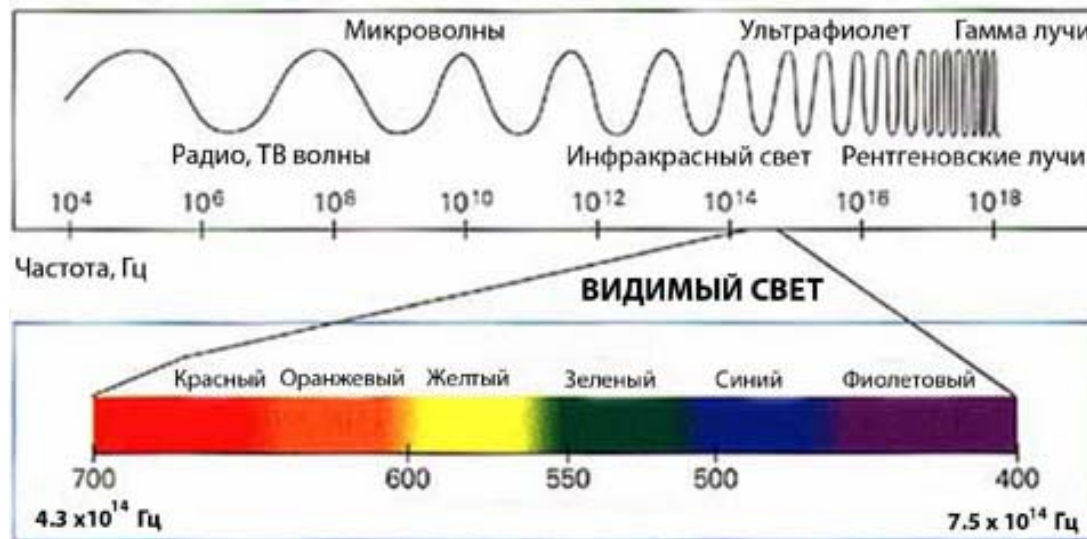


Атомная спектроскопия

Основные методы, используемые в анализе пищевых продуктов и фармацевтических препаратов

- Фотометрия пламени
- Атомно-абсорбционная спектроскопия

- **АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ** включает в себя изучение спектра электромагнитного излучения атомов.
- *Электромагнитное излучение имеет одновременно как волновые, так и корпускулярные свойства.*



Общий спектр электромагнитного излучения .

- В результате взаимодействия вещества с электромагнитным излучением происходит испускание (*эмиссия*) или поглощение (абсорбция) света.

