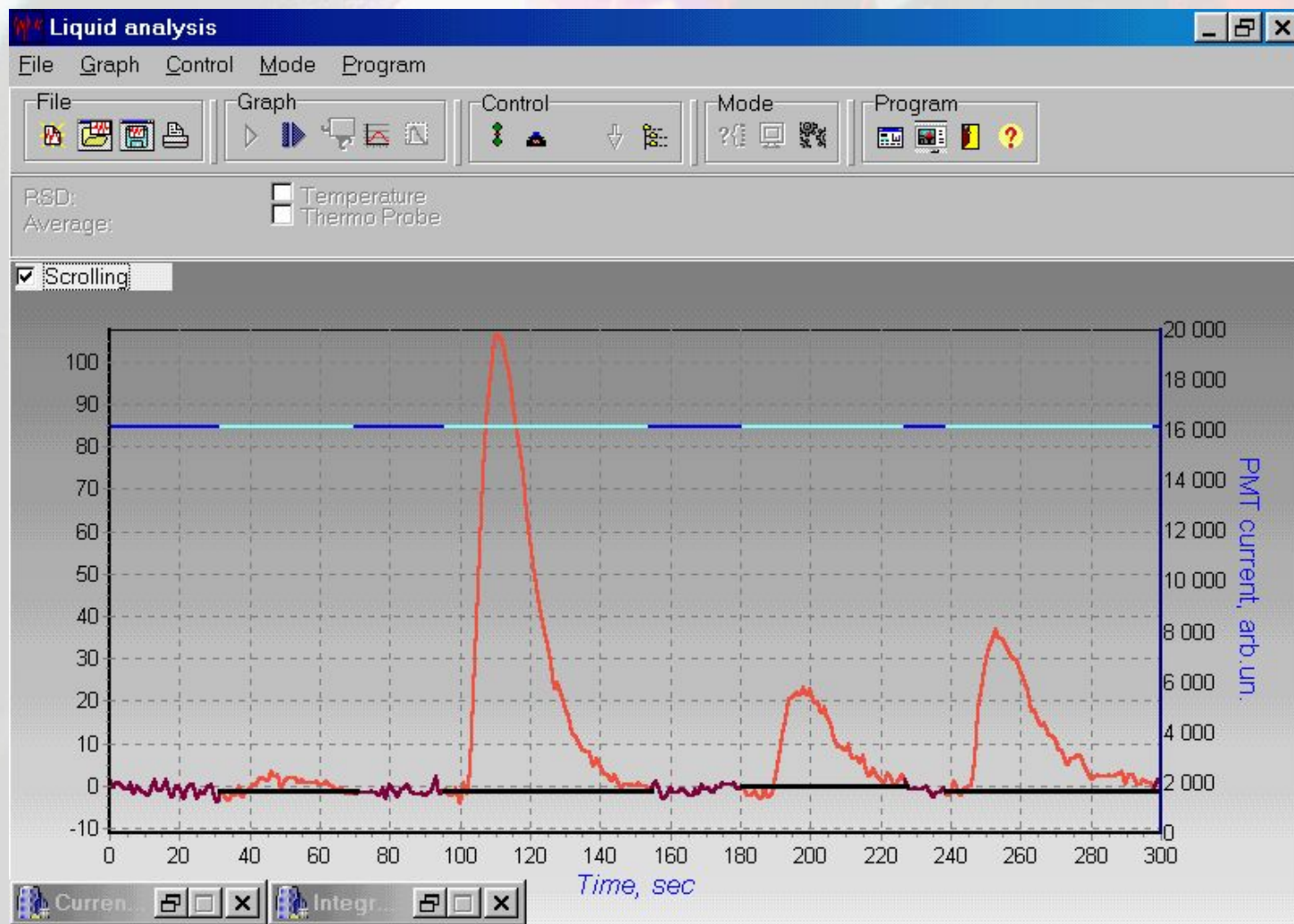
При использовании многоходовой кюветы

ПО	4	0,5
скорость прокачки воздуха		нг/л (10 мл пробы)
Верхняя граница диапазона	5000	

Определение ртути в стандартах водных
растворов
объем пробы 10 мл
10 нг/л



- 1 - 1 мл холостой пробы (концентрация 4 нг/л)
- 2 - 1 мл градуировочного раствора 200 нг/л,
- 3 - 1 мл сточной воды (концентрация 41 нг/л)
- 4 - 2 мл сточной воды (концентрация 39 нг/л).



Содержание ртути в холостых пробах после жесткой минерализации около 30 нг/л

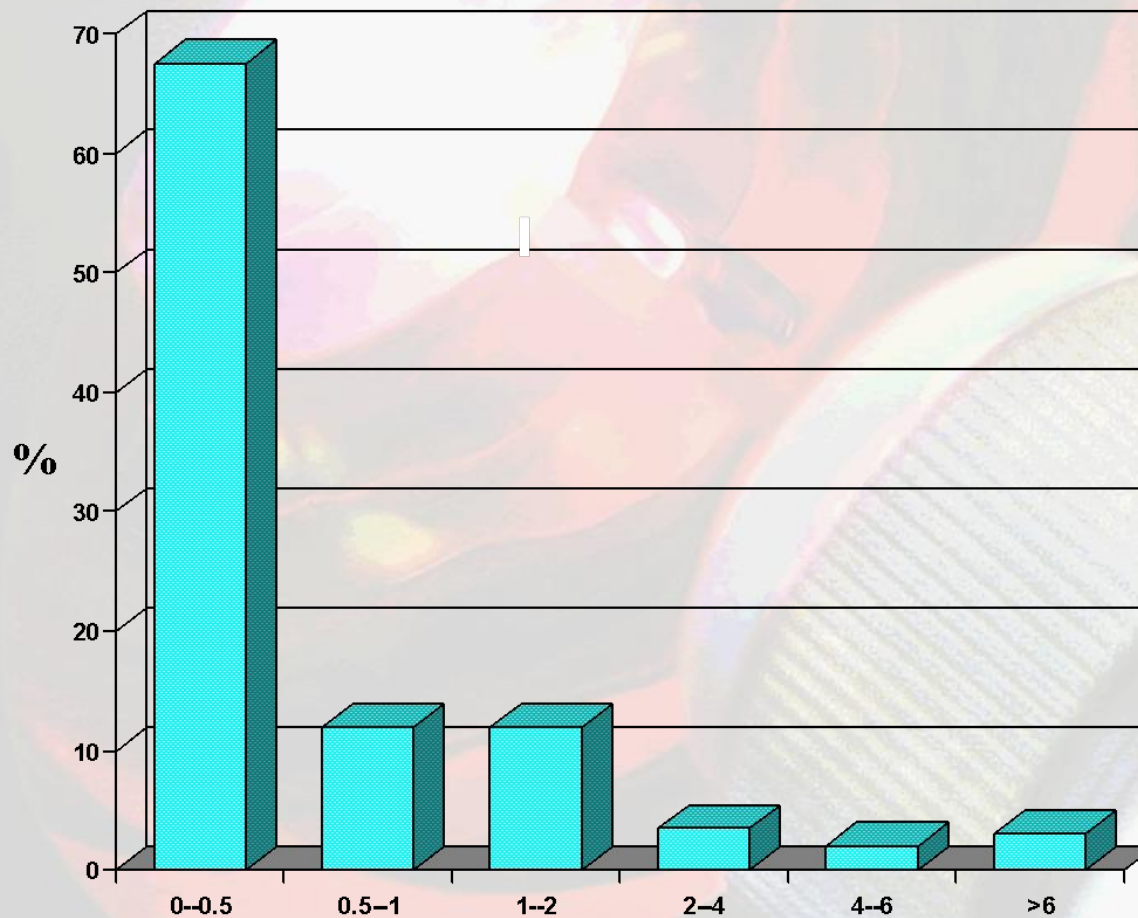
Реактив	V,	C, нг/л
H₂O	25	0.6
H₂SO₄	2.5	5.6
HNO₃	0.6	8.4
KMnO₄	3.75	9.4
Гидроксиламин	1	4.3

(1) с минерализацией перманганатом-пероксобисульфатом калия,
без минерализации - (2)- щелочной раствор дихлорида олова,
(3)- кислый раствор дихлорида олова

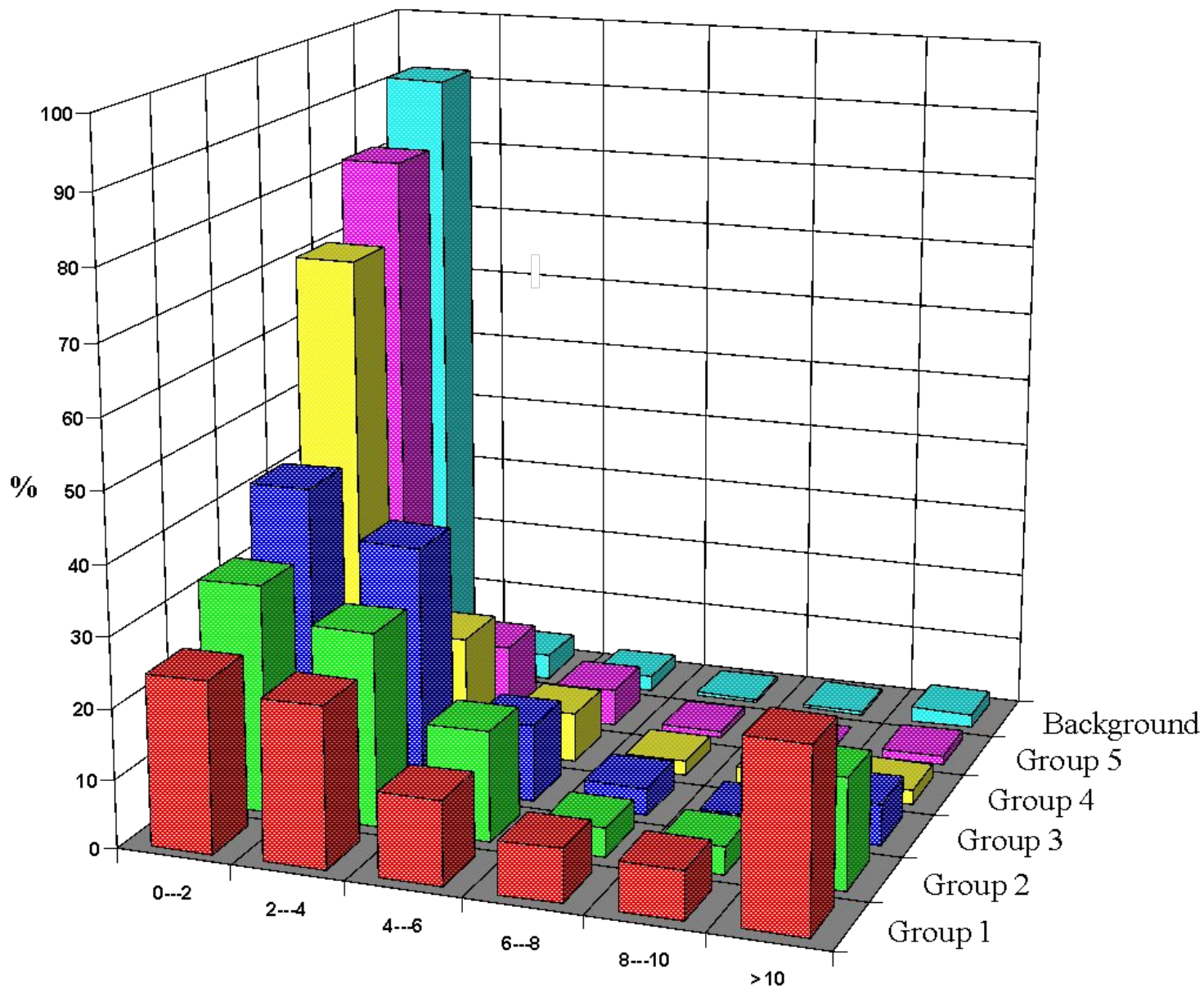
N	Шифр Дата	C(1) мкг/л	C(2) мкг/л	C(3) мкг/л
1.	54 01.03	0,42	0,19	0,05
2.	51-4 28.03	0,69	0,49	0,02
3.	51-5 28.03	0,64	0,65 (0,98)	0,04
4.	59 4.04	0,19	0,19	0,01
5.	61-3 4.04	0,57	0,56	0,16
6.	63 11.04	0,42	0,31	0,03

Фоновое содержание ртути в моче — 0.5 мкг/л для СТБ

Background Group (380 persons)



Mercury content in urine, $\mu\text{g}/\text{l}$



Использование анализатора РА-915+ для прямого определения ртути в природном газе и нефти



Почему необходимо контролировать содержание ртути в природном газе? (0,001 – 10000) мкг/м³

- ❑ Природный газ используется как топливо => продукты сгорания не должны содержать ртуть в концентрациях, превышающих нормы. ПДК ртути в товарном газе в странах ЕС - 28мкг/м³
- ❑ Ртуть ускоряет коррозию оборудования при переработке и коррозию газопроводов, танкеров при транспортировке природного газа => увеличивается вероятность аварий
- ❑ Ртуть отравляет катализаторы, применяемые в технологии переработки природного газа в жидкое топливо => увеличиваются расходы и снижается качество товарных продуктов

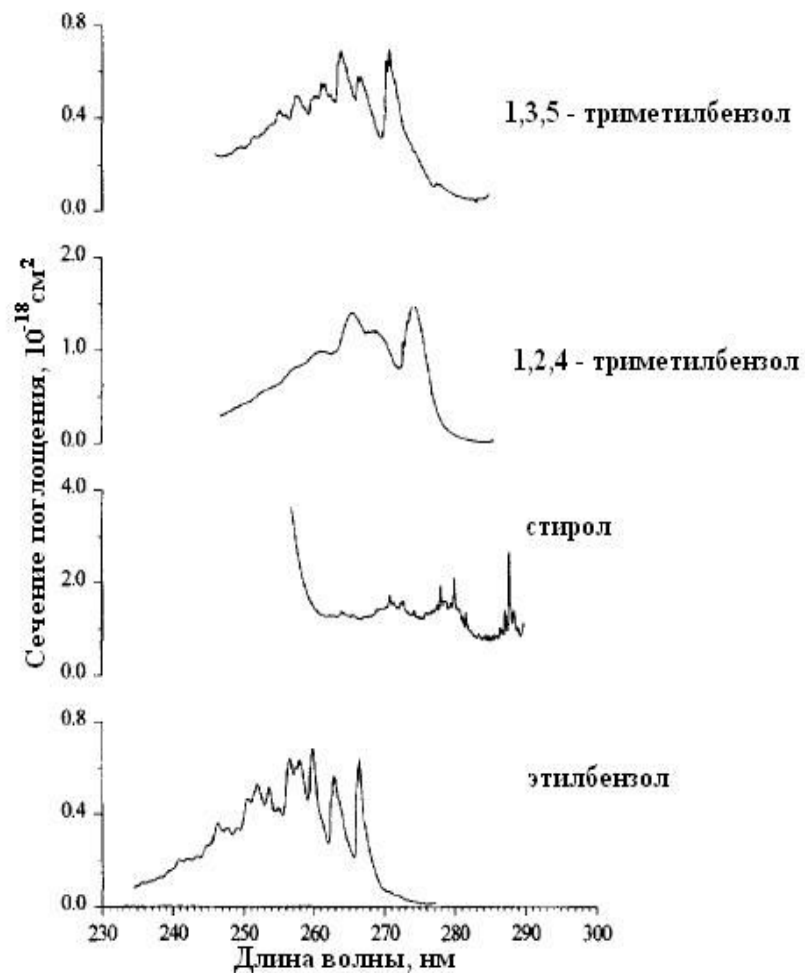
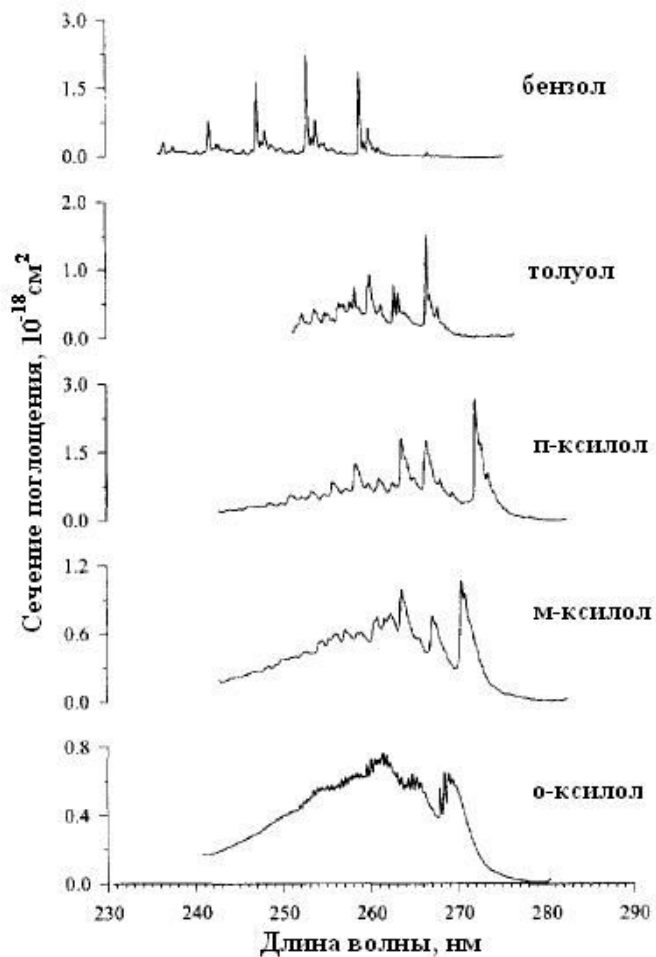
В зависимости от задачи, необходимо определять ртуть в различных диапазонах:

- ❑ 0,005 – 1 мкг/м³ – контроль сырого газа с низким содержанием и контроль очистки до ультранизких концентраций;
- ❑ 1 – 100 мкг/м³ – контроль сырого газа со средним содержанием ртути и товарного газа на соответствие норм;
- ❑ 50 – 10000 мкг/м³ – контроль сырого газа с высоким содержанием ртути

Содержание (% объёмн.) основных компонентов природных газов газовых месторождений

CH_4	80,0 – 99,5	C_6 и выше	0,001 – 5
C_2H_6	0,05 – 10	N_2	0,1 – 5
C_3H_8	0,005 – 2	CO_2	0,05 – 10
C_4H_{10}	0,001 – 0,5	H_2S	0,005 – 30
C_5H_{12}	0,001 – 2	Бензол Толуол	1 – 1000 мг/м ³ 10 – 5000 мг/м ³

Сечения поглощения некоторых ароматических соединений в УФ-области



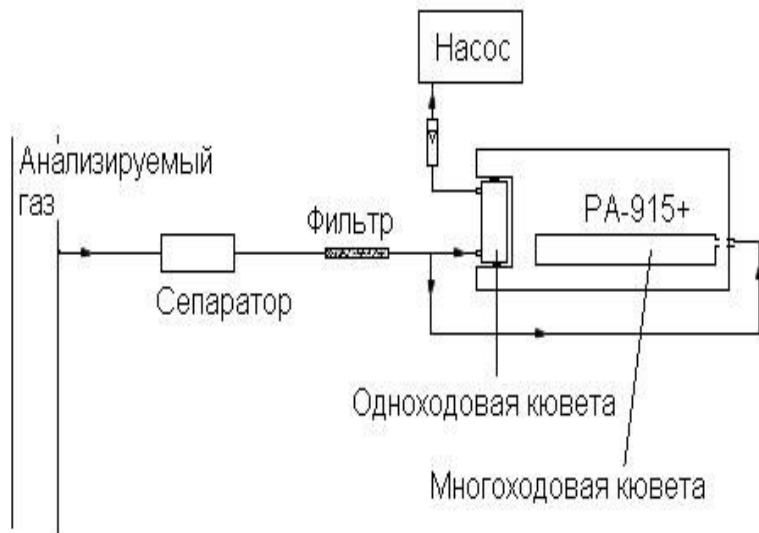
Определение ртути в природном газе по методу ISO 6978



Накопление ртути в поглощающем растворе по методу ISO 6978



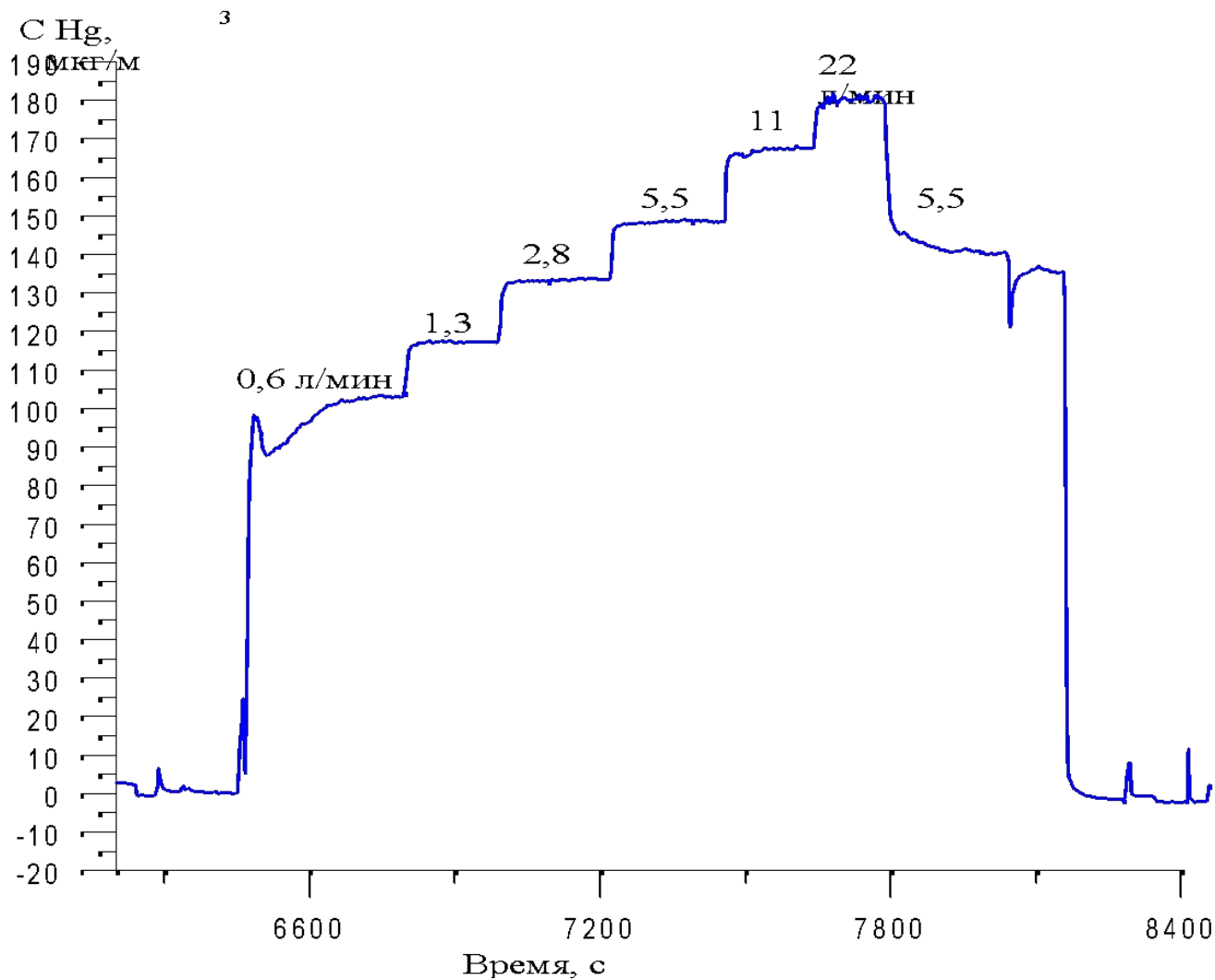
Определение ртути в природном газе с использованием зеemanовского спектрометра RA-915+



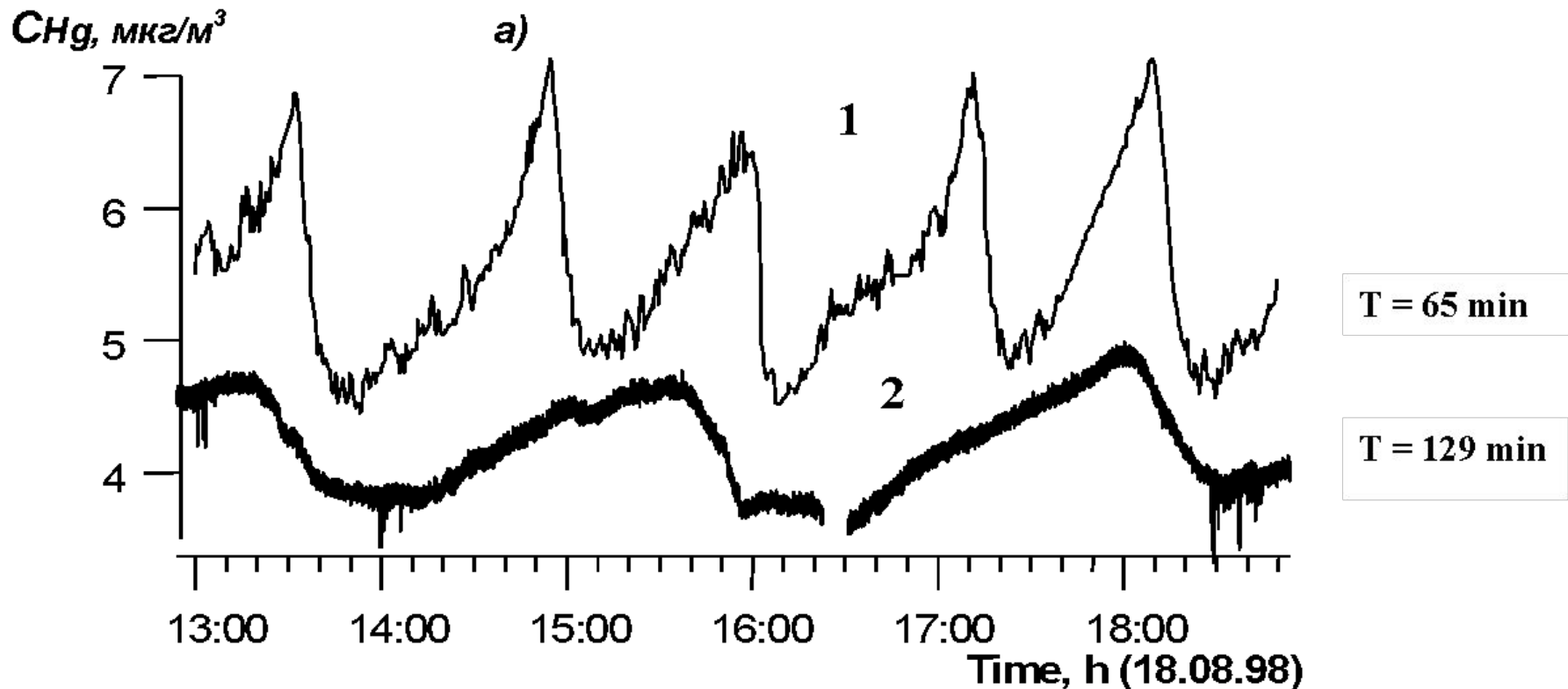
Параллельные измерения сырого и товарного газа на различных месторождениях Польши (октябрь 2002 г.)

Месторождение	РА-915+, мкг/м ³	MERCURY 3000, мкг/м ³	D, %
Гродизск, сырой газ	110	93	+15
Млодаско, после абсорбера	34	39	-8
Немежыцы	24	23	+6
Папроць, после абсорбера	19	21	-5
Шевце, после абсорбера	9,8	12	-18
Бониково, после абсорбера	1,7	2,5	-30
Уязд, после абсорбера	<0,5	<0,5	0
Бук, после абсорбера	<0,5	<0,5	0
Стеншев, после абсорбера	<0,5	<0,5	0

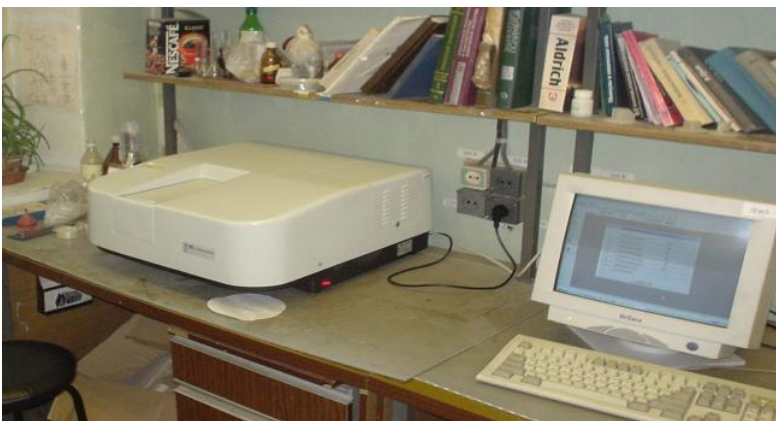
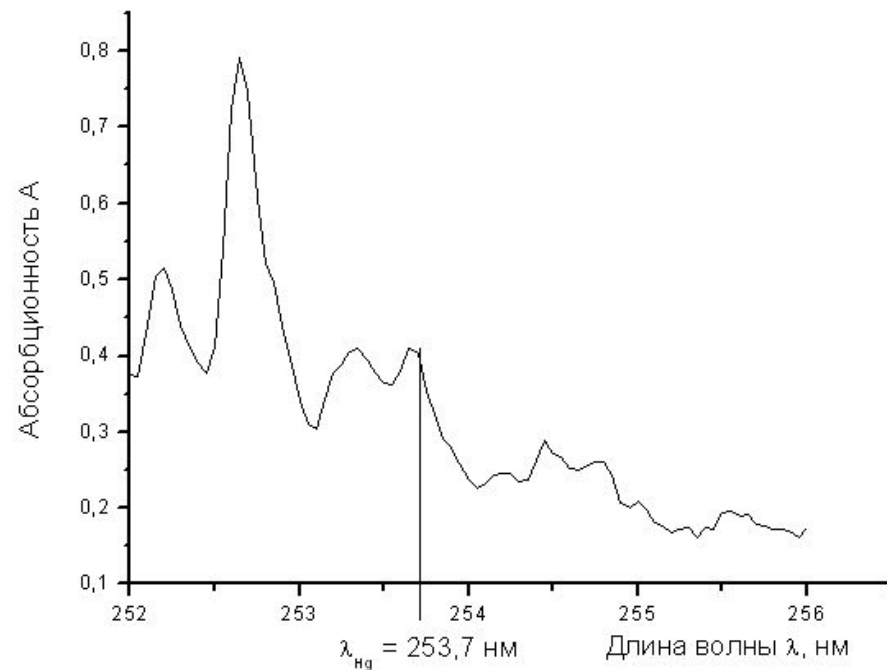
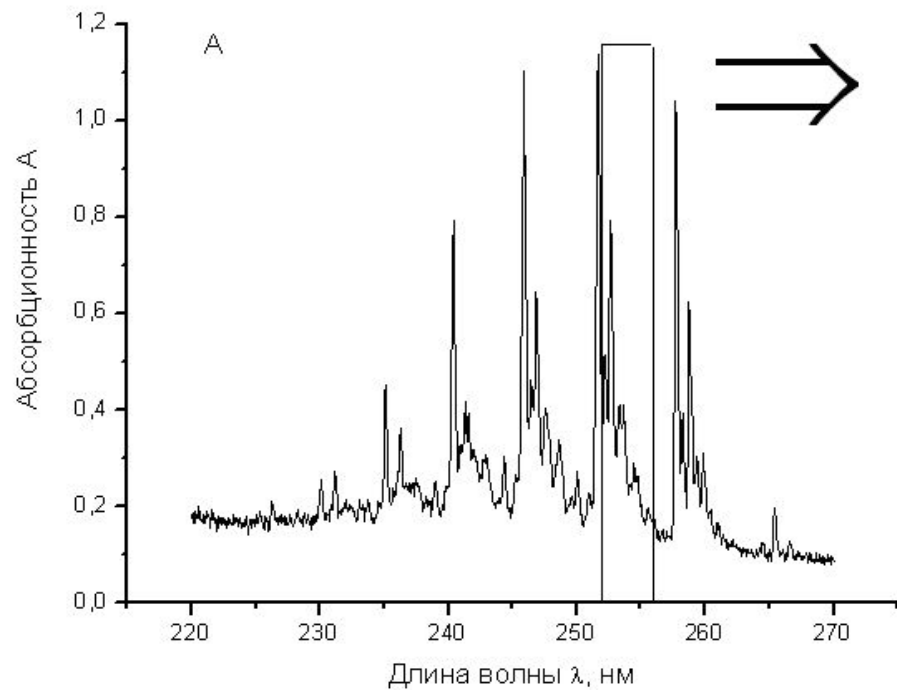
Зависимость содержания ртути в природном газе от скорости прокачки



Периодические колебания содержания ртути в газе двух скважин Мирненского месторождения. Август 1998 г.

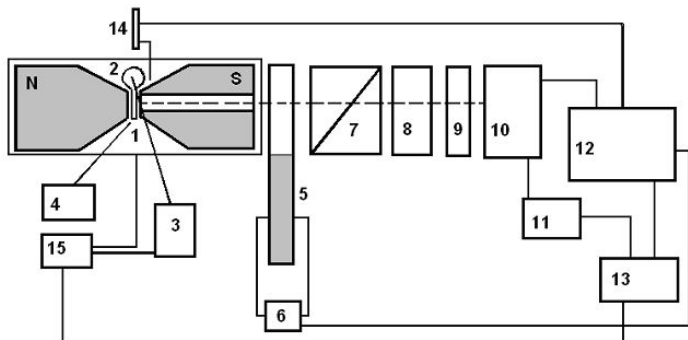


УФ-спектр бензола в газовой фазе в области 220 – 270 нм



UV-VIS Spectrophotometer
TU-1901

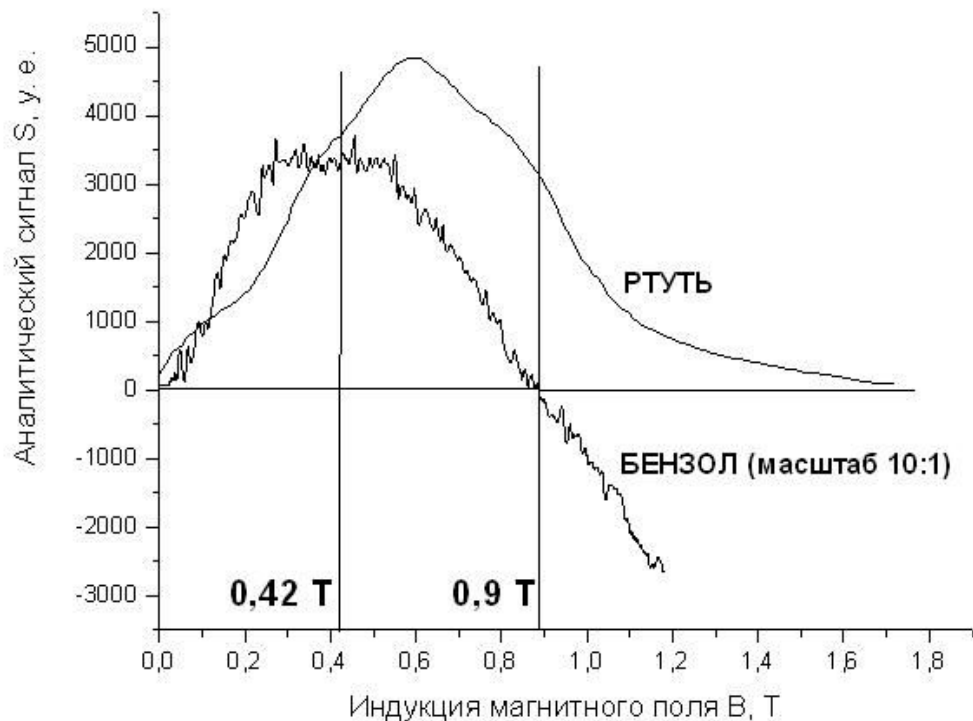
Блок-схема и вид экспериментальной установки для оптимизации величины магнитного поля



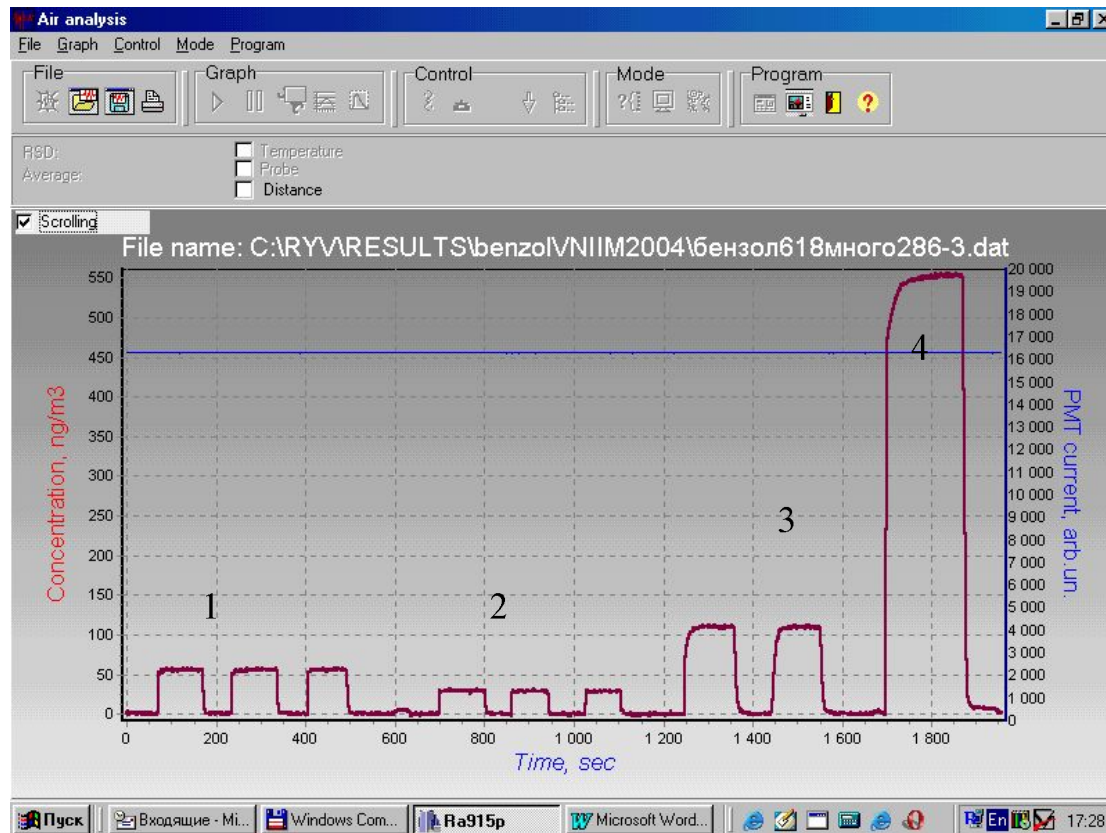
- 1 – источник излучения – спектральная безэлектродная лампа ^{198}Hg (Ar : торр)
- 2 – электромагнит
- 3 – элемент Пельтье
- 4 – высокочастотный генератор
- 5 – фотоупругий модулятор
- 6 – кварцевый генератор
- 7 – поляризатор
- 8 – аналитическая кювета
- 9 – интерференционный фильтр с максимумом пропускания $\lambda = 254 \text{ нм}$
- 10 – ФЭУ (R 6354)
- 11 – блок питания ФЭУ
- 12 – блок обработки электрического сигнала
- 13 – компьютер



Зависимости аналитического сигнала (пропорционального дифференциальному сечению поглощения) молекул бензола и атомов ртути



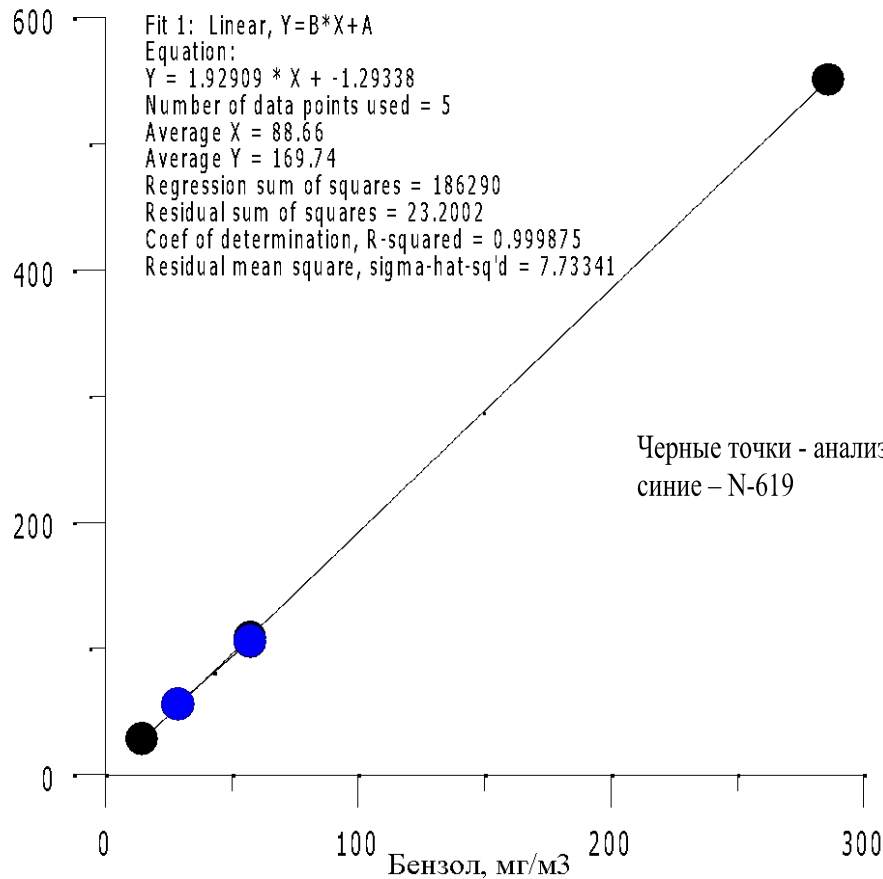
Сигналы анализатора РА-915+ при введении бензола в поток воздуха



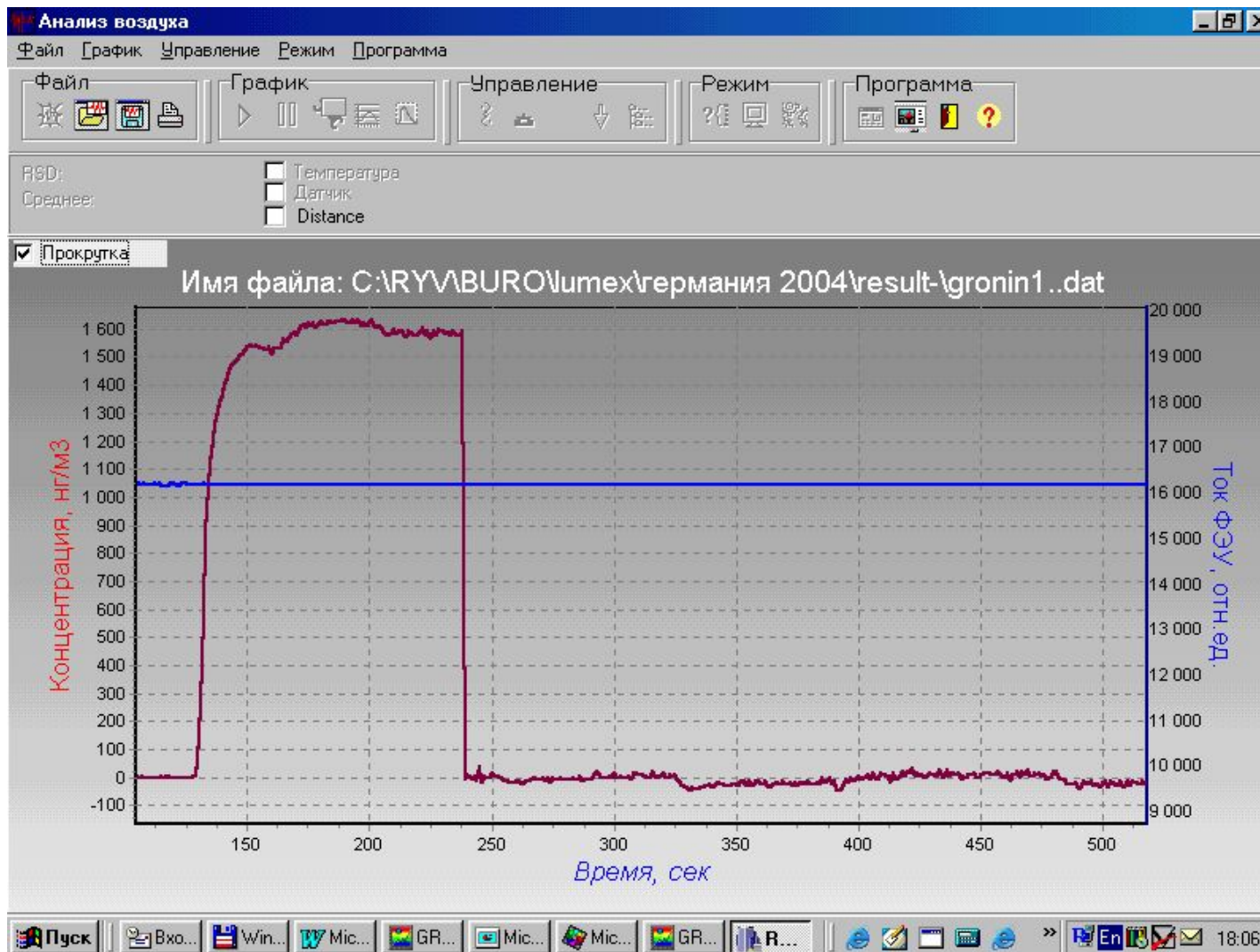
- 1 – 28,6 мг/м³ бензола, осредненные сигналы 55,4 55,2 55,3
- 2 – 14,3 мг/м³ бензола осредненные сигналы 28,1 28,5 , 28,2
- 3 – 57,2 мг/м³ бензола, осредненные сигналы 109 110
- 4 – 286 мг/м³ бензола, осредненные сигналы 551