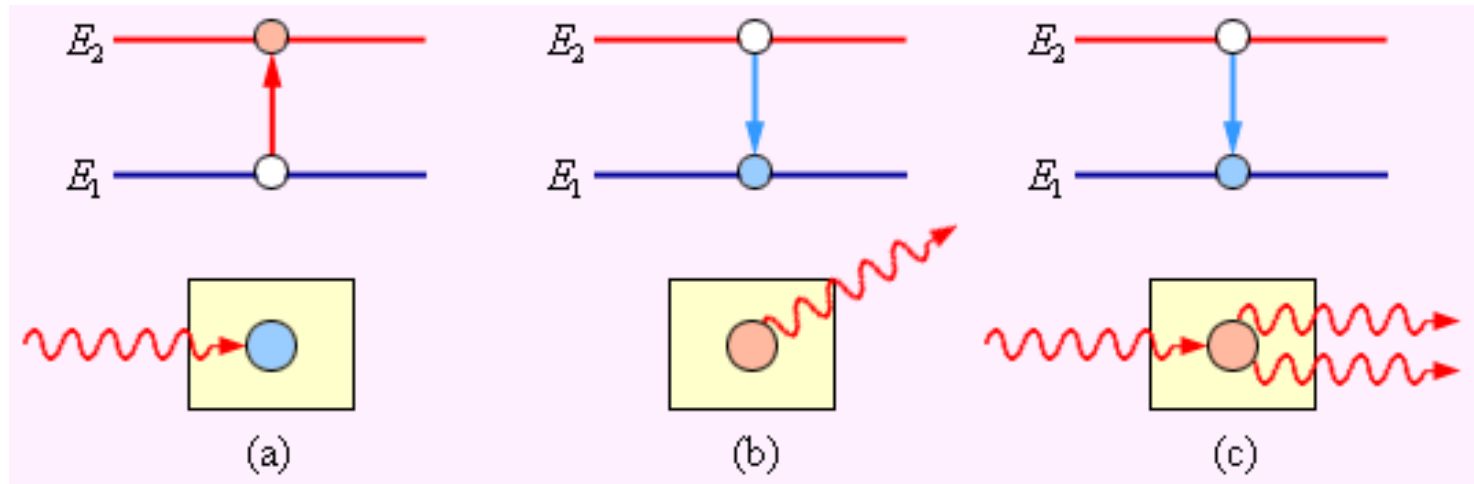


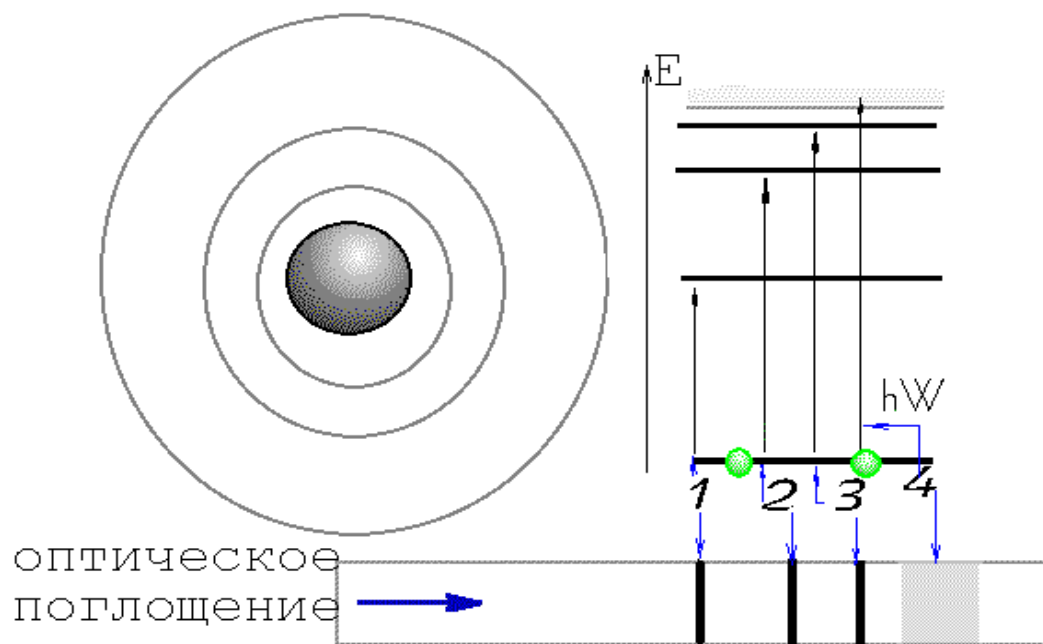
Рис. 2 Схема возможных механизмов переходов между двумя энергетическими состояниями атома с (a) поглощением, (b) спонтанным испусканием и (c) индуцированным испусканием фотона.

Возникновение спектра и строение атома

- *Уровень энергии* – состояние атома с определенной внутренней энергией.
- Любая спектральная линия (*т.е. фотоны с одинаковой энергией*) появляется при переходе атомов из одного энергетического состояния в другое.
- *Химические свойства* и *оптический спектр атома* определяется набором его энергетических уровней (*термов*), зависит от строения **внешних** незаполненных электронных оболочек, т.к. энергия источников излучения **недостаточна** для возбуждения **внутренних** электронов.