Градуировочный график зависимости аналитического сигнала от концентрации бензола

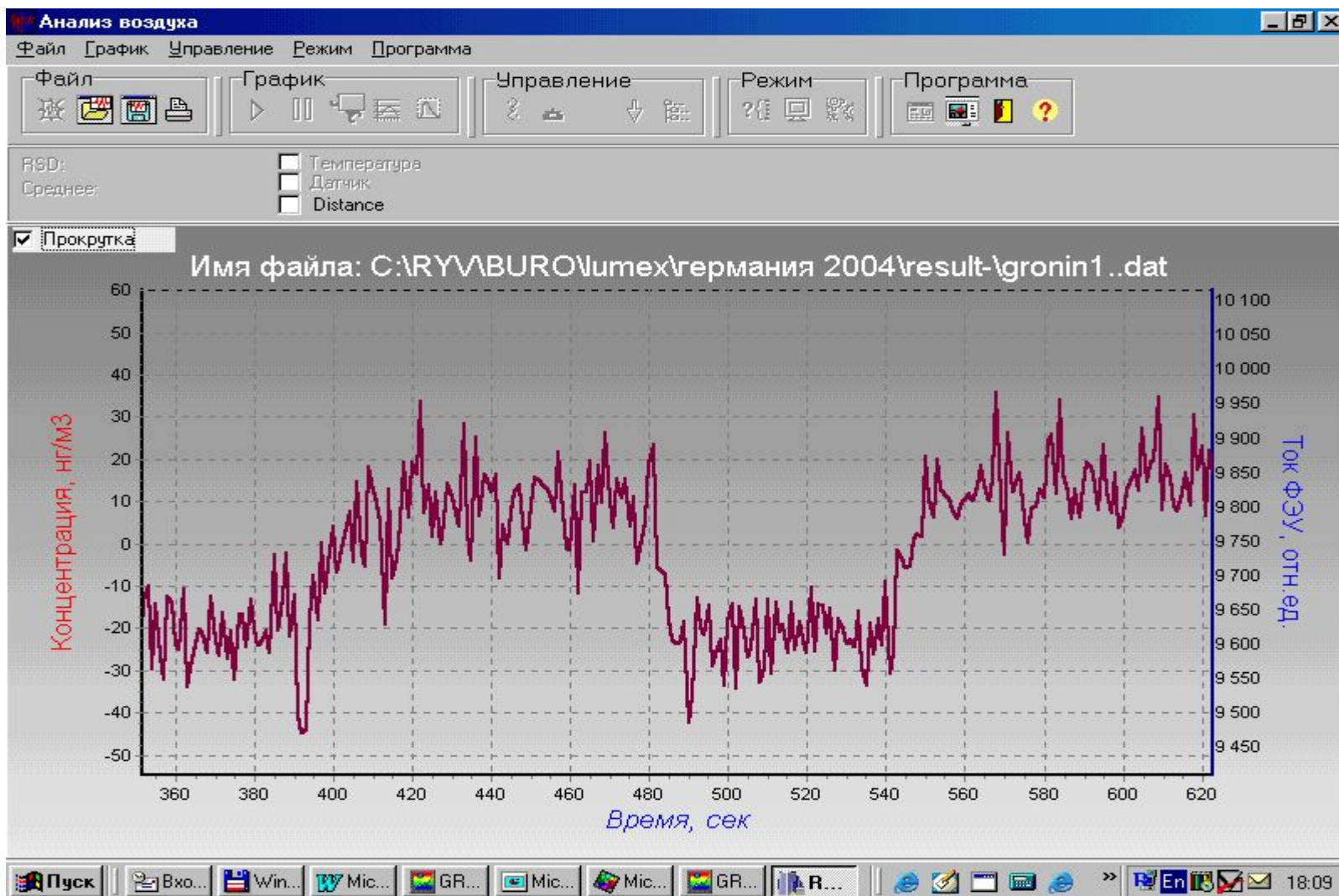
S (PA-915+)



Измерение концентрации бензола (800 мг/м³) В газе

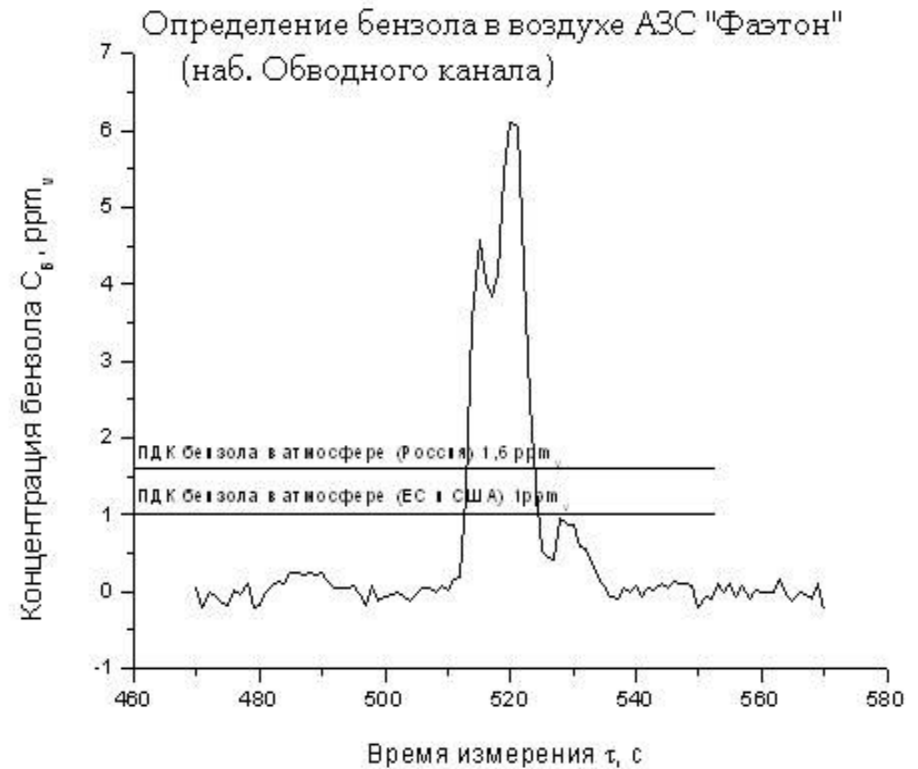


Измерение низкой концентрации (30 нг/м³) ртути в газе с высоким содержанием (800 мг/м³) бензола



Сигнал от бензола в воздухе вблизи АЗС

ПДКм.р. = 15 мг/м³ (4,8 ppm)
ПДКс.с. = 5 мг/м³ (1,6 ppm)

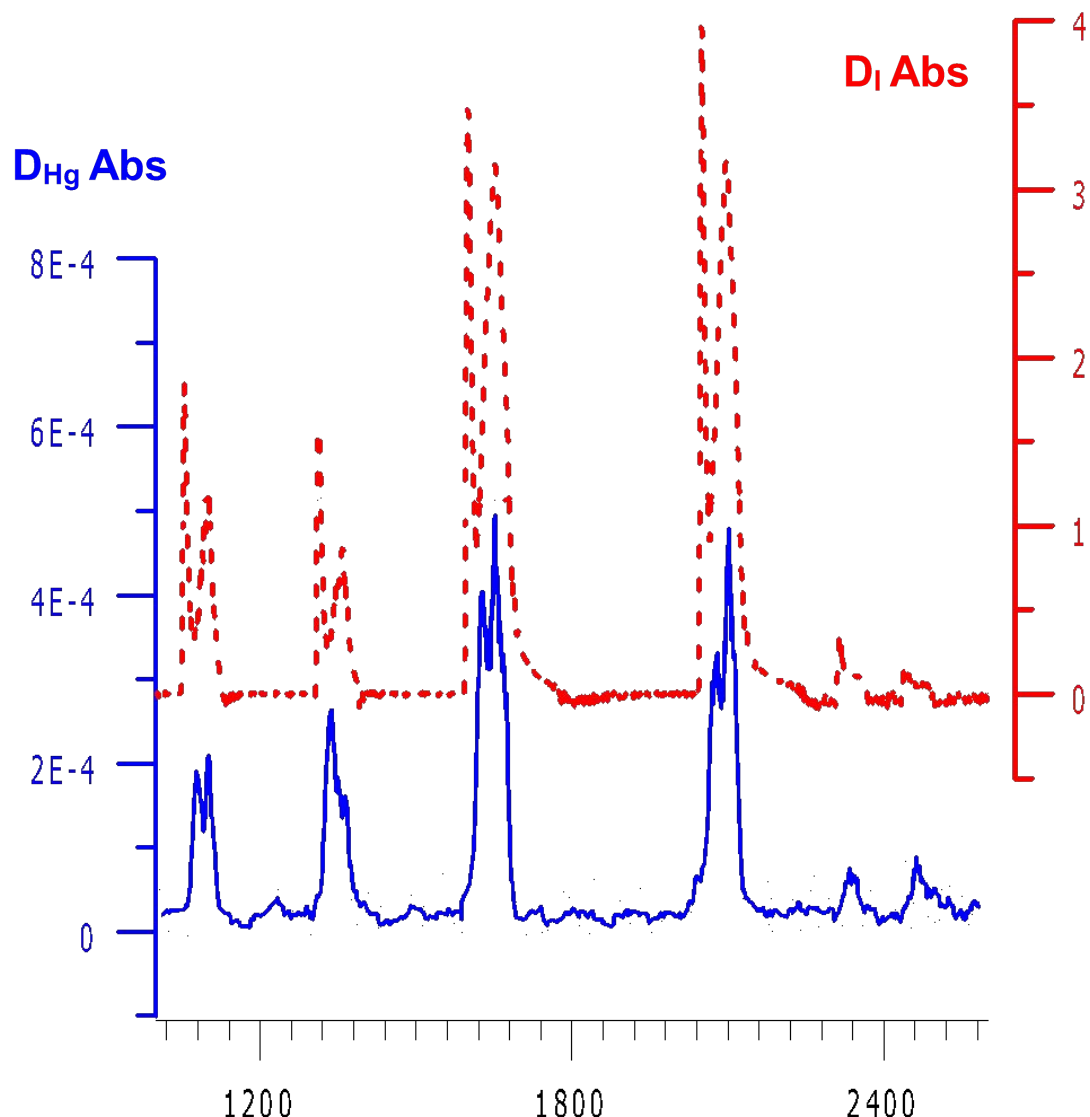


РА-915+ & РП-91С, Полевые испытания, USA 2003



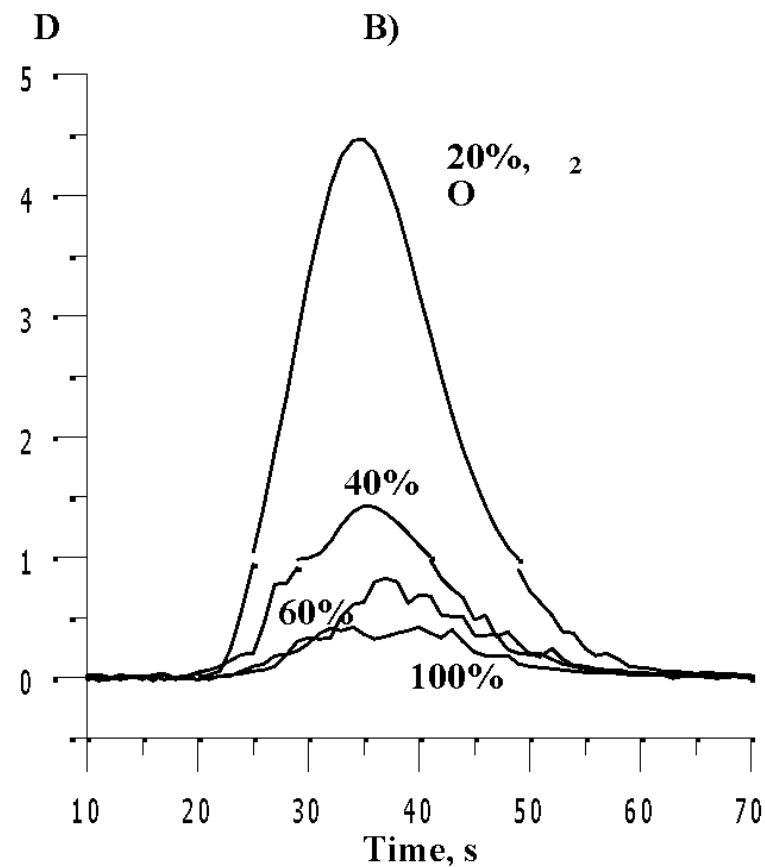
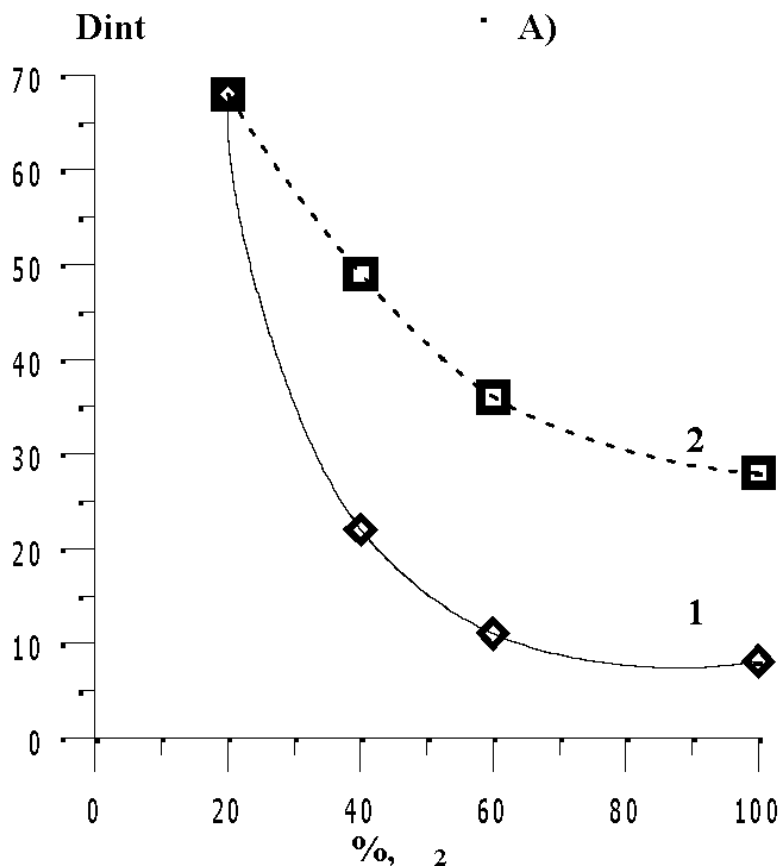
Анализ нефти с низким содержанием ртути

РА-915+& ПИРО915



N	Вес, mg	С Hg, мкг/кг
1	84	3,0
2	170	3,3
3	24	3,1

Зависимость неселективной помехи от содержания кислорода в несущем газе при анализе бензина и нефти



1- бензин (33 мг),
2- нефть (80 мг)

Сравнение результатов определения ртути в легких фракциях нефти различными методами (РА915+ & ПИРО915, нейтронно-активационный анализ НАА)

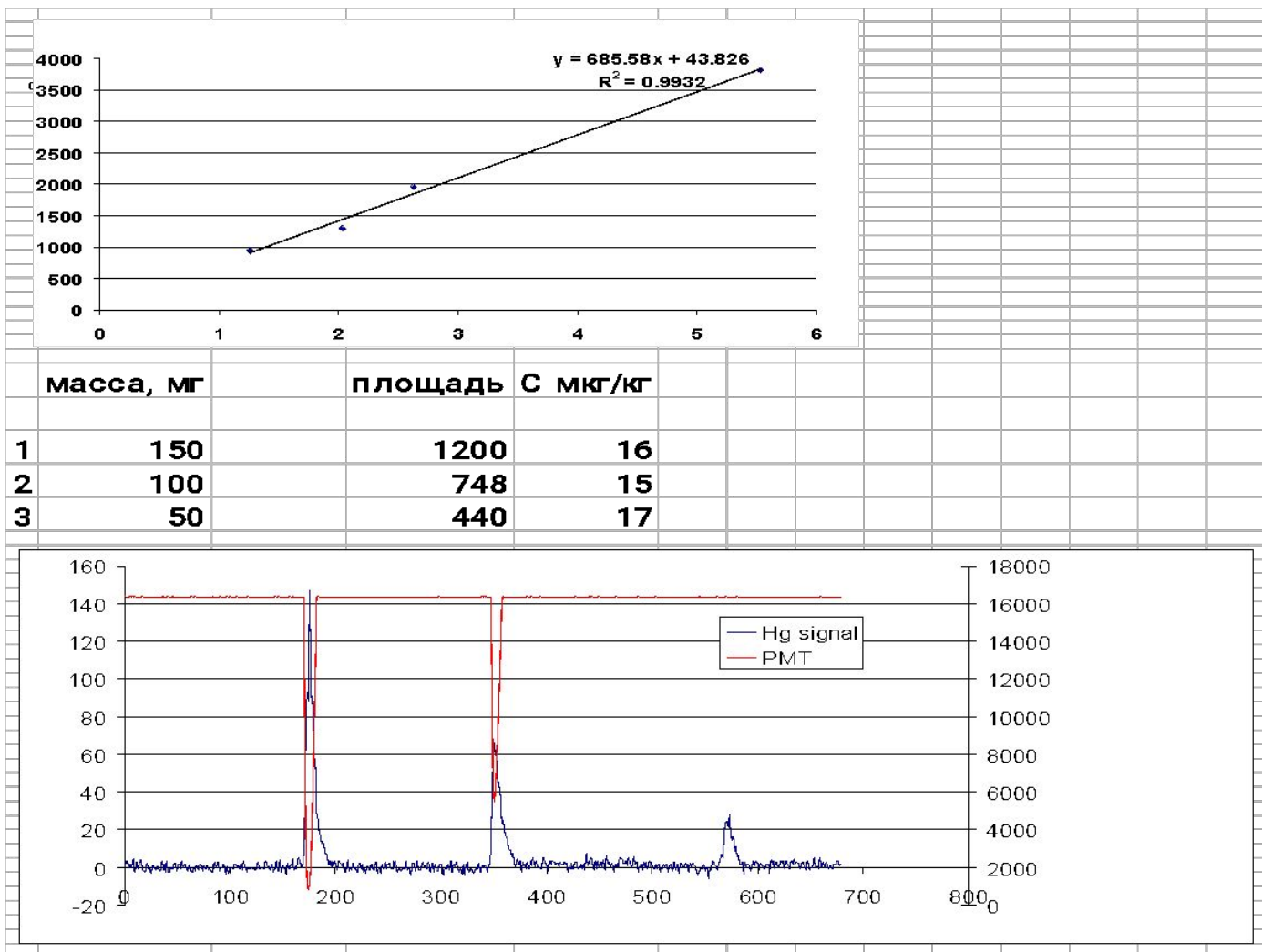
№	РА-915+, С, мкг/кг	НАА, С, мкг/кг	Δ , %
1	15	16	+6
2	21	25	-16
3	25	28	-11
4	28	22	+27

Определение ртути в различных СО (температура кюветы 730°C)

N	С, мкг/кг	22.07.04			21.09.04		
		Масса, мг	Сср мкг/кг (R%)	Δ %	Масса, мг	Сср мкг/кг (R%)	Δ %
1.	Морская раст IAEA 140 (29±7)	142 260	28 (14)	-3	101 141	33 (14)	+9
2.	Донные отл IAEA 405 (810±40)	64 110	740 (3)	-9	57 165	760 (4)	-6
3.	Рыба IAEA 407 (222±24)	98 122	180 (2)	-21	103 183	203 (3)	-10
4.	Уголь NIST 1630a (105±23)	98 136	87 (8)	-15	29 65	110 (1)	+5

Анализ образца нефти в лаборатории

Phillips Petroleum, PA-915+&ПИРО915 2005 г.



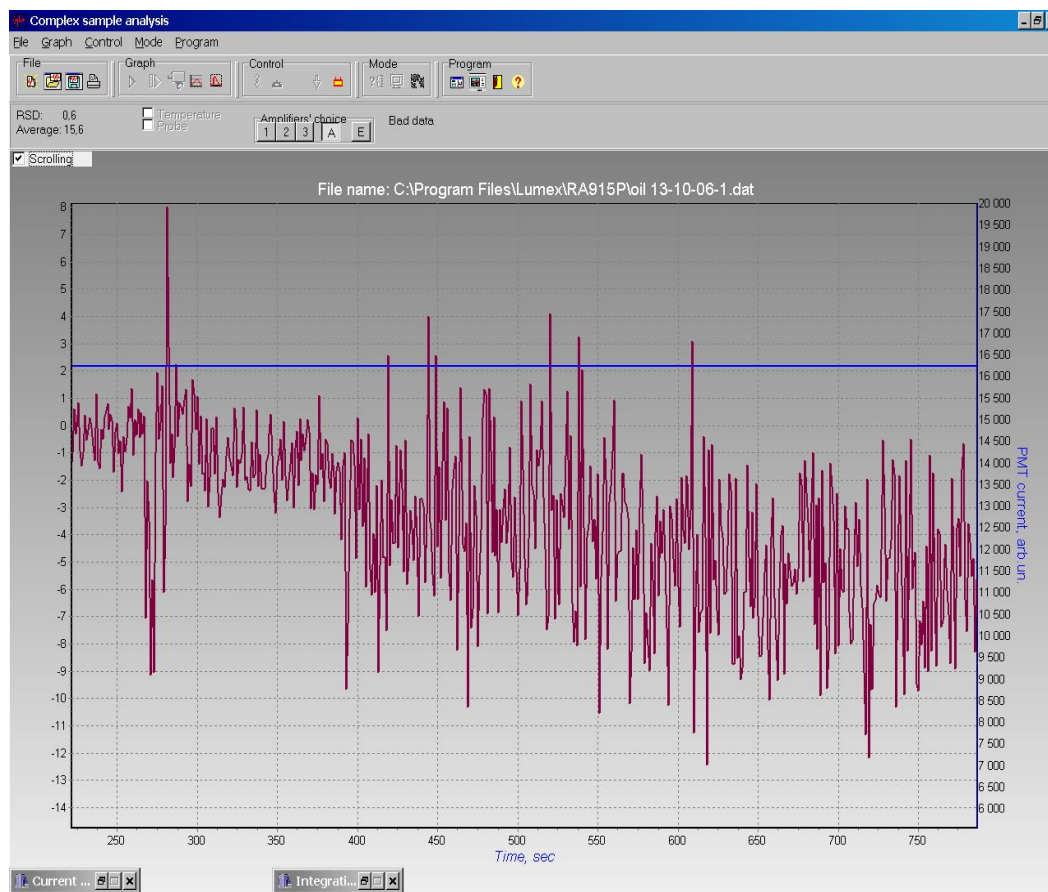
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Масса пробы	до 100 мг (нефть), до 50 мг (бензин)
Предел обнаружения	1–2 мкг/кг (нефть), 2–5 мкг/кг (бензин)
Верхняя граница диапазона измерений	5000 мкг/кг
Время одного измерения	< 2 мин

- отсутствует пробоподготовка
- контроль неселективного поглощения в процессе измерения позволяет эффективно выбирать допустимую массы нефти и нефтепродуктов любого состава и тем самым избежать ошибок анализа
- определение ртути без ее предварительного накопления на золотом сорбенте
- широкий динамический диапазон измерений – 3 порядка без разбавления пробы
- предел обнаружения в 10 раз ниже среднего содержания ртути в нефти
- не требуются баллоны со сжатым кислородом или другим газом
- визуализация процесса выхода ртути из образца
- градуировочный коэффициент устанавливается по стандартным образцам ртути любого состава

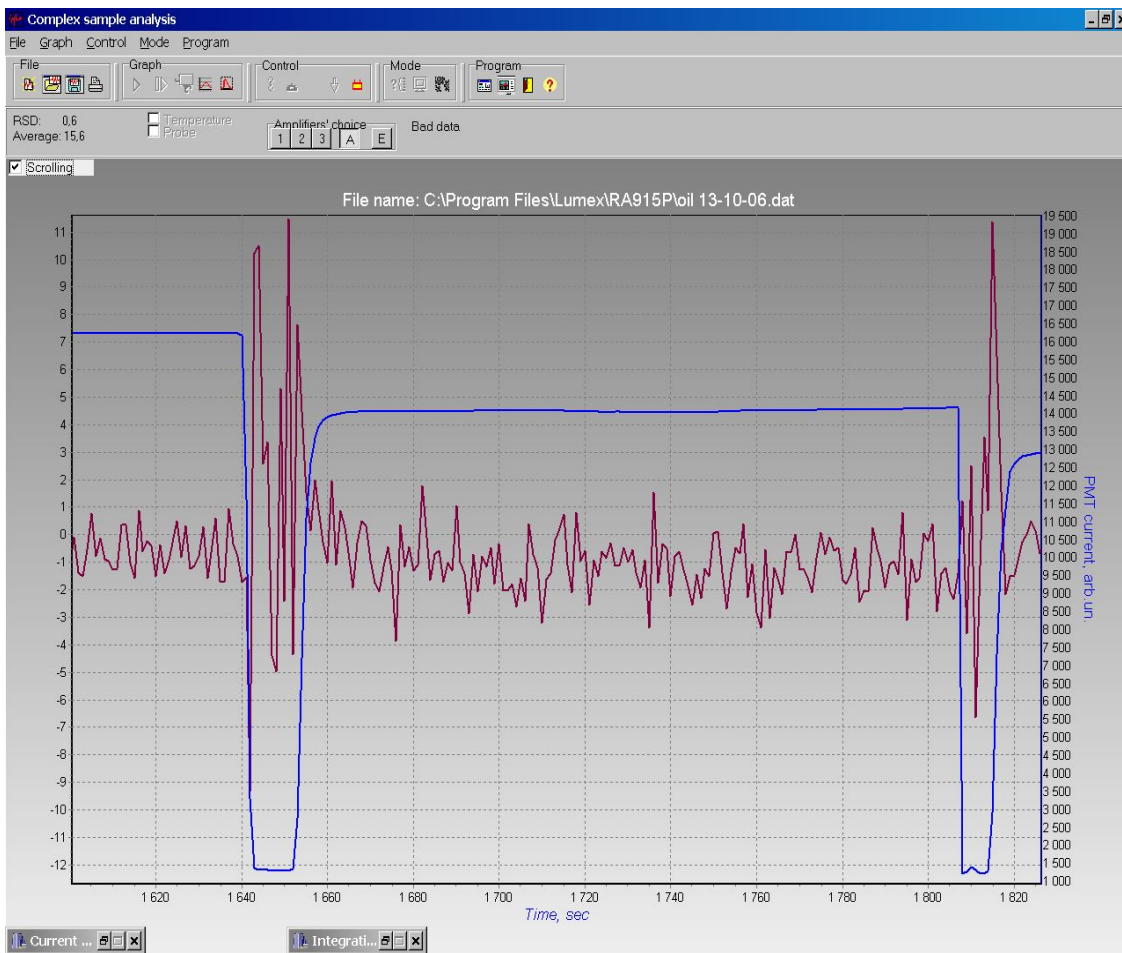
Контроль неселективного поглощения по току ФЭУ (в АРУ)

Ввод 200 мкл бензола на 250 секунде. (виден ложный сигнал и резкое возрастание шума из-за загрязнения окон кюветы)



Контроль неселективного поглощения по току ФЭУ (вне АРУ)

Ввод 100 и 70 мкл бензола при выведенном АРУ (видно, как загрязняются окна)



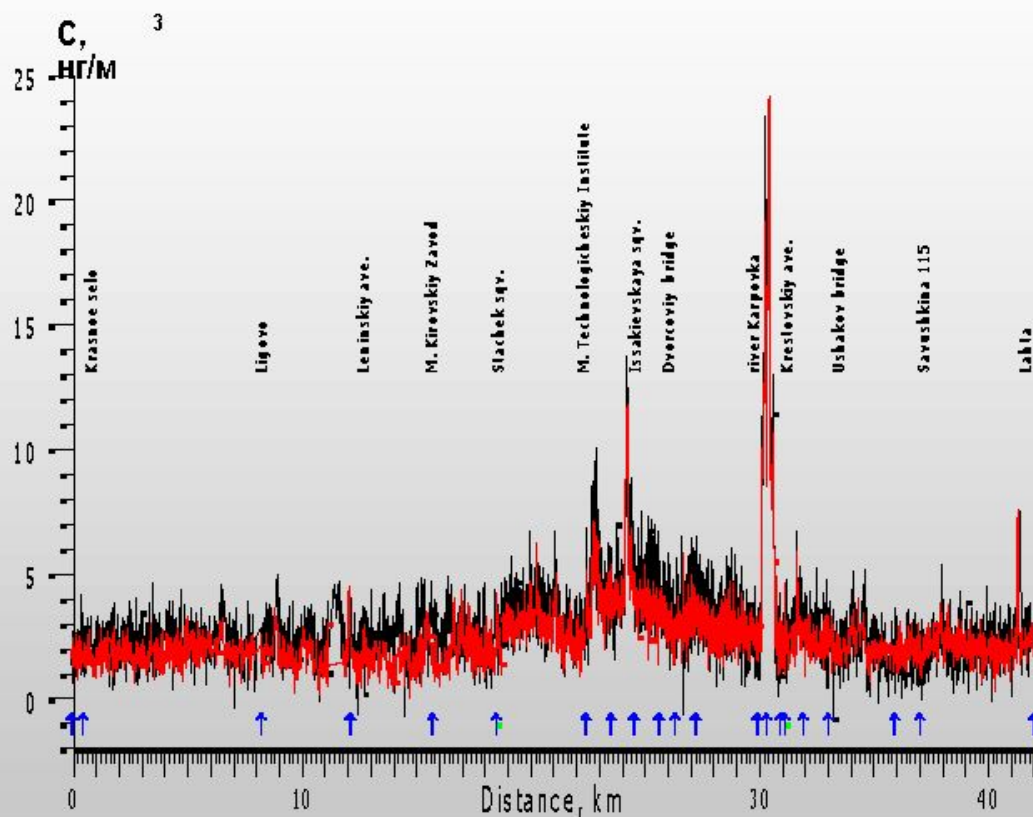
Определение ртути в продуктах питания

Диапазон массовой доли ртути, мкг/кг	Погрешность, %
От 2,5 до 25 включительно	±45
Свыше 25 до 250 включительно	±25
Свыше 250 до 5000 включительно	±18

Образцы	M, мг	D,	C, мкг/кг	C _{ср} , мкг/кг (R,%)
Семга, малой соли	333	2,16	24,7	24,6 (6)
	156	1,45	25,6	
	261	0,8	24,1	
	247	1,8	24,2	
Тунец консервированный	240	2,31	41,6	41,2 (5)
	96	1,29	40,6	
	137	1,4	42,5	
	132	1,4	40,3	
Окунь свежемороженный	117	0,1	40,7	38,1 (16)
	176	0,1	38,7	
	203	0,1	38,8	
	273	0,1	34,3	



Содержание ртути в воздухе г. С-Петербурга (съемка двумя анализаторами РА-915+)



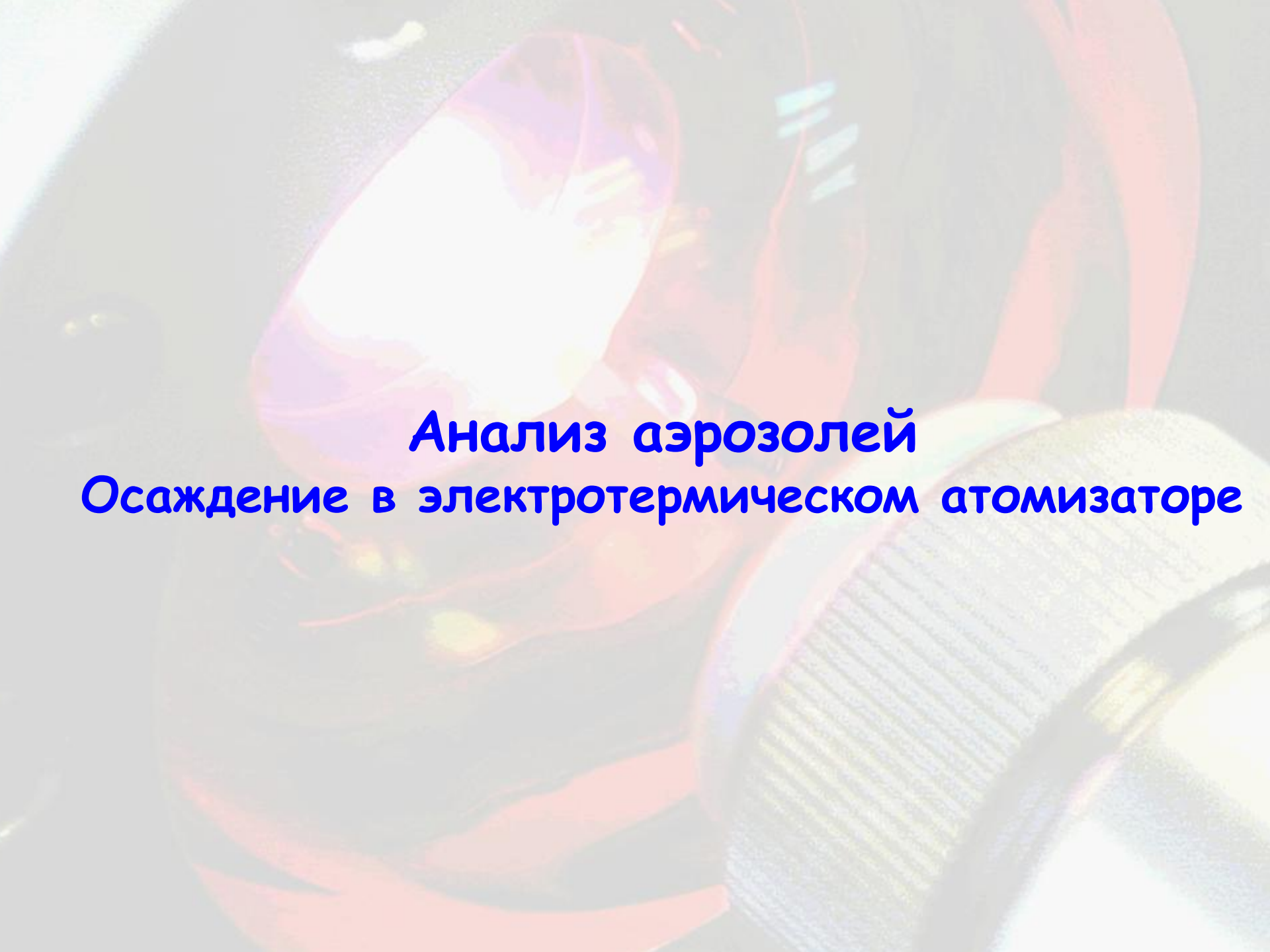
Анализ аэрозолей Осаждение на фильтрах

Table 1. Comparative data on the determination of elements in the air by filter precipitation (I) and electrostatic precipitation in the atomizer (II)

Element	I					II		Concentration in the air, ng/m ³		$\Delta c, \%$
	concentration, ng/mL		$\Delta c, \text{ng/mL}$	V, m^3	t, h	V, m^3	t, min	I	II	
	in washing*	in solution**								
Cu	3.5 ± 0.5	37.4 ± 2	33.9 ± 2	31.3	9.4	2	2	108 ± 7	109.5 ± 7	-1.5
	3.5 ± 0.5	35.9 ± 2	32.4 ± 2	29.4	8.2	2	2	110 ± 7	104 ± 7	-6
	3.5 ± 0.5	41.1 ± 2	37.6 ± 2	40	11.1	2	2	94 ± 7	107 ± 7	15
Mn	3.25 ± 0.5	11.7 ± 0.6	8.5 ± 0.6	31.3	9.4	3	1.5	27 ± 2	25 ± 2	-8
	3.25 ± 0.5	13.2 ± 0.6	10.0 ± 0.6	29.4	8.16	3	1.5	34 ± 2	30 ± 2	-12
	3.25 ± 0.5	16 ± 0.6	12.8 ± 0.6	40	11.1	3	1.5	32 ± 2	31 ± 2	-3
Cr	1.5 ± 0.2	3 ± 0.2	1.5 ± 0.3	48.7	13.5	5	2.5	3.0 ± 0.6	2.6 ± 0.2	-12
	1.5 ± 0.2	4.2 ± 0.2	2.7 ± 0.3	62	17.2	5	2.5	4.3 ± 0.6	4.1 ± 0.2	-5
	1.5 ± 0.2	4.2 ± 0.2	2.7 ± 0.3	58	16.1	5	2.5	4.7 ± 0.6	4.3 ± 0.2	-9
Pb	1.5 ± 0.2	4.3 ± 0.2	2.8 ± 0.3	59	16.4	9	5	4.7 ± 0.6	4.8 ± 0.3	2
	1.5 ± 0.2	3.4 ± 0.2	1.95 ± 0.3	48	13.3	9	5	4.7 ± 0.6	4.5 ± 0.3	-4
	1.5 ± 0.2	4.8 ± 0.2	2.85 ± 0.3	55	15.5	9	5	6.0 ± 0.6	5.7 ± 0.3	-5
Cd	0.21 ± 0.05	0.61 ± 0.05	0.40 ± 0.07	34	9.4	2	2	1.18 ± 0.15	1.02 ± 0.05	-14
	0.21 ± 0.05	0.6 ± 0.05	0.39 ± 0.07	56	15.6	2	2	0.78 ± 0.15	0.62 ± 0.05	-20
	0.21 ± 0.05	0.85 ± 0.05	0.64 ± 0.07	49	13.6	2	2	1.31 ± 0.15	1.23 ± 0.05	-7

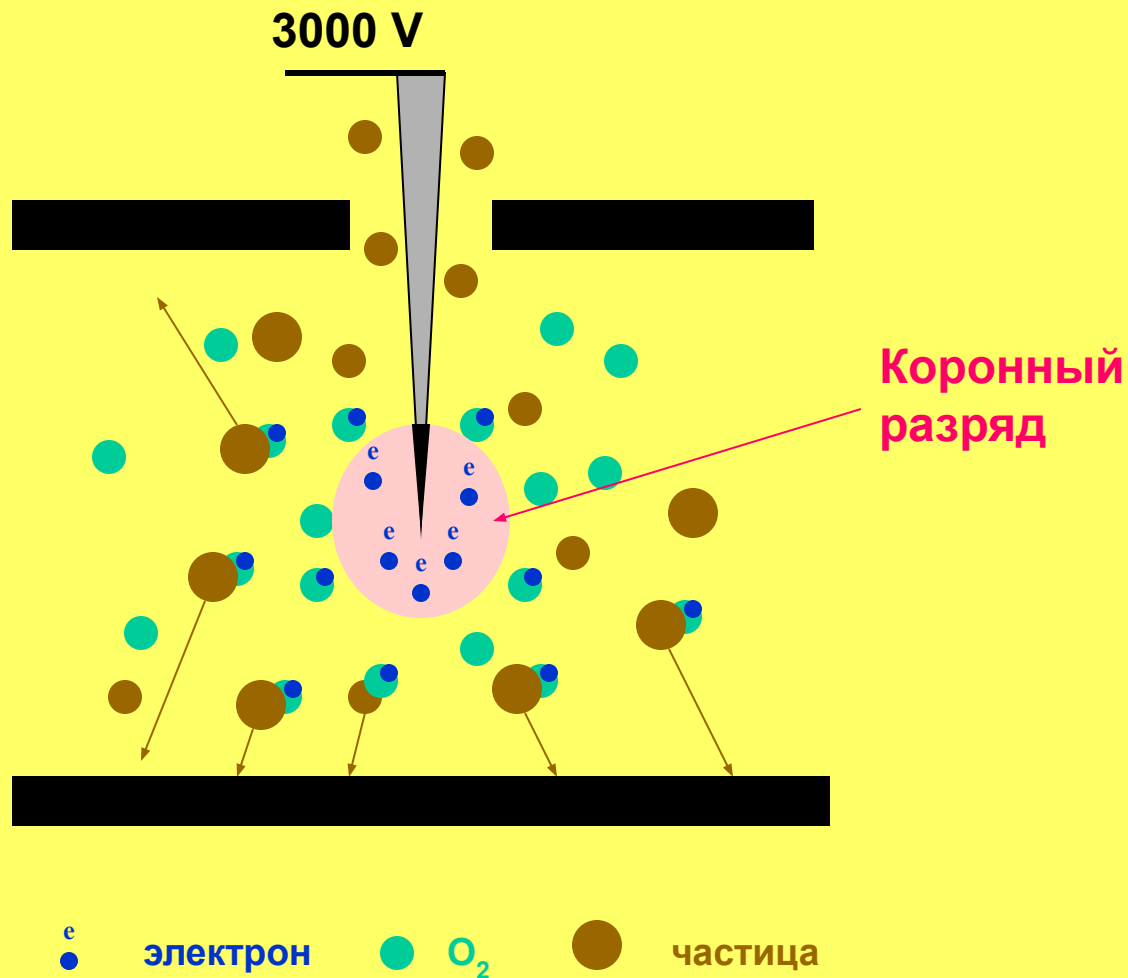
*Background concentration.

**Concentration in solution after air pumping. V and t are the volume and time of air pumping.



**Анализ аэрозолей
Осаждение в электротермическом атомизаторе**

Процессы электростатического осаждения в графитовой печи



Эффективность осаждения аэрозолей в печи

$$\beta = 1 - \exp(-Su_d/u)$$

(Уравнение Дойча)

S – atomizer square.

$u_d = 3\varepsilon EE_0 d C_c / (\varepsilon + 2)\pi\mu$ - drift speed.

d – diameter of particle.

E_0 – electric field near particle.

E – electric field in the atomizer.

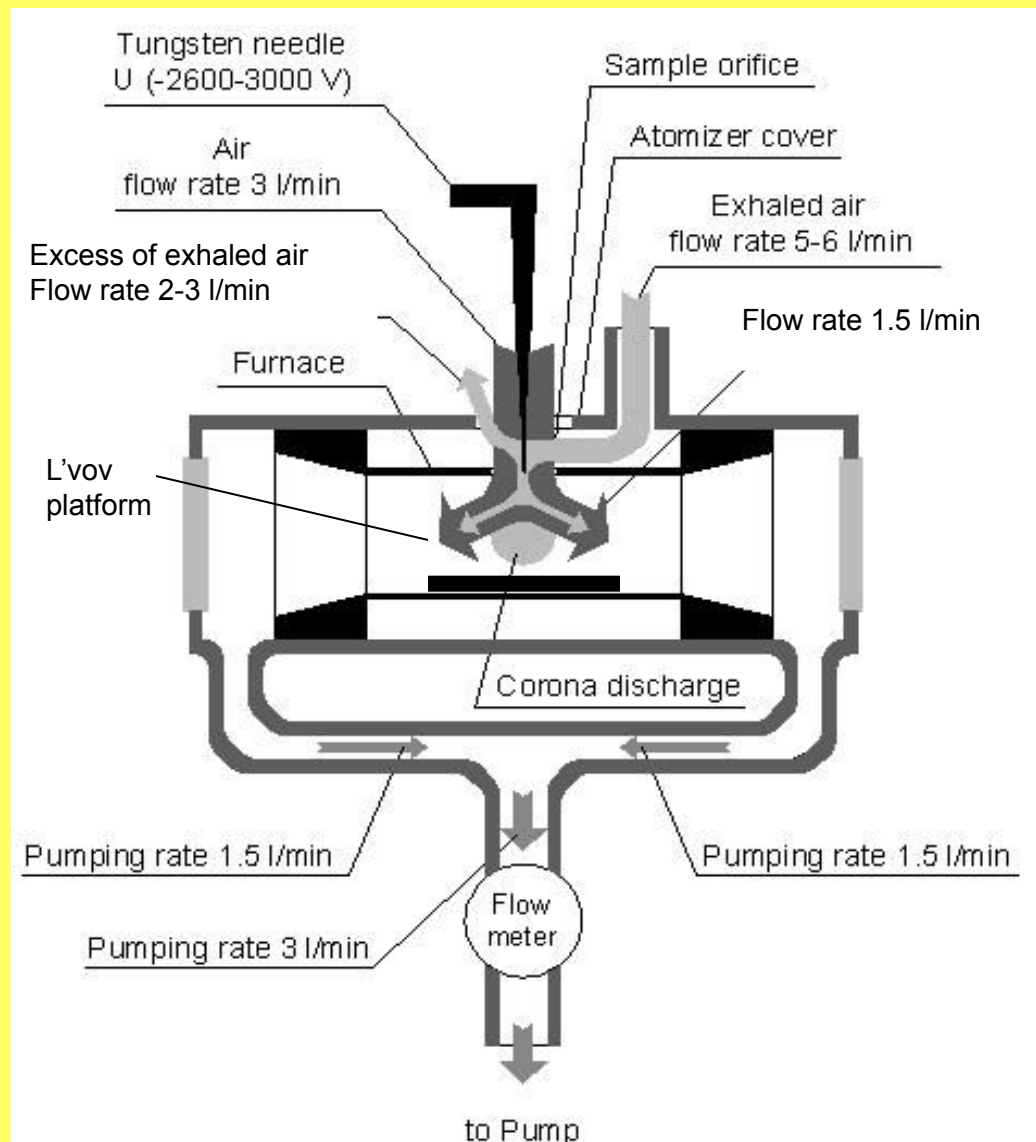
ε - dielectric capacitivity.

C_c – Cunningham correction.

u - pumping rate.