Второй постулат Бора (правило частот): при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией E_n в другое стационарное состояние с энергией E_m *излучается или поглощается квант*, энергия которого равна разности энергий стационарных состояний:

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m,$$



Диаграмма, иллюстрирующая энергетический спектр электронов в атоме (модель Бора) и ожидаемый спектр поглощения.

Как наблюдаются спектры

Спектр получается при разложении света по длинам волн при преломлении на границе двух различных сред. Это явление называется *дисперсией света*, и это свойство не самого света, а среды, через которую проходит свет (например, стеклянная призма или дифракционная решетка).

Схема хода лучей в спектрографе призмном и дифракционном показана на рис. 4:

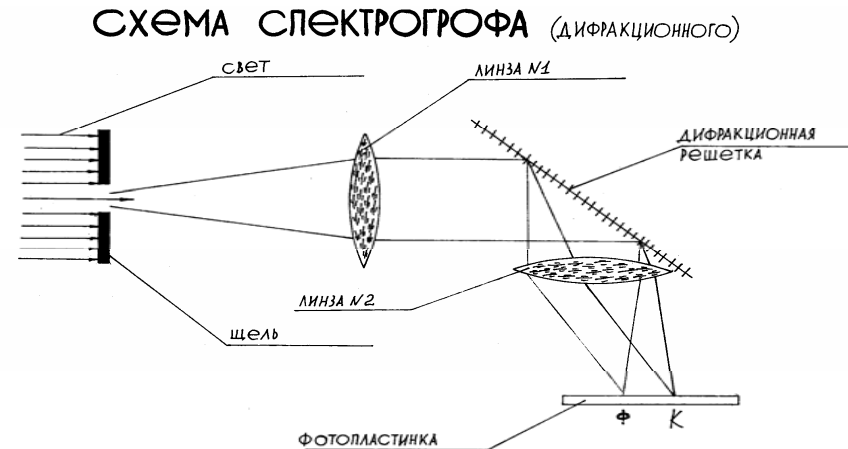
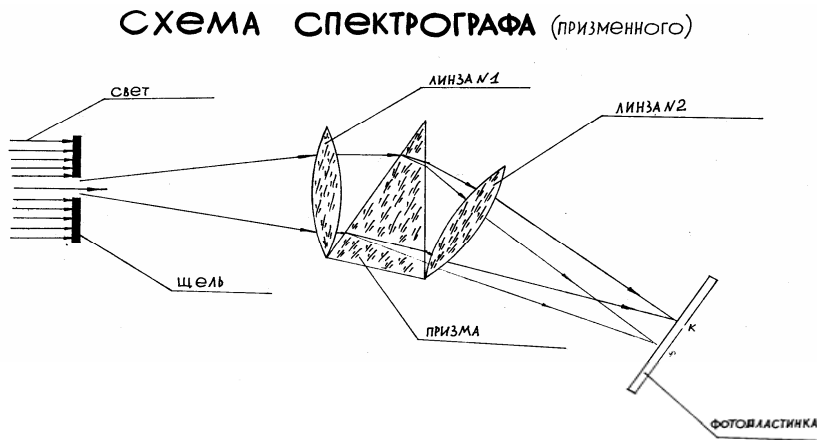