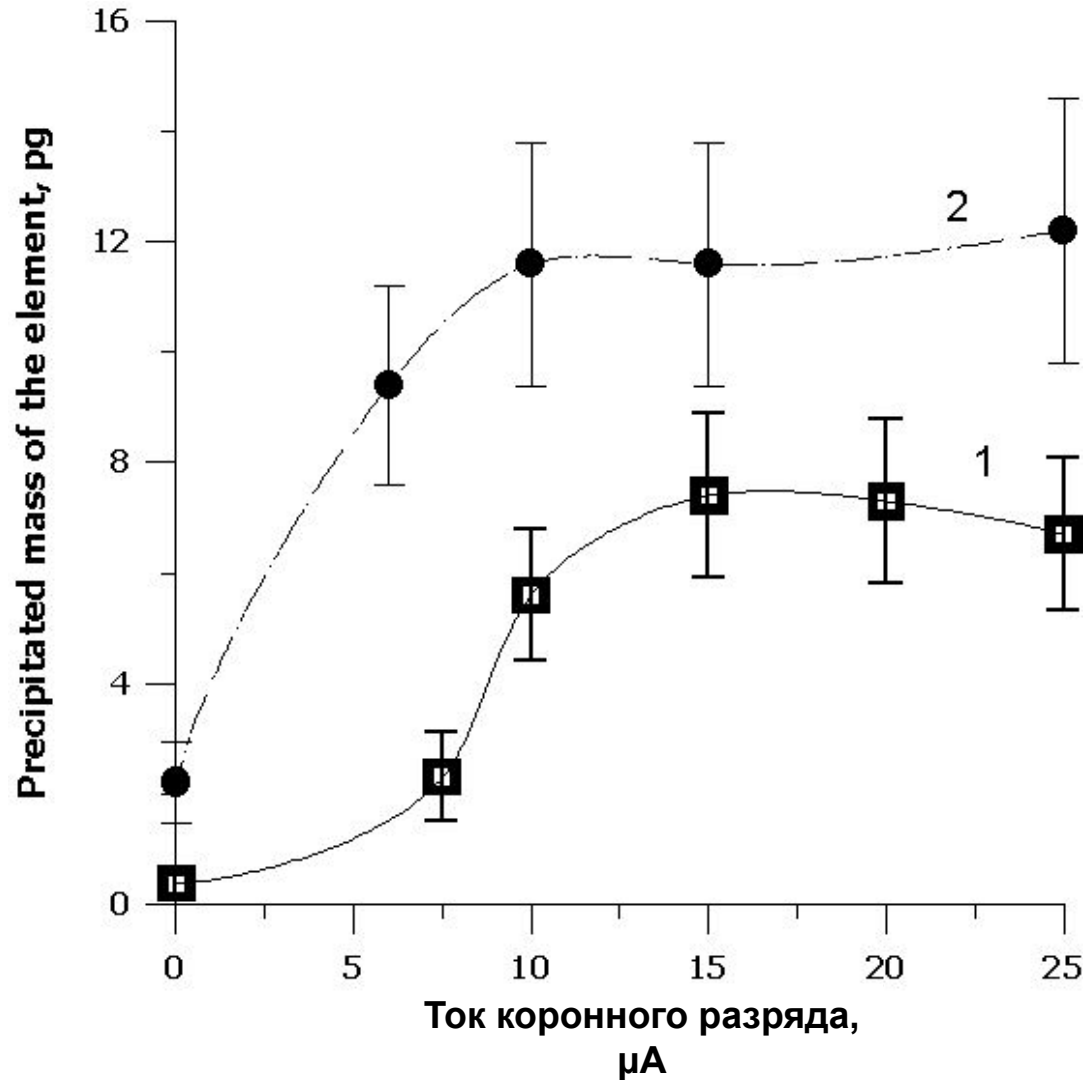
μ - air viscosity.

Система для электростатического осаждения аэрозолей в печи



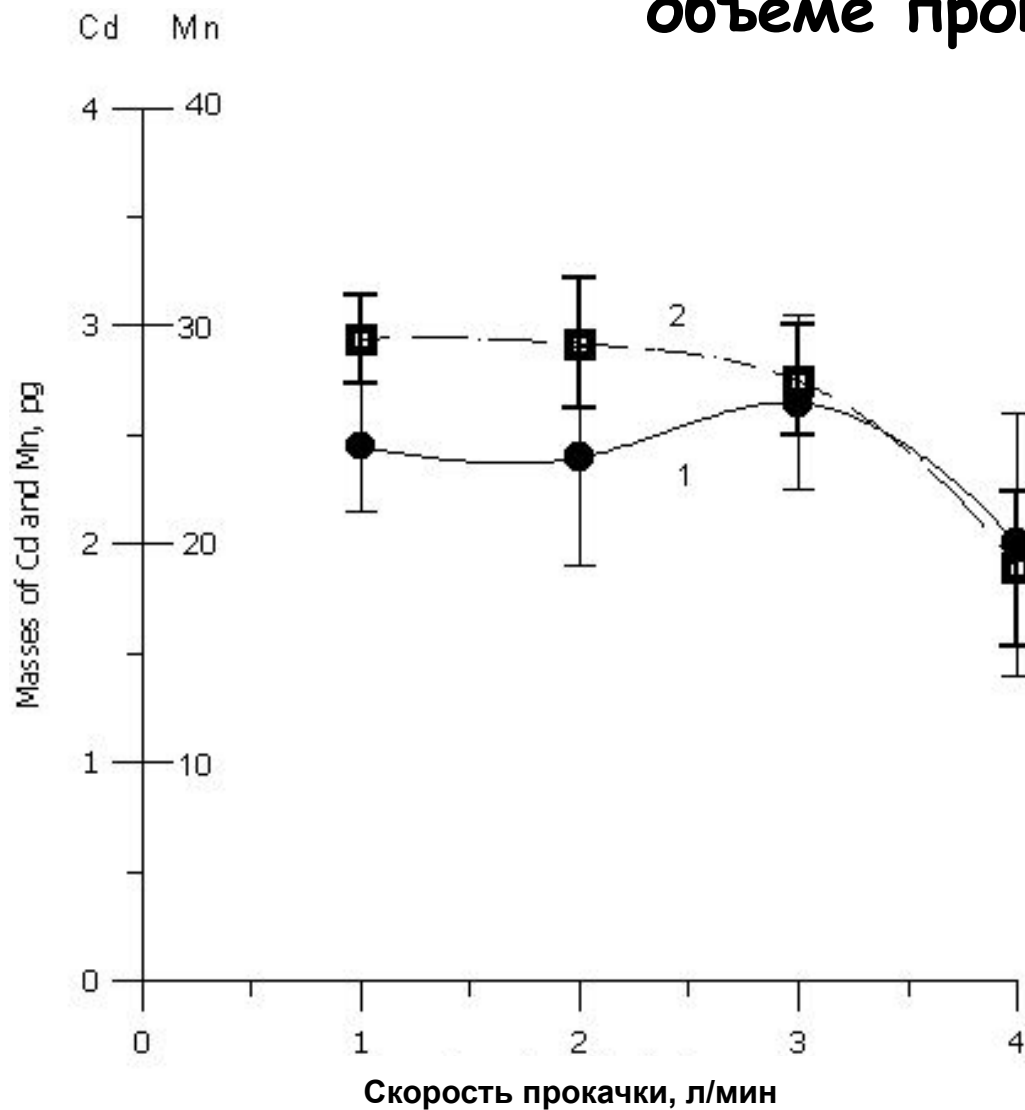
Масса
осажденного
элемента, пг

Зависимость массы осажденного элемента от тока коронного разряда



Зависимость массы осажденного элемента от скорости при постоянном объеме прокачки

Осажденные массы Cd и Mn, μg



Analytical procedure

Needle input in atomizer	5 s
Air pumping with corona discharge	2 - 8 min
Needle withdrawal from atomizer	5 s
Drying	30 s
Pause	5 s
Atomization	1.5 - 2 s
Pause	5 s
Cleaning	1.5 s
Cooling	20 s
Filtered air pump through atomizer	10 - 20 s

Metrological questions:

- ◆ How to calibrate the analyzer?
- ◆ If efficiency of precipitation β is close to 100% then the calibration can be carried out with aid of standard solutions.
- ◆ Is the efficiency of precipitation β close to 100%?
- ◆ Parallel measurement of the elements concentration in air with aid of this technique and technique based on aerosols precipitation on filter allow answering on this question. For optimal pumping rate and discharge current $\beta \approx 100\%$.

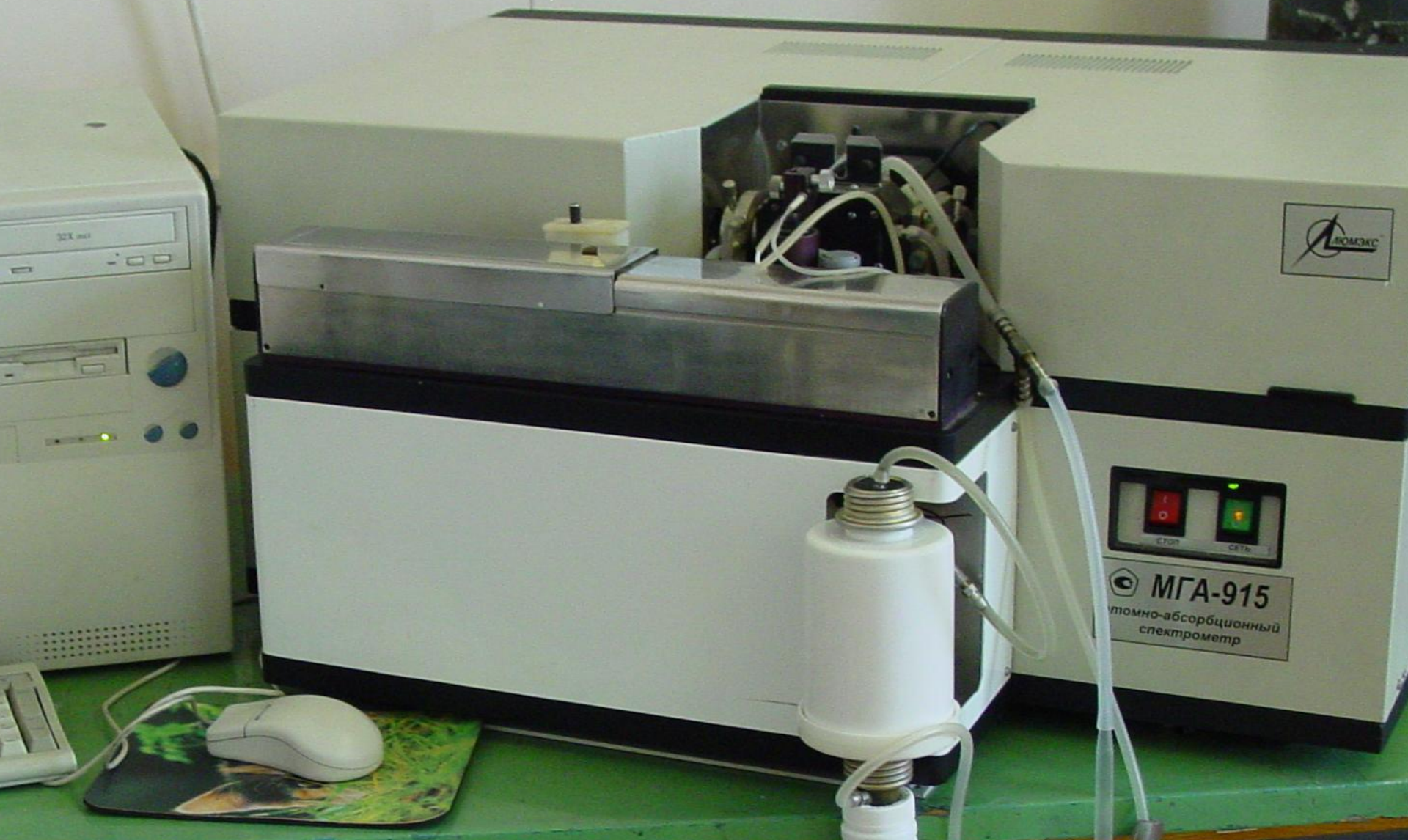
See poster: Alexander Ganeev, Natalya Ivanenko and Evgenija Jakovleva "CONTINUOUS MONITORING SENSITIVE TECHNIQUE FOR ELEMENTS DETERMINATION IN AMBIENT AIR BASED ON ELECTROSTATIC PRECIPITATION IN A FURNACE OF ZEEMAN SPECTROMETER" P31

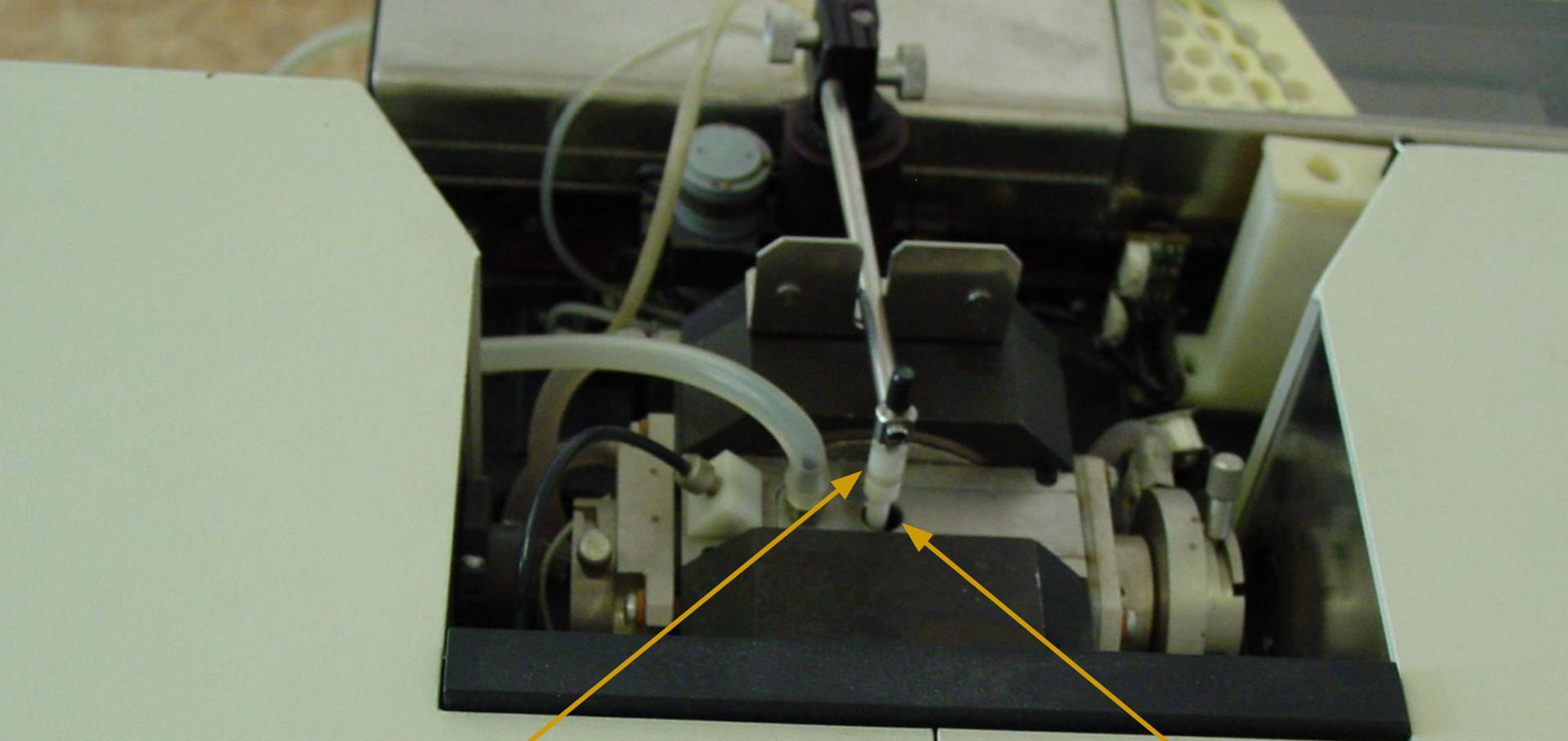
Paper: A.A.Ivanenko, N.B.Ivanenko, M.A.Kuzmenkov, E.M. Jakovleva, A.Skudra, M.N.Slyadnev, A.A.Ganeev. DIRECT AND RAPID ANALYSIS OF AMBIENT AIR AND EXHALED AIR IN ZEEMAN SPECTROMETER BY MEANS OF AEROSOLS ELECTROSTATIC PRECIPITATION INTO THE ATOMIZER FURNACE *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2005, V.381, N 3, P. 713-720.

Stabilization of discharge conditions

- ◆ If discharge current $I_{kp} = 15-25 \mu\text{A}$ then efficiency of precipitation is close to 100% and a risk of spark between needle and furnace surface practically absent.
- ◆ But the current I_{kp} can change in time, therefore discharge current is stabilized automatically in range determined by operator (usually 18 – 22 μA).

Накопление аэрозолей в Зеемановском спектрометре МГА-915





**Вольфрамовая игла
введена в
атомизатор**

**Воздух
прокачивается через
отверстие в крышке
атомизатора**

Анализ выдыхаемого воздуха.

Вдох

Вдыхаемый воздух

Фильтр

Воздух от компрессора

Фильтрованный воздух

Клапан (открыт)



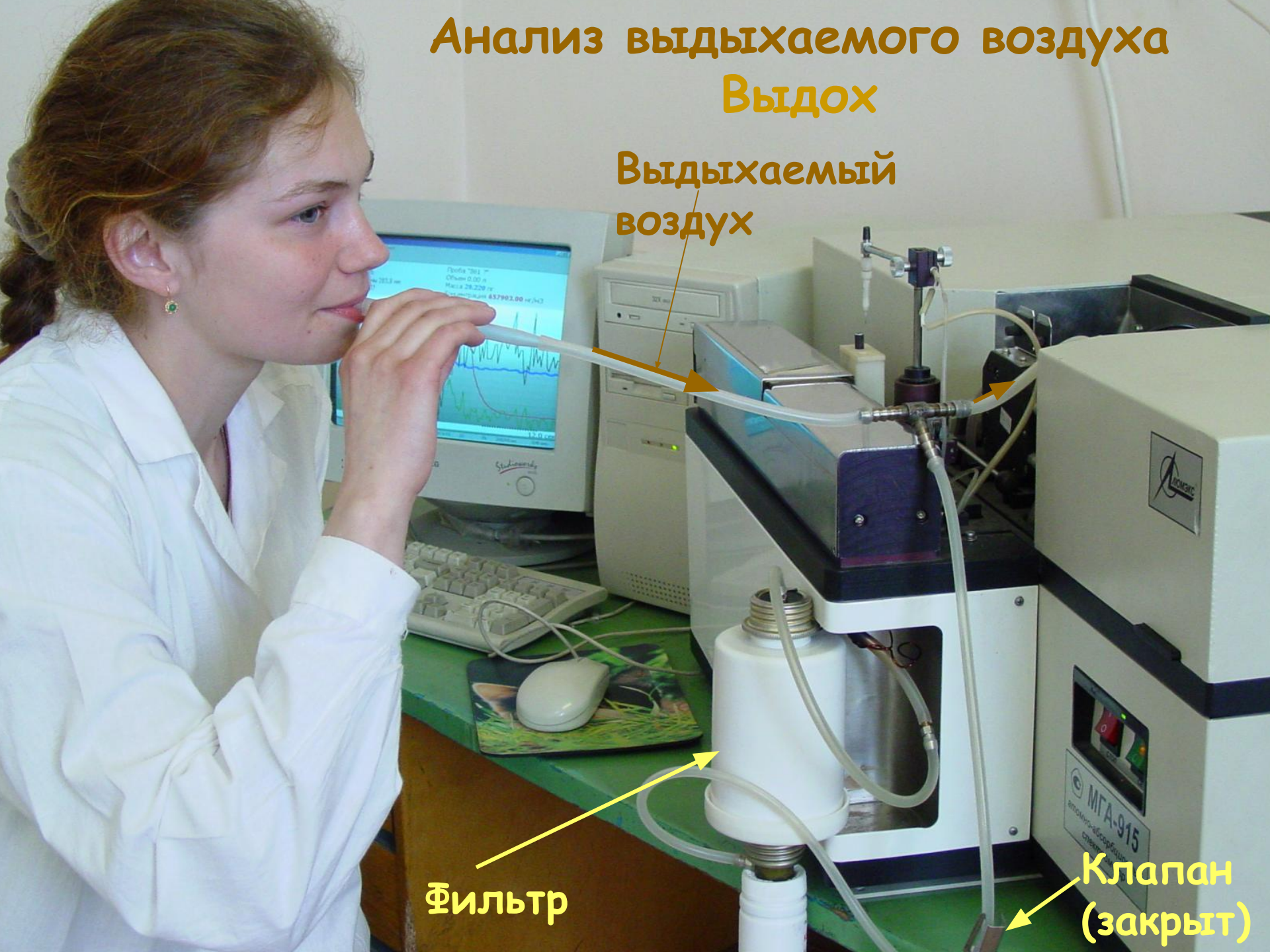
Анализ выдыхаемого воздуха

Выдох

Выдыхаемый
воздух

Фильтр

Клапан
(закрыт)