Рис. 4 Принципиальные схемы спектральных приборов

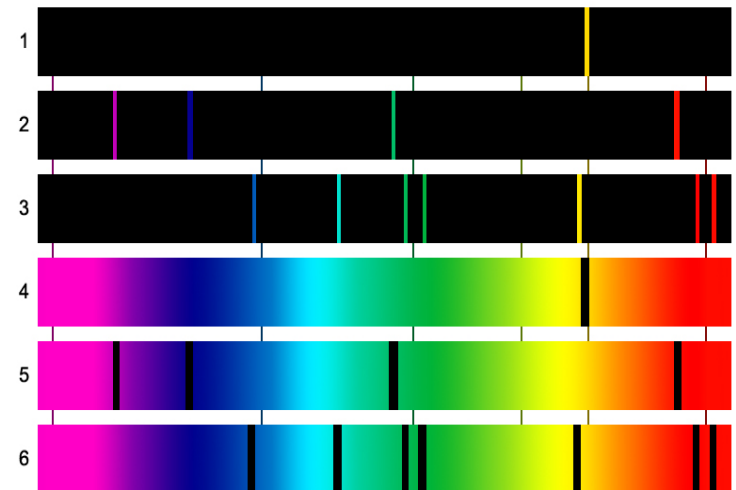
Виды спектров

Спектры испускания

Спектр **линейчатый** обусловлен процессами возбуждения электронов свободных атомов и одноатомных ионов, является **характеристичным спектром данного элемента**. У двух различных элементов не бывает одной и той же последовательности длин волн. Спектральные линии появляются на выходе спектрального прибора на месте той длины волны, которая излучается из источника.

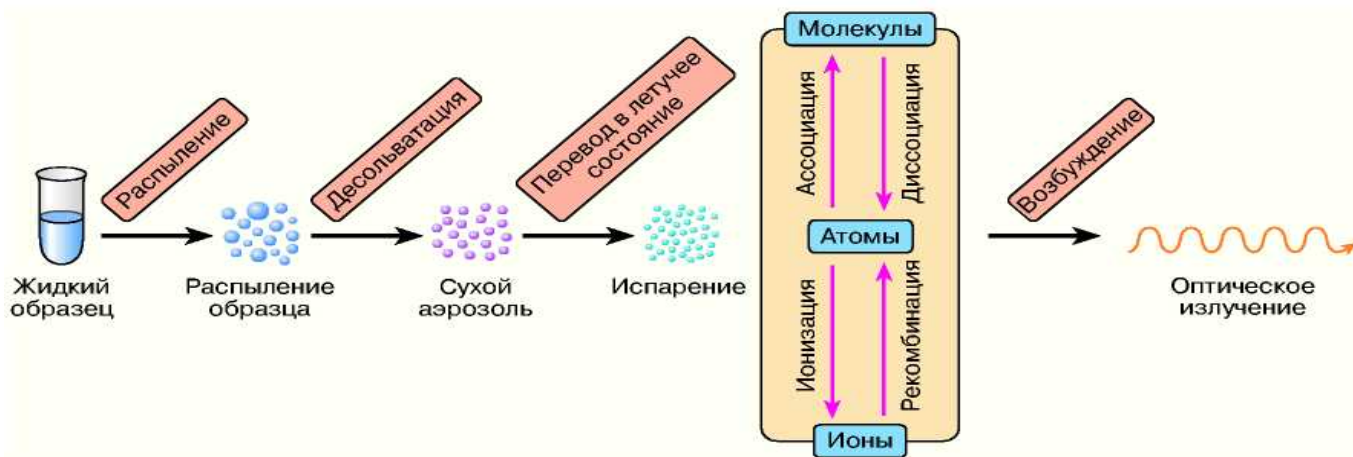
Спектры поглощения

Спектр **поглощения** отличается от спектра **испускания** тем, что излучение проходит через поглощающую среду. Это темные линии на фоне непрерывного или линейчатого спектра, характеризуют химический состав поглощающего вещества, т.к. **она поглощает те длины волн, которые может излучить.**