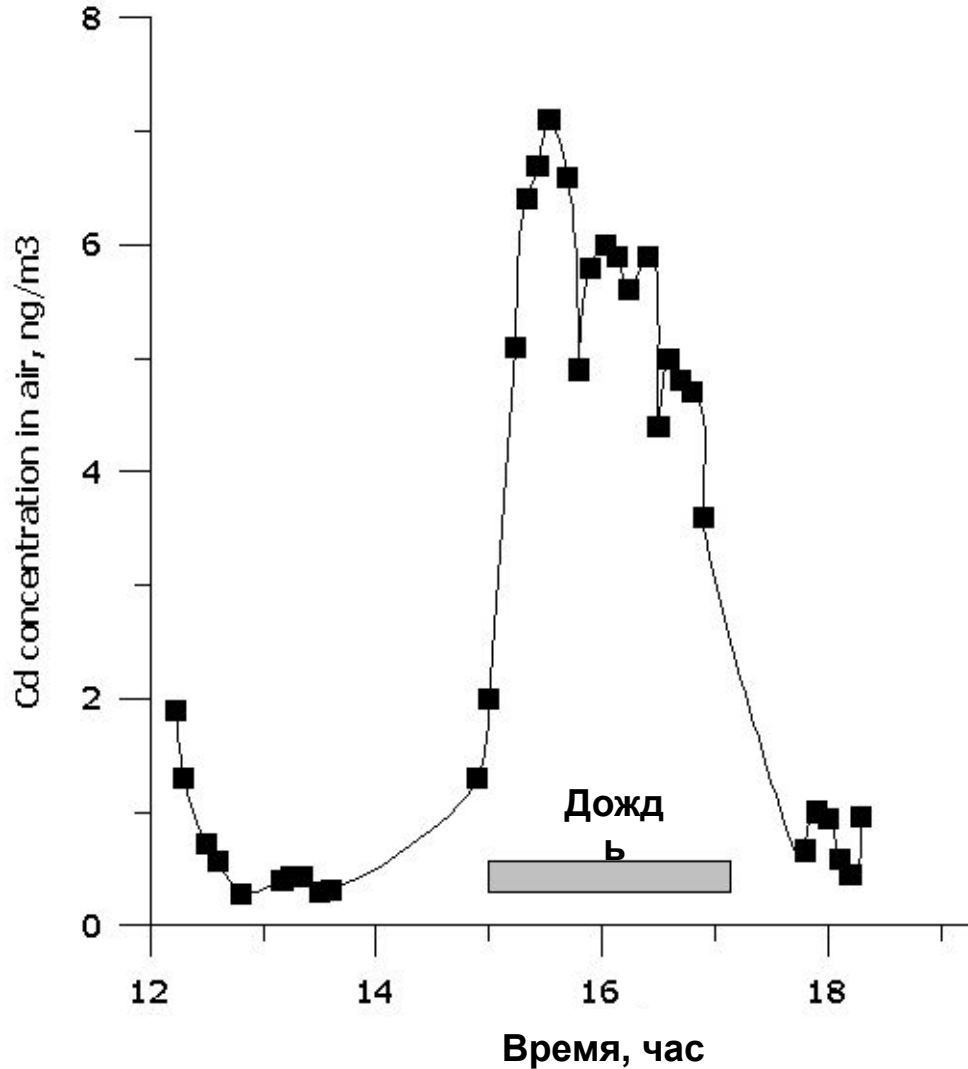


Преимущества метода

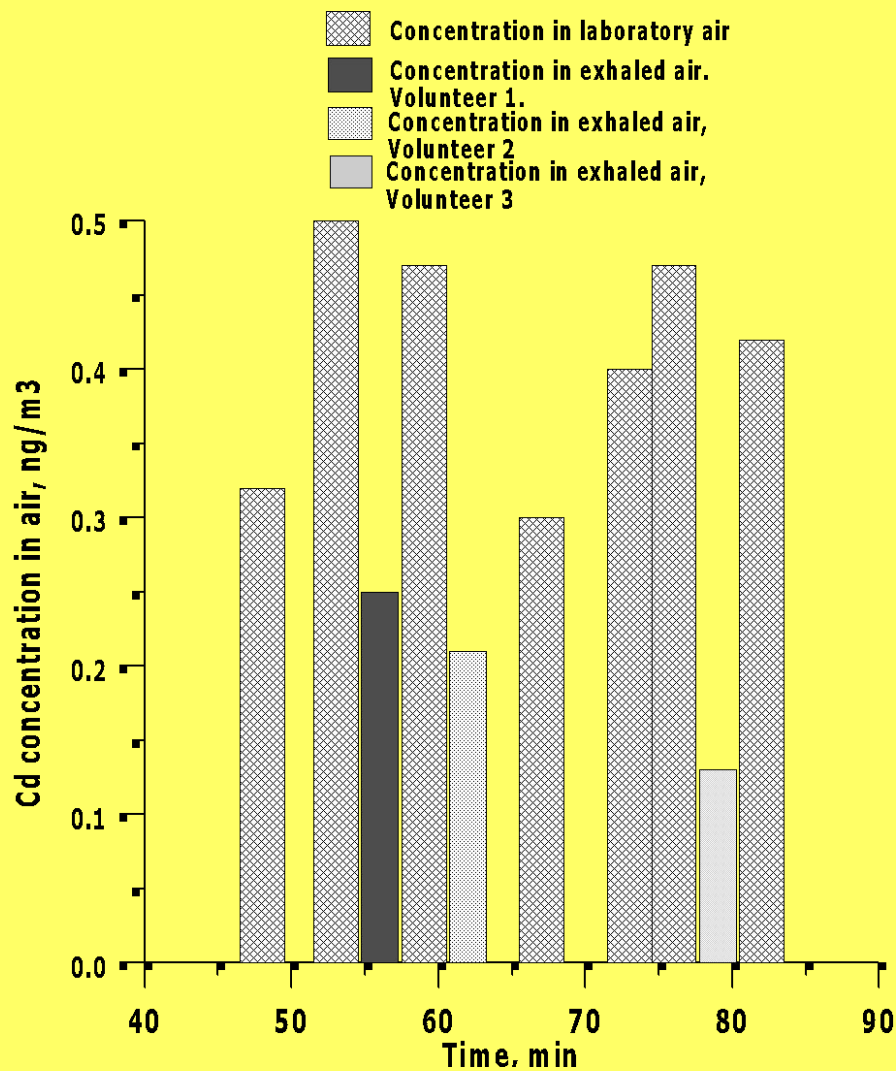
- ◆ Очень высокая селективность
- ◆ Очень высокая чувствительность
- ◆ Низкие пределы обнаружения
- ◆ Прямой анализ окружающего воздуха
- ◆ Прямой анализ выдыхаемого воздуха

Изменение концентрации Cd в воздухе лаборатории

Концентрация Cd в воздухе, нг/м³

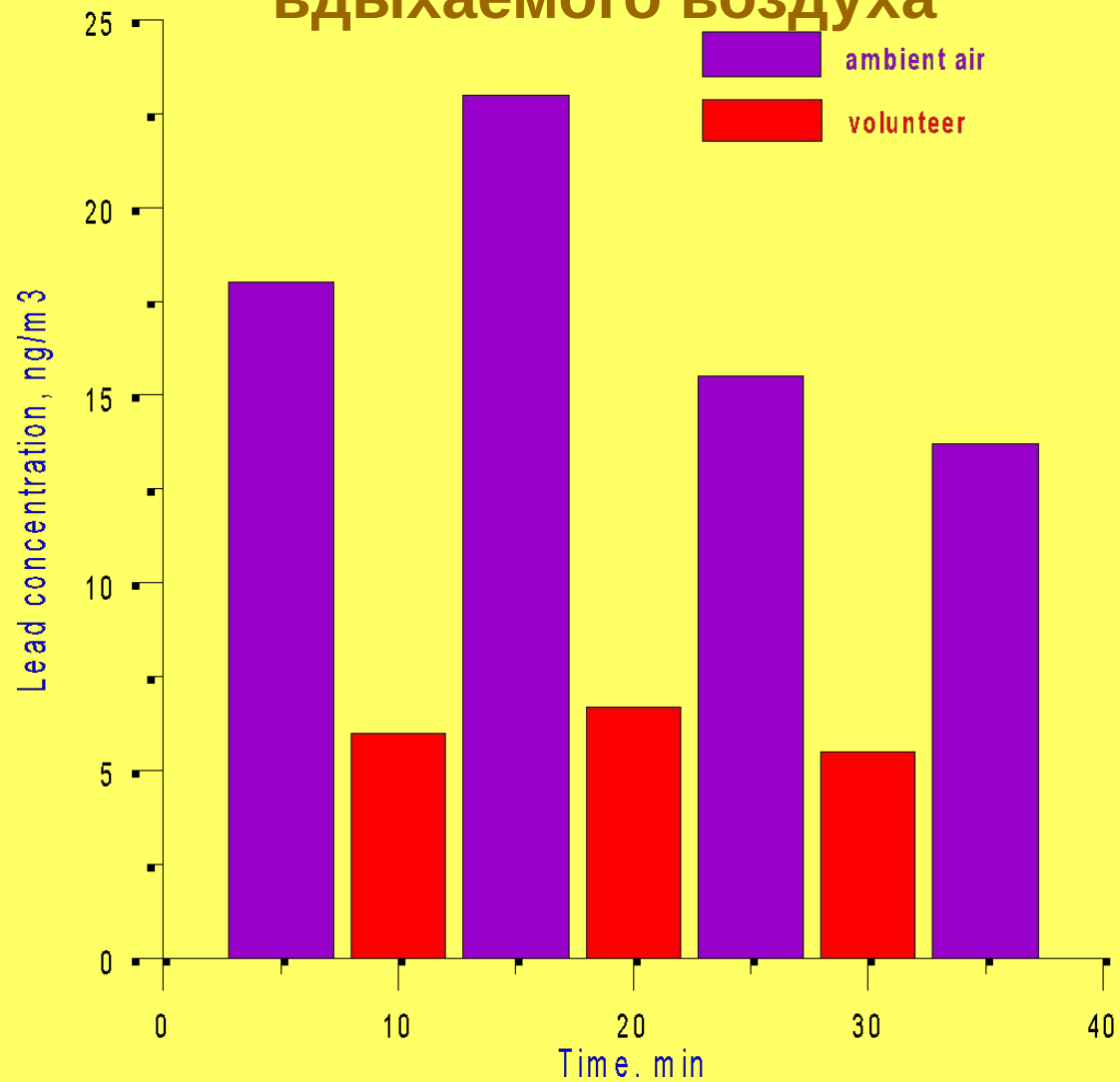


Концентрация кадмия в воздухе лаборатории и выдыхаемом воздухе (без фильтрации вдыхаемого воздуха для 3 испытуемых

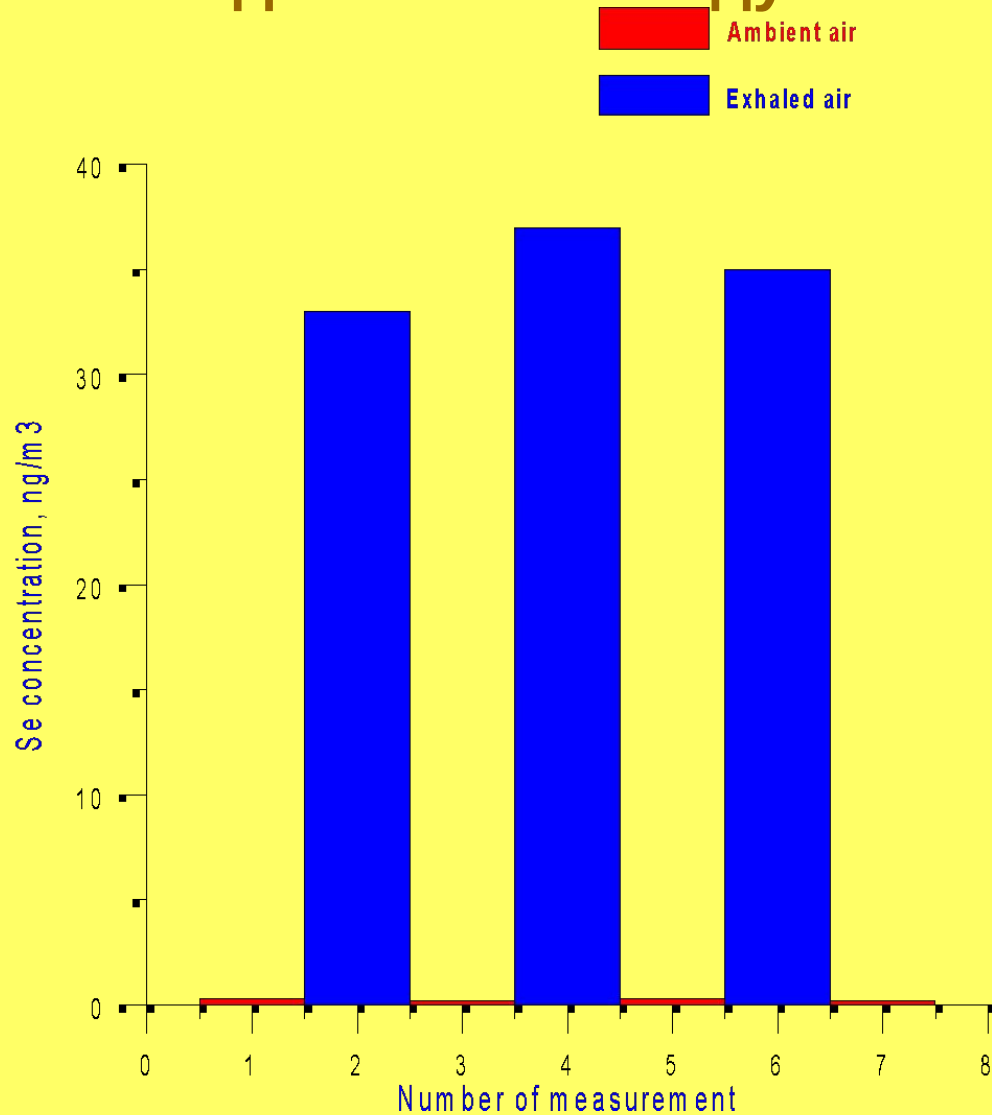


Концентрация свинца в воздухе лаборатории и выдыхаемом воздухе (без фильтрации)

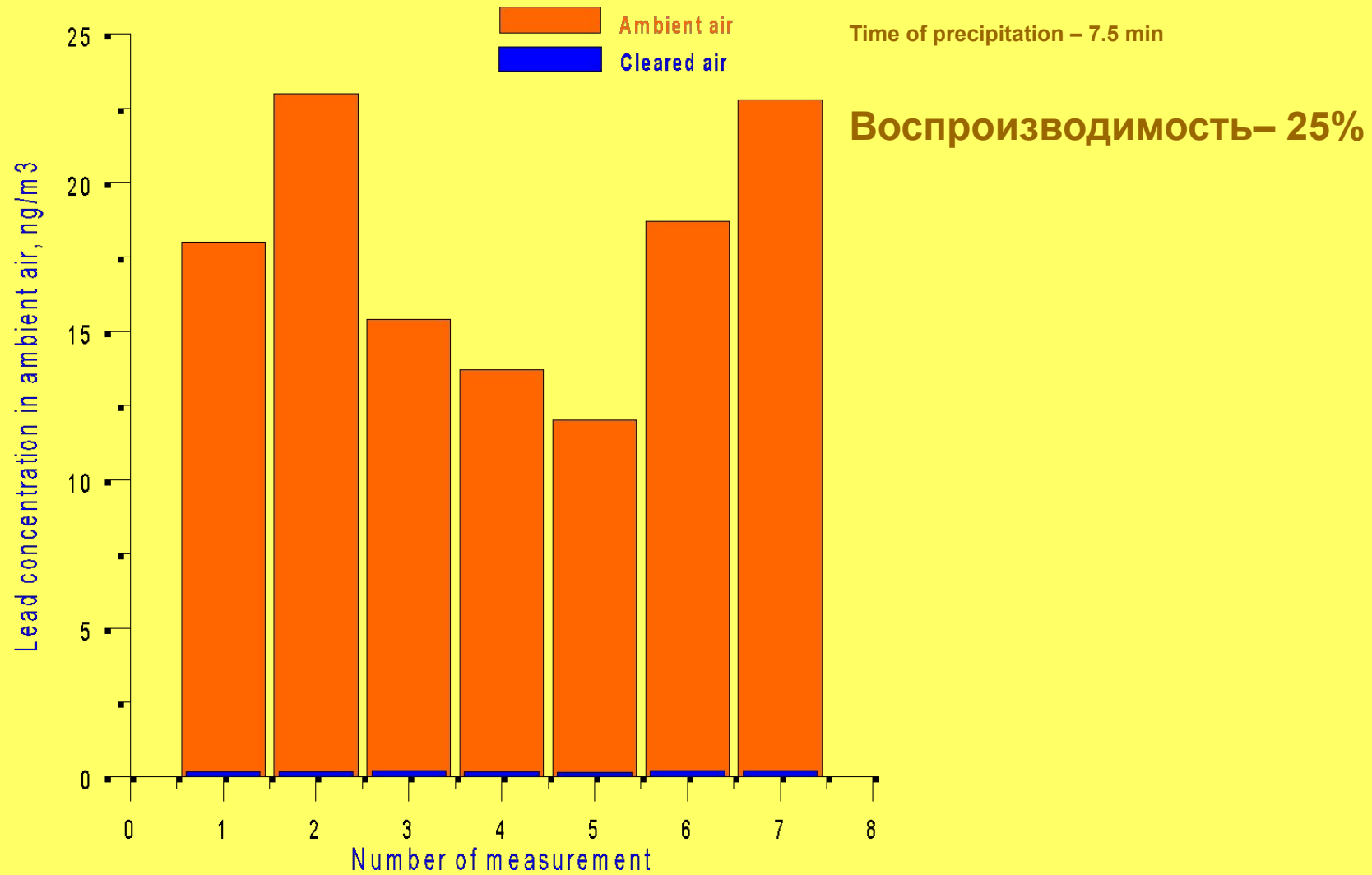
Вдыхаемого воздуха



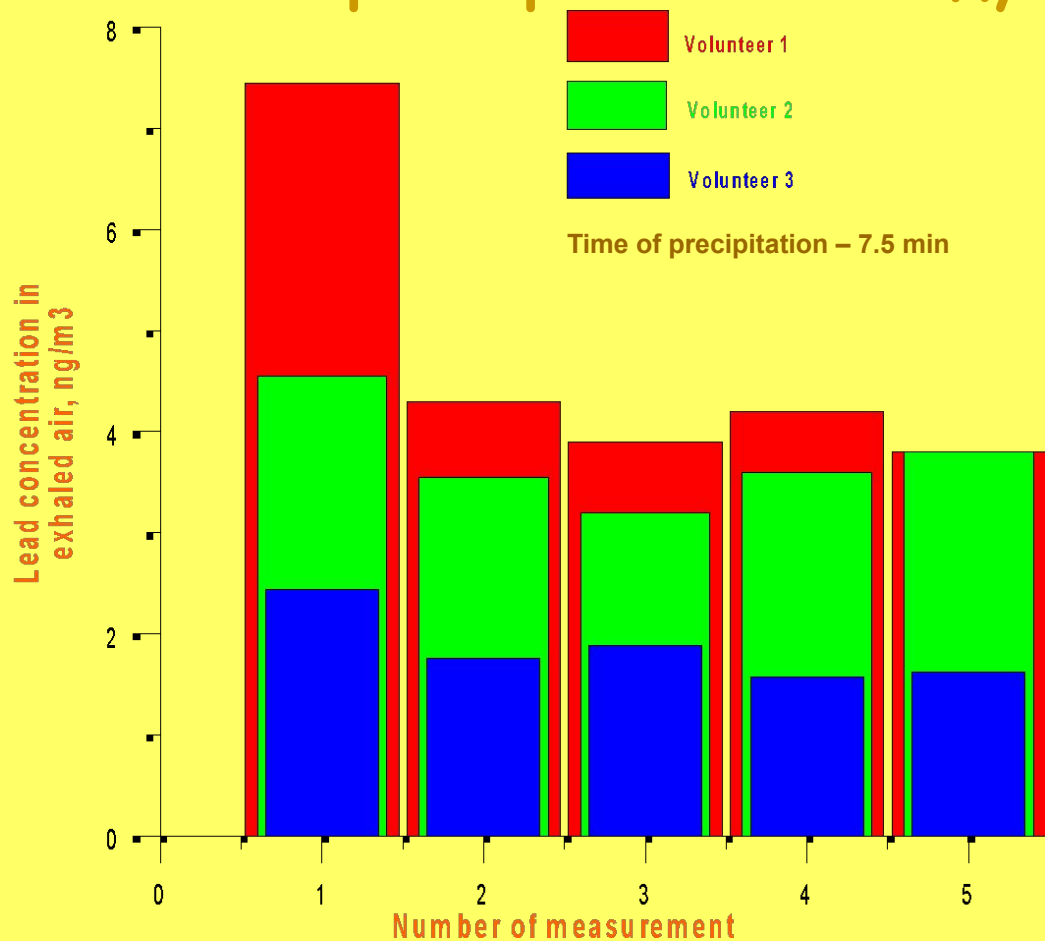
Концентрация селена в воздухе лаборатории и выдыхаемом воздухе (без фильтрации вдыхаемого воздуха



Динамика концентрации свинца в воздухе лаборатории и фильтрованном воздухе

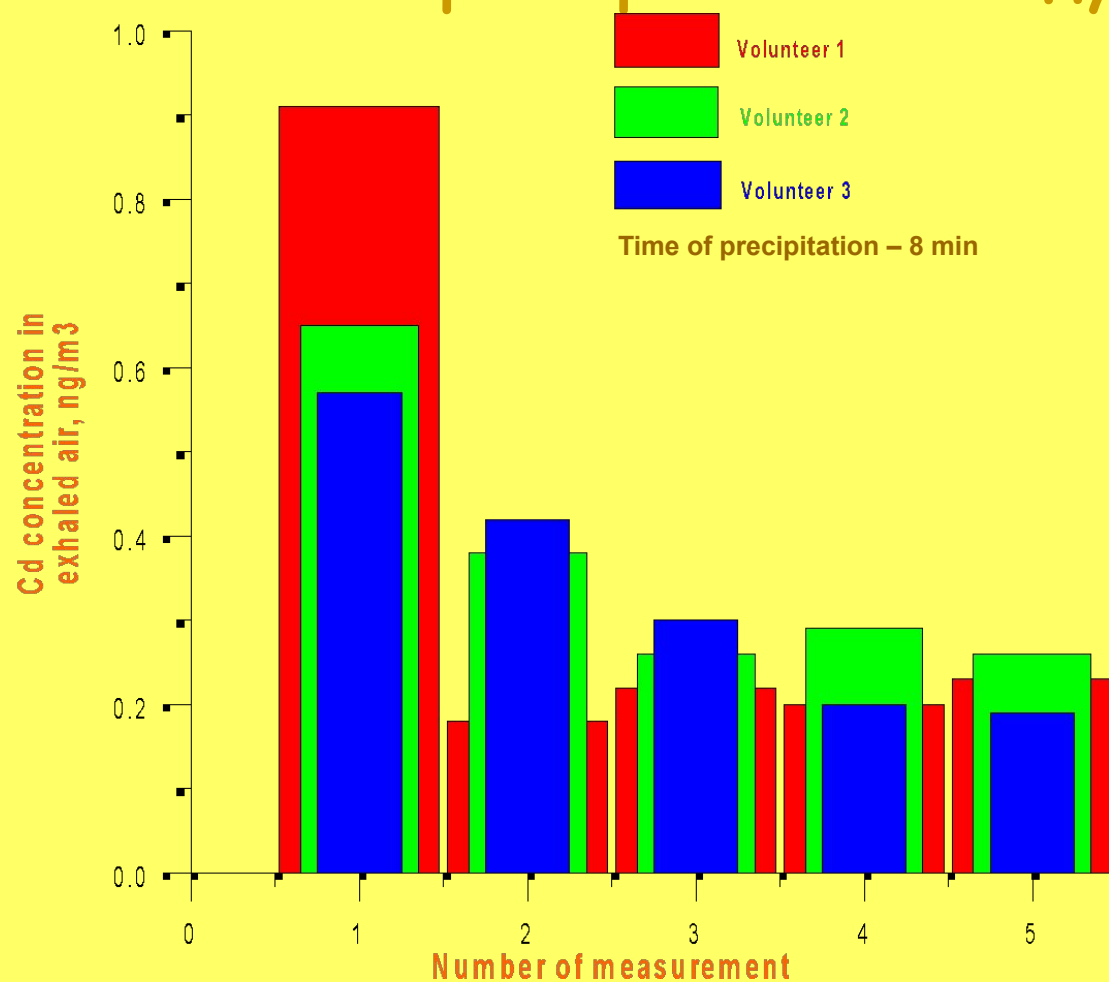


Динамика концентрации свинца в выдыхаемом воздухе (использовался фильтрованный воздух)