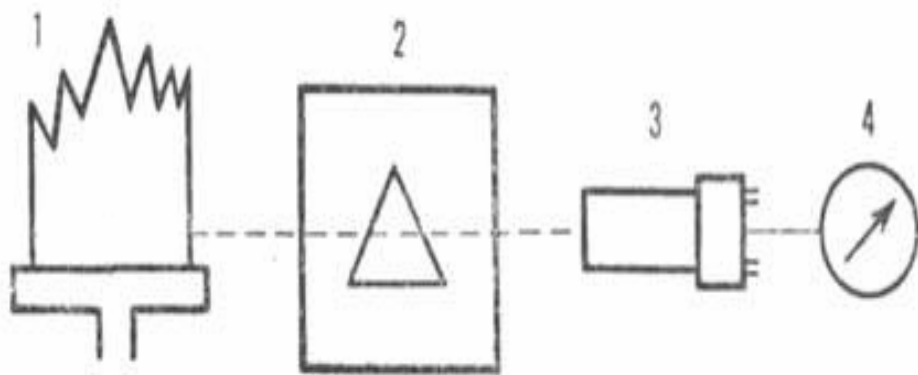


Спектры испускания: 1 - натрия; 2 - водорода; 3 - гелия.
Спектры поглощения: 4 - натрия; 5 - водорода; 6 - гелия.

**ЭМИССИОННАЯ ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ (пламенная фотометрия) -
метод качественного и количественного элементного анализа по атомным
спектрам испускания.**



Превращения жидкого образца при вводе пробы в спектральный прибор.



Принципиальная схема пламенного фотометра:
1 – пламя; 2 – селектор (светофильтр);
3 – детектор (ФЭУ);
4 – регистрирующий или показывающий прибор.

• **Источник возбуждения спектра** - пламя смеси летучих углеводородов с газом-окислителем.

• От температуры пламени зависит пригодность его для возбуждения спектров тех или иных элементов, т.е. для их определения.

• **Пламена, используемые в анализе:**

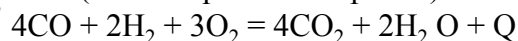
Горючая смесь

Т пл. в °C

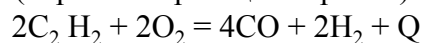
метан-воздух	1800
пропан-воздух	1930
водород-воздух	2100
ацетилен-воздух	2200-2400
ацетилен-кислород	3100
циан-кислород	4600

• Ввод пробы в пламя – в виде **аэрозоля**, полученного с помощью пневматического распылителя.

Внешний конус пламени
(зона вторичного горения)



Внутренний конус пламени
(первичная реакция горения)



Промежуточная зона
Т - max и const

«Зажигающее
кольцо»

2-3 V_{р.пл.} = V_{г.см.}

скорость распространения пламени –

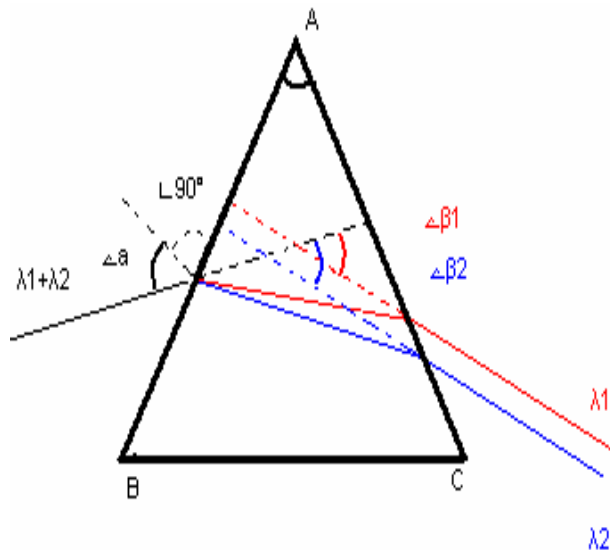
воздух-пропан - 55-82см/сек;