Воспроизводимость
(без первого измерения) – 10 – 15%

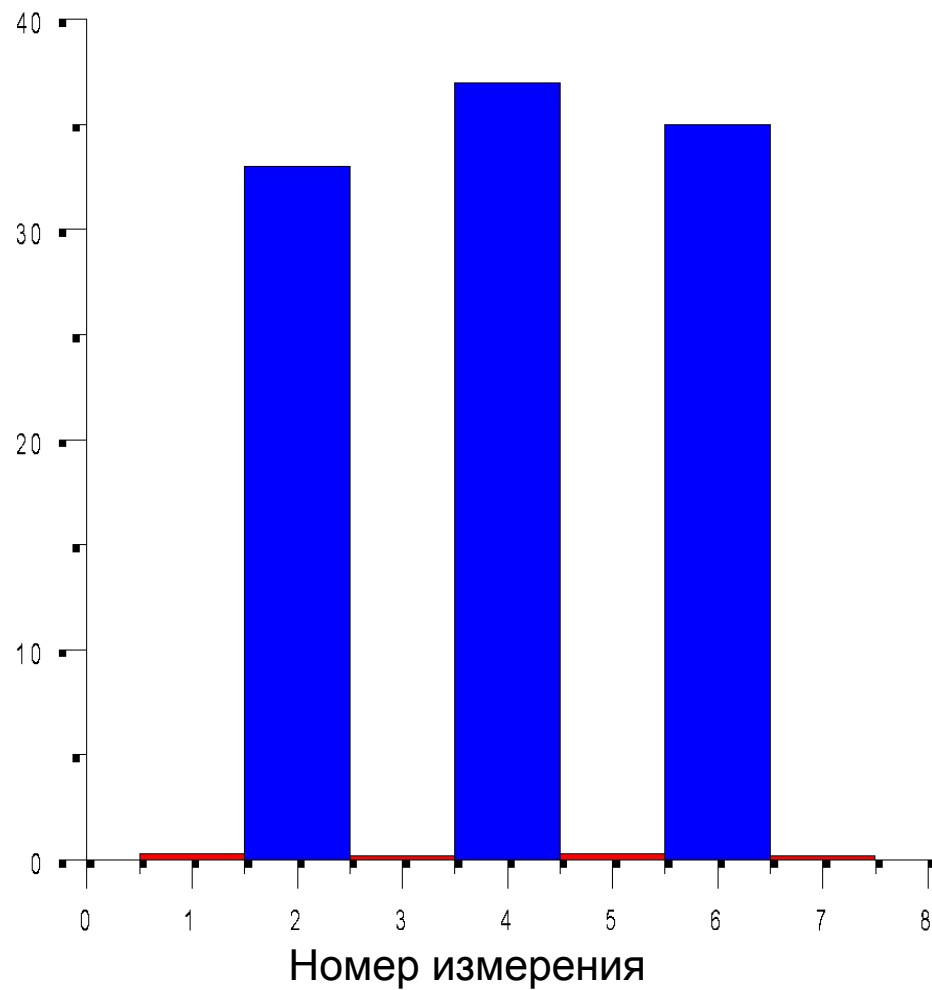
Динамика концентрации кадмия в выдыхаемом воздухе (использовался фильтрованный воздух)



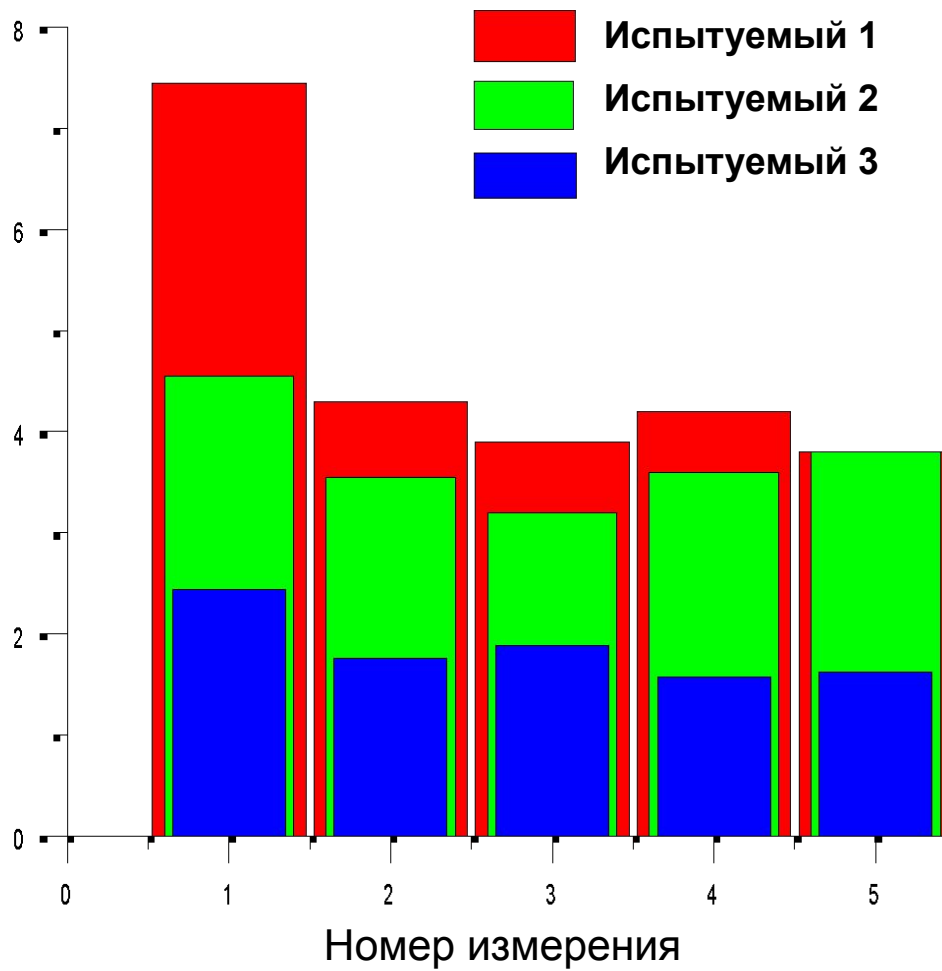
Воспроизводимость
(без первого измерения) – 10 – 15%

Концентрация Se в
выдохе, нг/м³

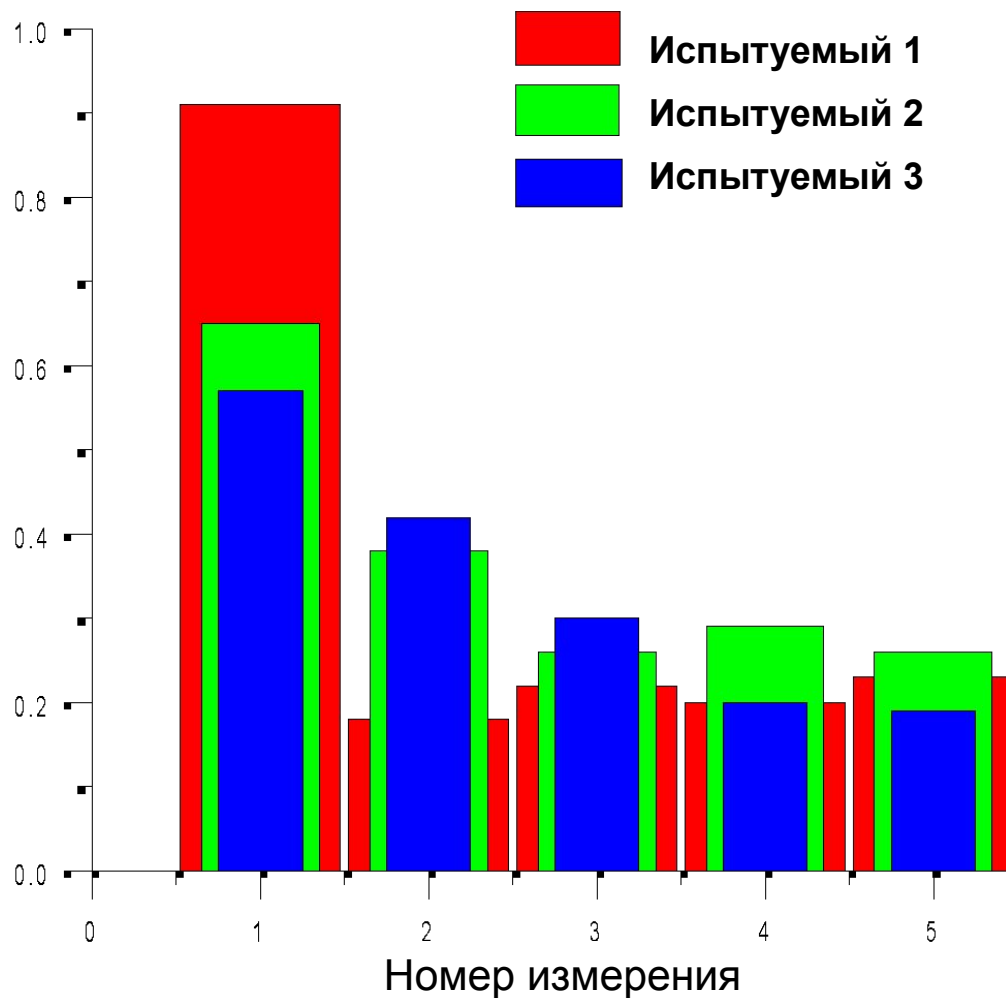
Воздух лаборатории
Выдыхаемый воздух



Концентрация Pb в
выдохе, нг/м³



Концентрация Cd в
выдохе, нг/м³



Use of ambient air for inspiration

- ◆ Cd and Pb concentrations in exhaled air are lower than the appropriate concentrations of ambient air.
- ◆ Se concentration in exhaled air exceeds the appropriate concentration of ambient air on some degrees.
- ◆ Approximately 50-70% of cadmium and lead, contained in aerosols, is absorbed in lungs.
- ◆ Ambient air must be cleaned for measurements of cadmium and lead concentrations in exhaled air.

Концентрации некоторых элементов в воздухе лаборатории

Элемент	Время накопления, мин	Концентрация в воздухе, нг/м ³	Предел обнаружения, нг/м ³
Se	5	<0.5	0.6
Pb	2-5	5 - 25	0.1
Cd	2	0.3 – 6	0.007

Концентрации ряда элементов в выдыхаемом воздухе (использовался фильтрованный воздух)

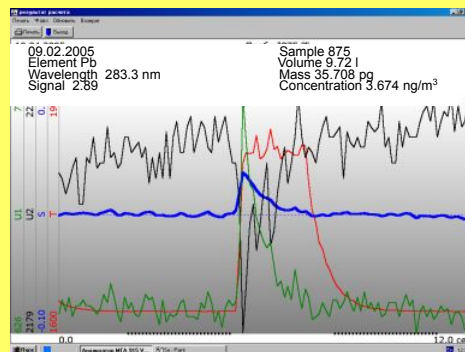
Элемент	Время накопления, мин	Концентрация в выдыхаемом воздухе, нг/м ³	Предел обнаружения, нг/м ³
Se	2	20-80	0.6
Pb	3-8	0.5 - 5	0.1
Cd	8	0.02 – 0.2	0.007

Аналитические сигналы для Cd, Pb, Se в выдыхаемом воздухе

Cd



Pb



Se



Концентрация Se в выдыхаемом воздухе для 8 ИСПЫТУЕМЫХ

Испытуемый	Пол	Концентрация Se в выдохе, нг/м ³
1	М	22±3
2	М	34±4
3	М	35±4
4	М	62±6
5	М	25±3
6	Ж	24±3
7	Ж	65±6
8	Ж	81±8

Correlations between the elements concentration in exhaled air and blood

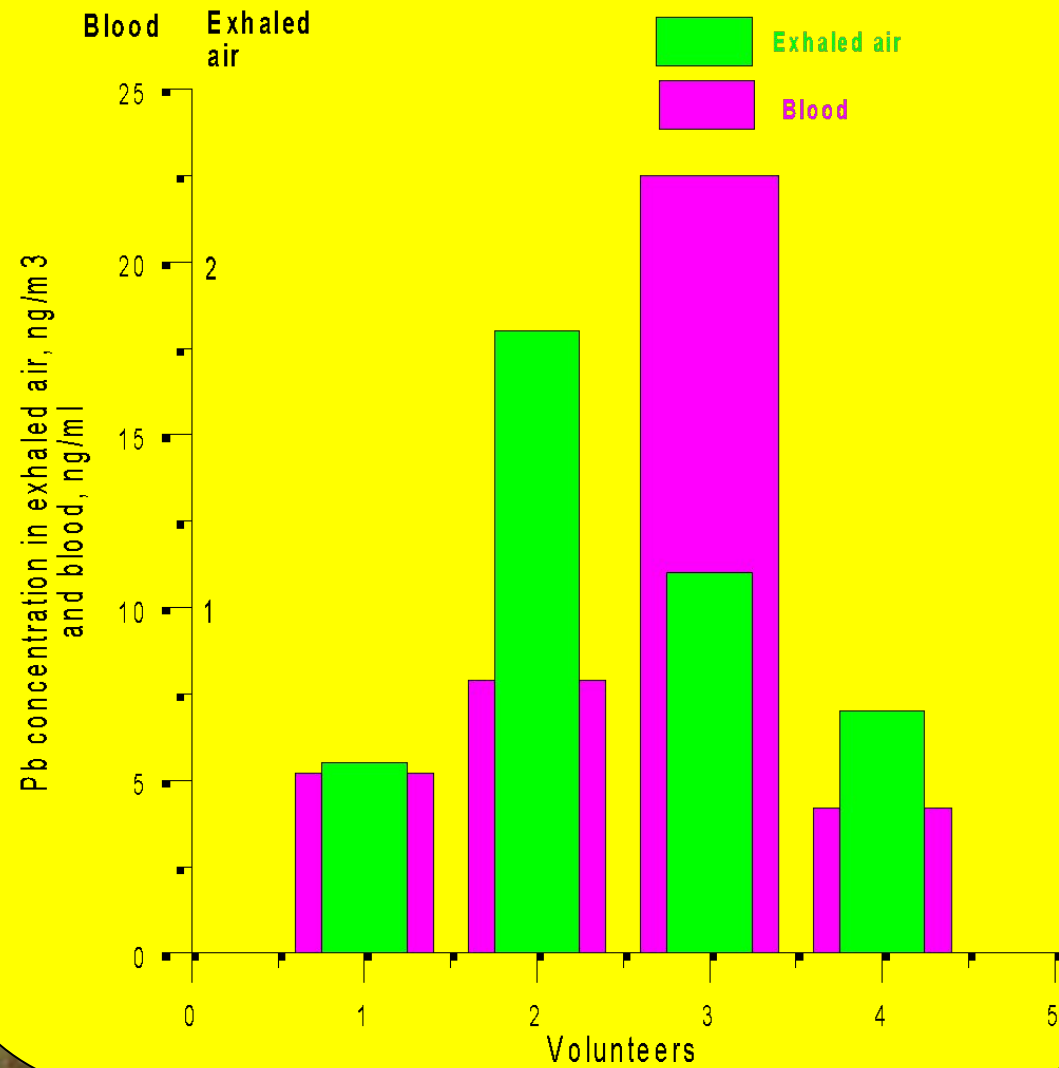
- ◆ A quality of information received from exhaled air experiments in high degree depends on existence of correlations between the elements concentration in exhaled air and blood.
- ◆ If correlation exist then the level of the elements concentration in exhaled air is determined by the elements concentration in blood and consequently in people organism.
- ◆ For this correlation finding concentrations of the elements in blood were determined for the same volunteers as were used in exhaled air experiments

Determination of the elements in blood

Operation conditions

Cadmium		
Dilution 1:32, modifier – Pd(NO ₃) ₂		
	Temperature, C ⁰	Time, s
Drying	90	40
Pyrolysis	550	8
Atomization	1700	1.8
Cleaning	1800	1.6
Lead		
Dilution 1:8, modifier – Pd(NO ₃) ₂		
Drying	100	40
Pyrolysis	450	15
Atomization	2500	1.8
Cleaning	2600	1.5
Selenium		
Dilution 1:4, modifier – Pd(NO ₃) ₂		
Drying	120	40
Pyrolysis	700	20
Atomization	2600	2
Cleaning	2700	2

Cd concentration in exhaled air and blood for 4 volunteers



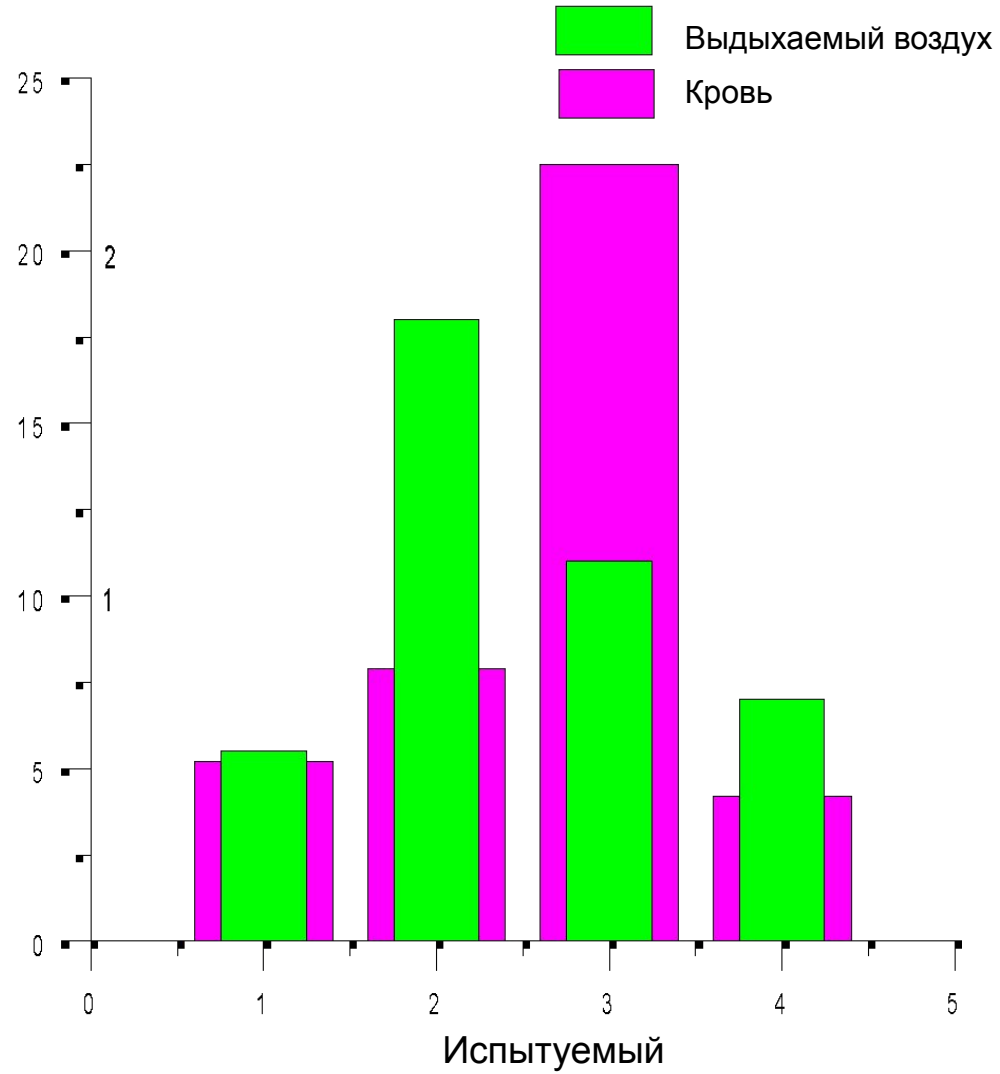
Концентрация кадмия

В крови

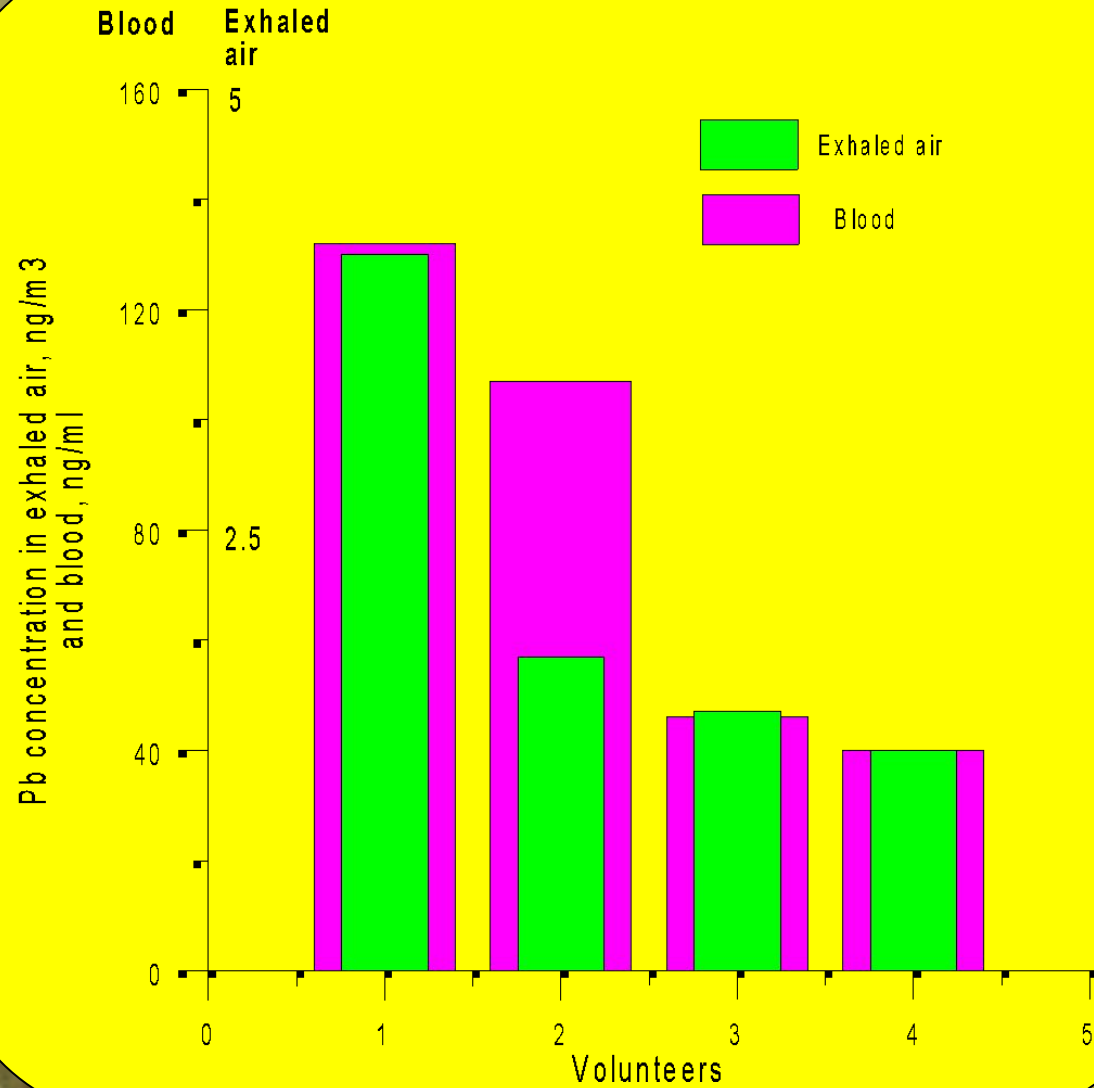
В выдохе

нг/мл

нг/м³



Pb concentration in exhaled air and blood for 4 volunteers

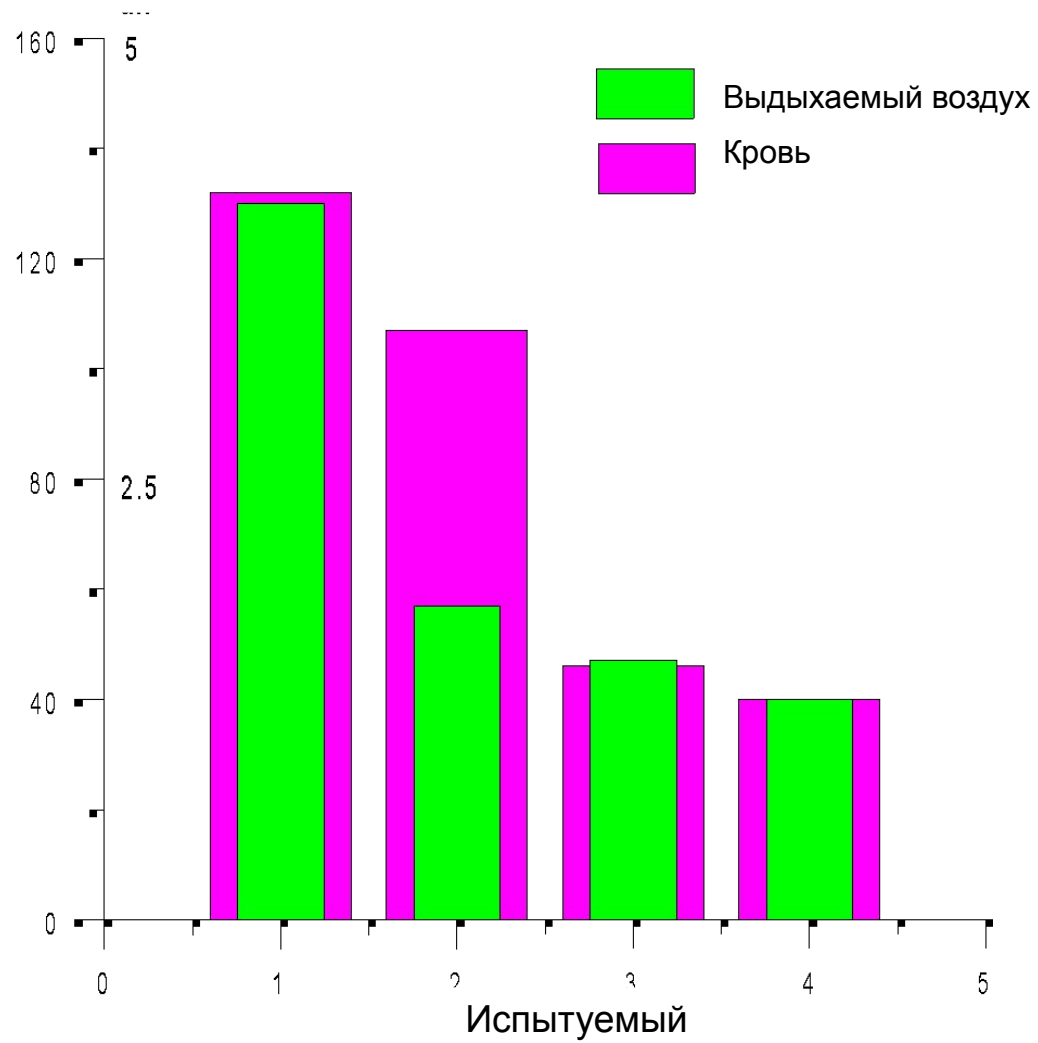


Концентрация свинца

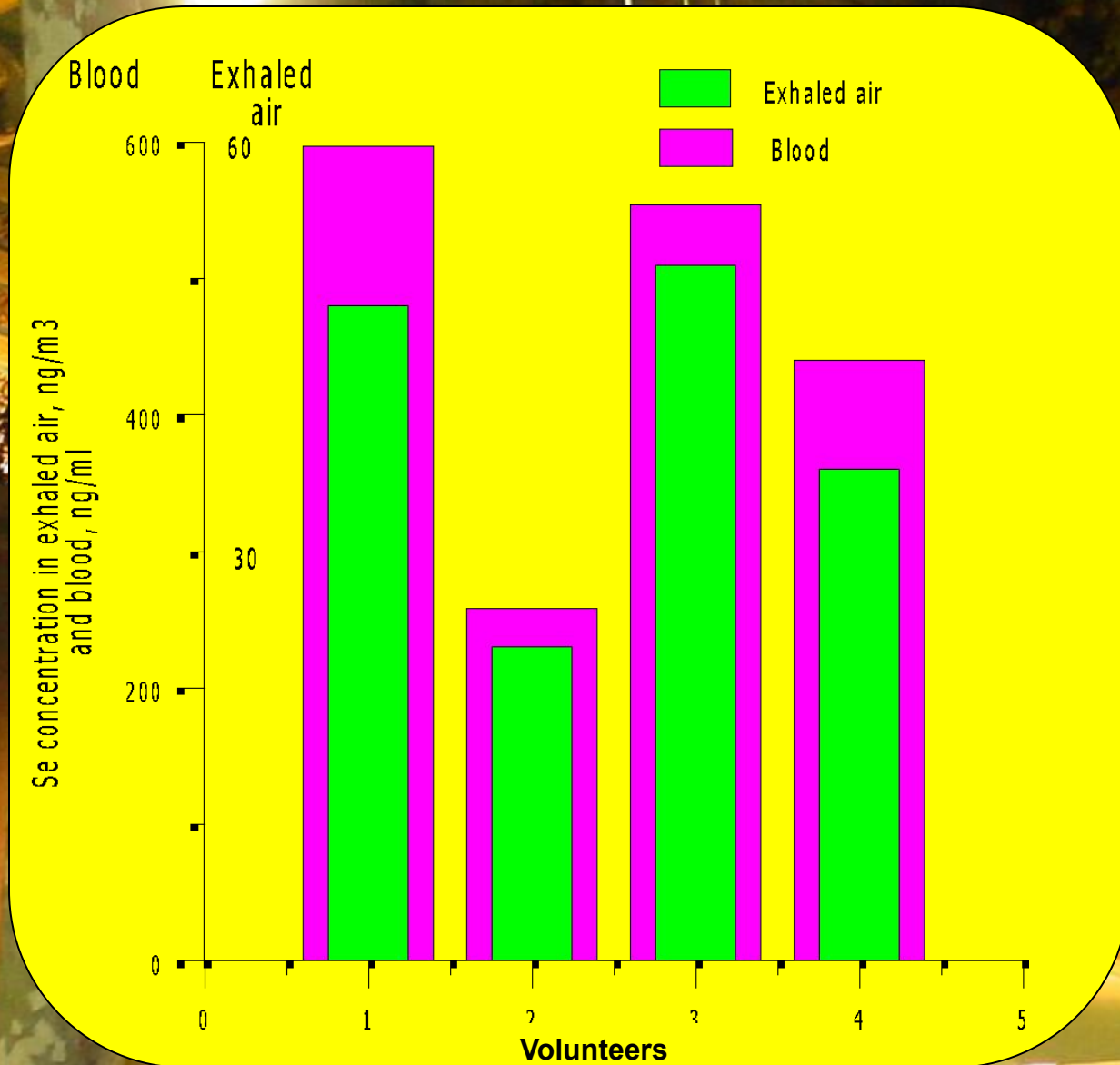
В крови В выдохе

нг/мл

нг/м³



Se concentration in exhaled air and blood for 4 volunteers



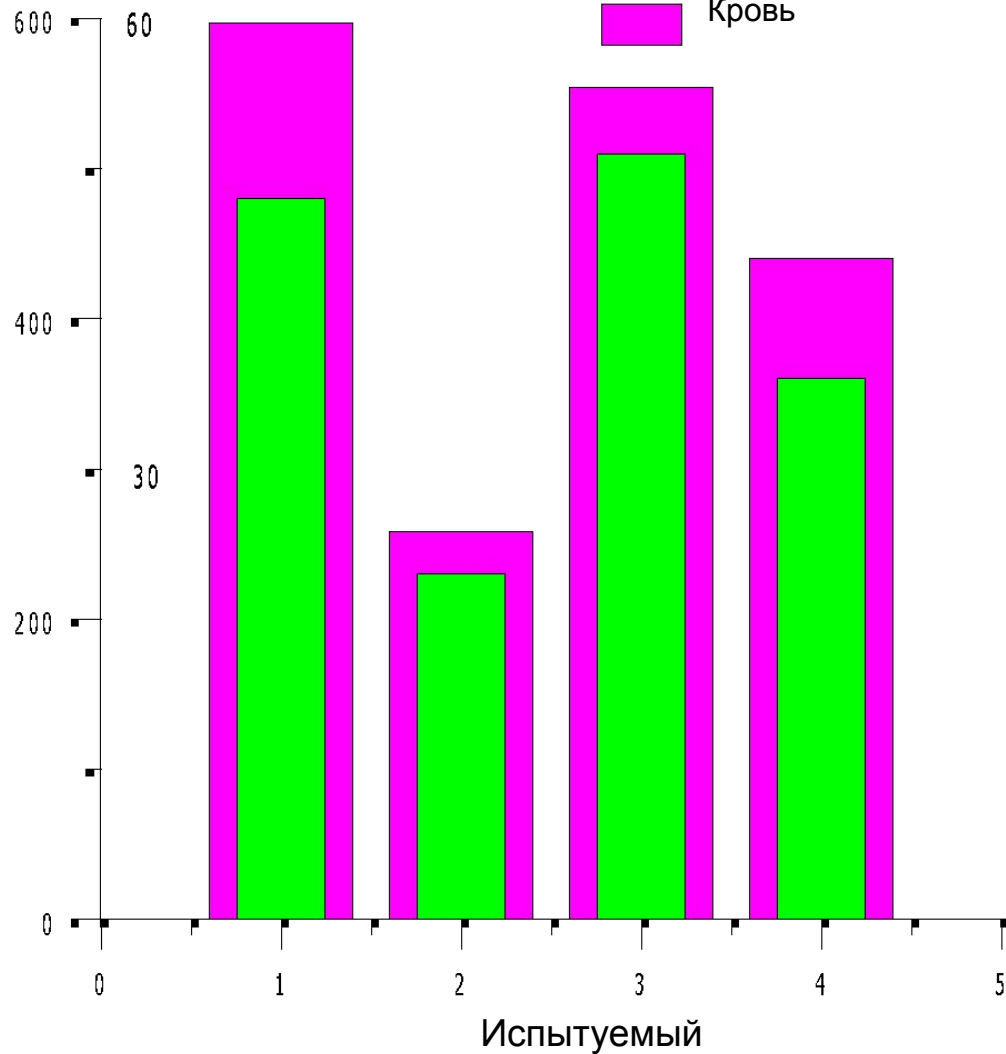
Концентрация селена

В крови В выдохе

нг/мл

нг/м³

Выдыхаемый воздух
Кровь



The elements transportation from lungs to atomizer surface

- ◆ Selenium and lead volatile compounds, first of all $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ and $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ are vaporized out of lungs.
- ◆ Cadmium hasn't volatile compounds therefore it does not evaporates from lungs. Presence of cadmium at an exhalation apparently is connected to contamination of a lungs surface by cadmium from air.
- ◆ Compounds are absorbed into water aerosols.
- ◆ The aerosols are precipitated on the furnace surface.

Conclusions

- ◆ A novel analytical system based on Zeeman spectrometer MGA-915 and electrostatic precipitation system incorporated in the analyzer allows to perform automatic determination of element concentrations in air exhaled by patients and healthy for medical and biochemical purposes.
- ◆ Concentrations of selenium and lead in exhaled air and blood of examinees correlate among themselves.
- ◆ Appropriate correlation for Cd is absent.

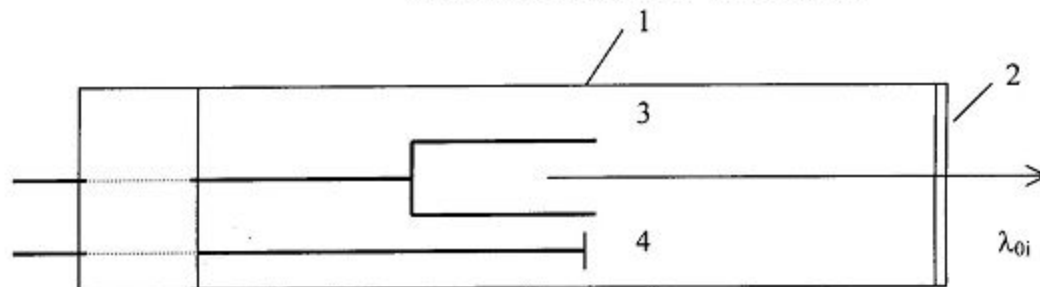


Источники света

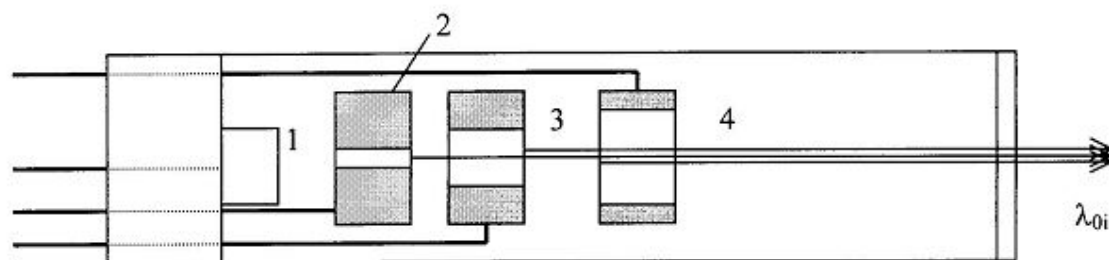
для
АЭСА
ААСА
АФСА

Источники излучения

Лампа с полым катодом



Двухразрядная лампа



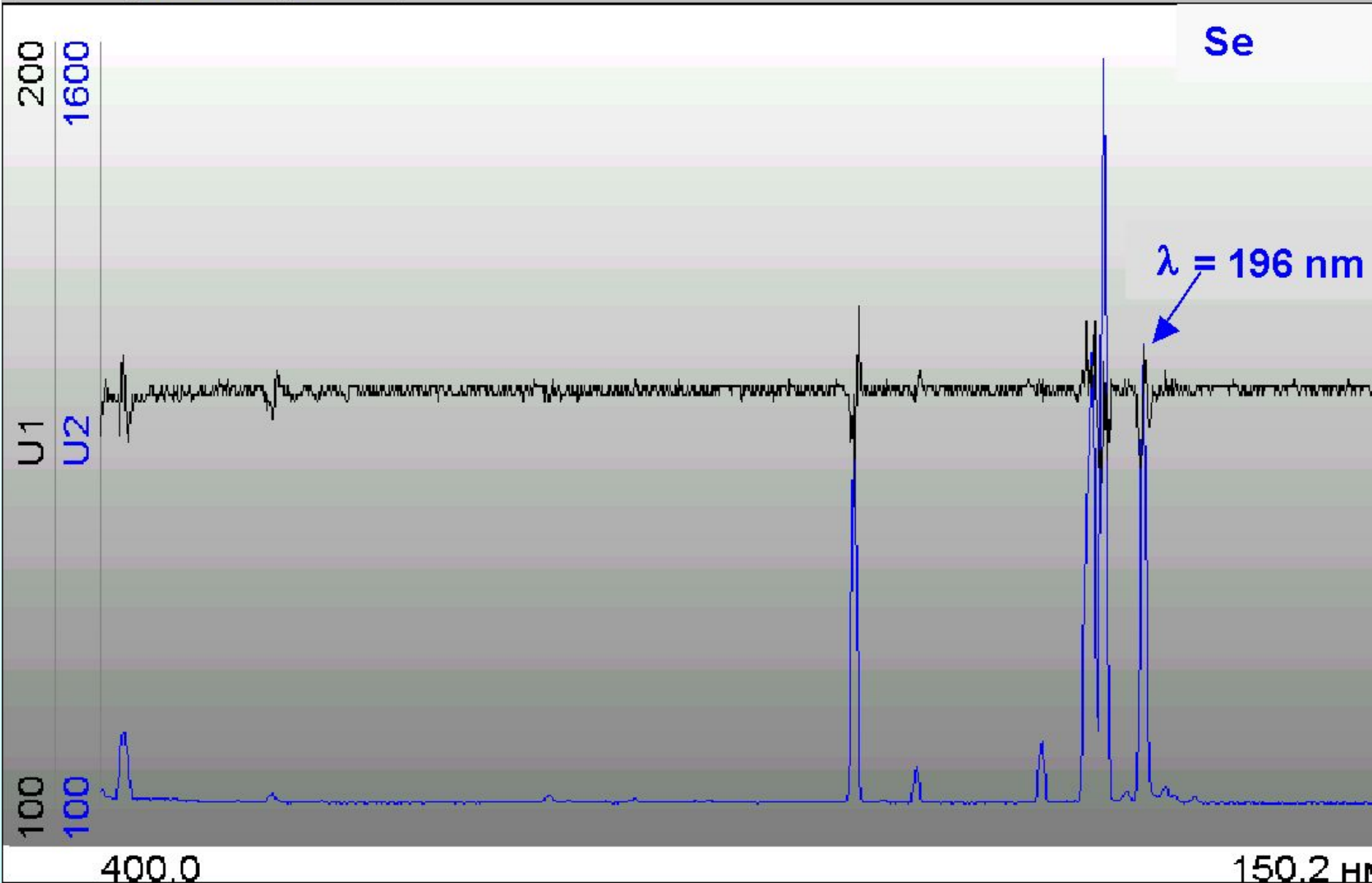
1 – анод, (2-4) – катоды.

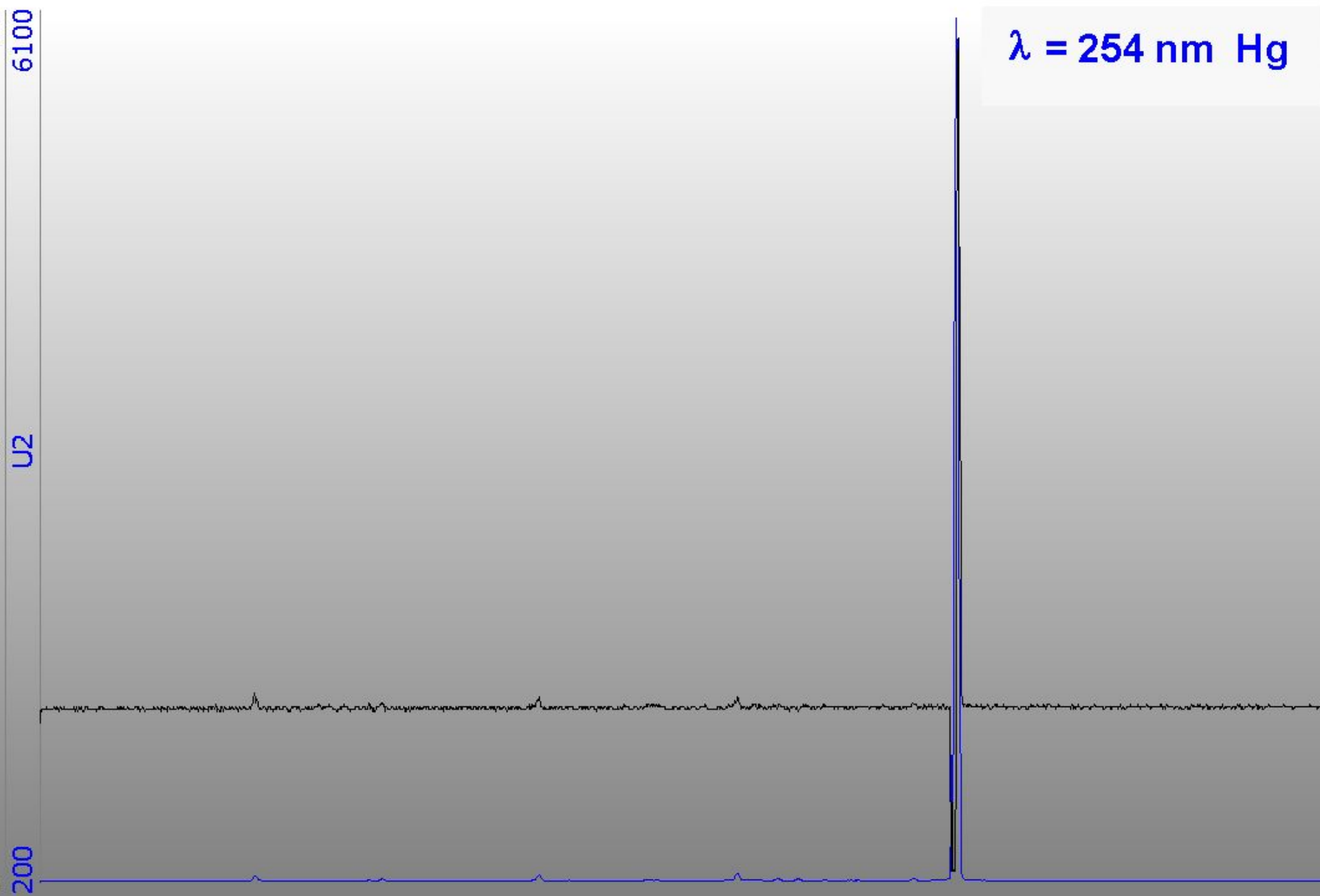
Безэлектродная ВЧ лампа



Элементы: Sn, Cd, Hg, Zn, Pb, As, Sb, Bi, Tl, Hg-Cd, Hg-Zn, Hg-Cd-
Zn, Se-Te.







Сравнение пределов обнаружения для ICP MS, ICP OES, пламенной и электротермической ААС

Table 3: Comparison of detection limits in µg/L at 3 sigma

Element	ICP-MS	ICP-OES	Flame AAS	GF-AAS
As	<0.050	<5	<500	<1
Al	<0.010	<0.5	<50	<0.5
Ba	<0.005	<0.05	<50	<1.5
Be	<0.050	<0.05	<5	<0.05
Bi	<0.005	<5	<100	<1
Br *	ND	<100	ND	ND
Cd	<0.010	<0.5	<5	<0.03
Cl *	ND	<200	ND	ND
Ce	<0.005	<5	<200000	ND
Co	<0.005	<1	<10	<0.5
Cr	<0.005	<1	<10	<0.15
Cu	<0.010	<1	<5	<0.5
Gd	<0.005	<5	<4000	ND
Ho	<0.005	<1	<80	ND
I	ND	<10	ND	ND
In	<0.010	<20	<80	<0.5
La	<0.005	<0.05	<4000	ND
Li	<0.020	<1	<5	<0.5
Mn	<0.005	<0.1	<5	<0.06
Ni	<0.005	<1	<20	<0.5
Pb	<0.005	<5	<20	<0.5
Se	<0.10	<5	<1000	<1.0
Tl	<0.010	<5	<40	<1.5
U	<0.010	<20	<100000	ND
Y	<0.005	<0.5	<500	ND
Zn	<0.02	<0.5	<2	<0.01

* Only possible with far UV capable spectrometers (<155nm)

ICP-MS, ICP-OES, Flame AAS: Detection limits defined with 3 standard deviations

GF-AAS: Sensitivity (0.0044 absorbance) measured with 20 µL

ND = not determined



The end

Василий Кандинский. Композиция N 7