воздух-ацетилен - 266 см/сек,

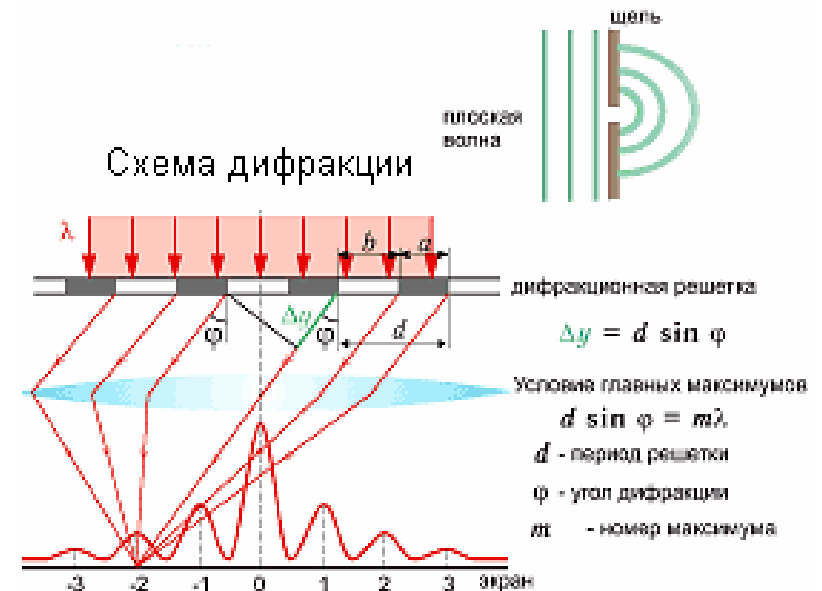
кислород-ацетилен - 2480 см/сек.

МОНОХРОМАТИЗАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ. ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ УСТРОЙСТВА

• Призма (стекло, кварц)



Дифракционная решетка (монохроматор)



➤ Фотоэлектрическая регистрация

Фотоэлектронный умножитель (**ФЭУ**) - приемник излучения, преобразующий **световой сигнал в электрический**.

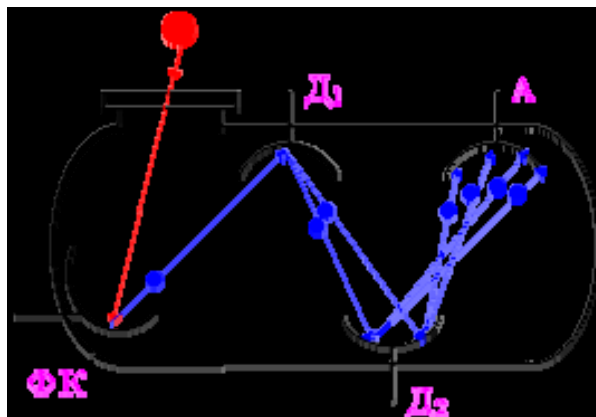
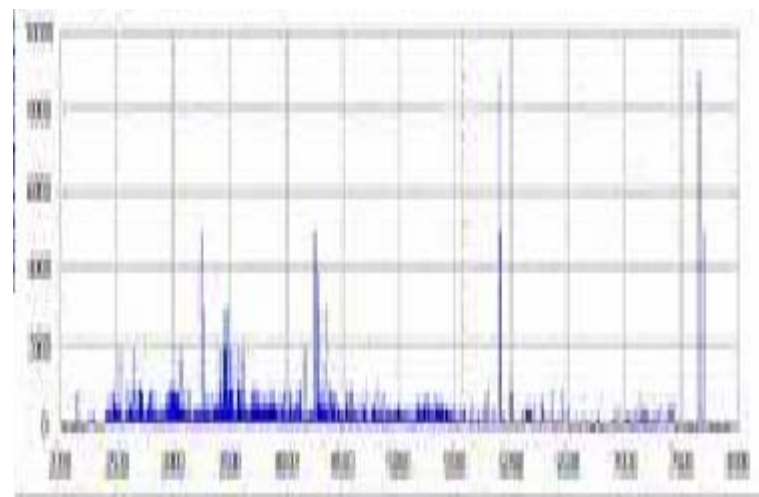


Схема фотоэлектронного умножителя:

ФК – фотокатод, **А** – анод,
Д₁ и **Д₂** – промежуточные диноды.

$$I_{\text{ФЭУ}} \sim k \cdot I_{\text{изл}}$$

Число **динодов** - **10-15**
Общий коэффициент
усиления $10^5 - 10^7$



Эмиссионный спектр

Результат сканирования излучения
по длинам волн
Высота пика $\sim I_{\text{изл.}} = f(C)$

➤ Для **количественного анализа** используют зависимость интенсивности излучаемого света I_{mn} от условий возбуждения спектра:

$$I_{mn} = A_{mn} \cdot N_0 \cdot h\nu \cdot \frac{G_m}{G_n} \cdot e^{-E_m/kT}$$

Где N_0 – общее число атомов в составе атомного пара;
 G_m и G_n – статистические веса атомов с энергией E_m и E_n ;
 E_m – энергия атомов в возбужденном состоянии;
 E_n – энергия атомов в основном состоянии;
 k – постоянная Больцмана;
 T – абсолютная температура газа (атомного пара) в градусах Кельвина;
 A_{mn} – коэффициент вероятности данного электронного перехода;
 $h\nu$ – величина кванта излучаемого света.

При соблюдении постоянства условий анализа :

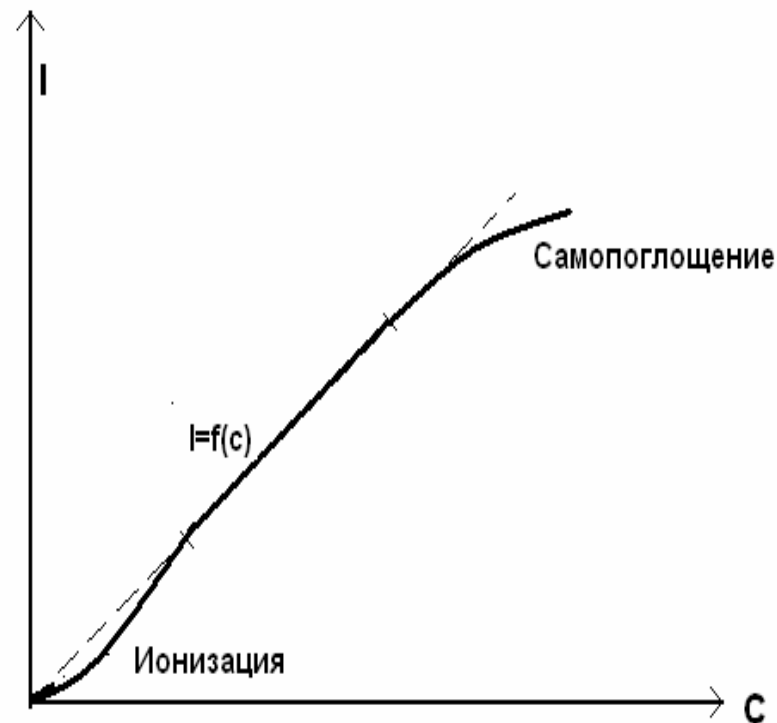
$I = f(C)$ (градуировочный график или математическое уравнение).

Назначение метода:

- прямое **определение** металлов – щелочных (от 2,1 эВ у Na до 1,38 эВ у Cs) , щелочно-земельных (2,93 эВ – Ca, 4,34 эВ - Mg) , а также ТМ с **Евозб ≤ 5 эВ** (Ga, In, Tl, Pb, Mn);
- косвенное **определение** неметаллов - B, S и P.

Пределы обнаружения:

щелочных металлов - 0,1-0,001мкг/мл,
остальных - 0,1-5 мкг/мл.



Помехи метода

1) **СПЕКТРАЛЬНАЯ ПОМЕХА** :«спектральное наложение близко расположенных линий».

Эффект: $\uparrow I$

Пример: молекулярная полоса CaOH 605-625 нм - аналитическая линия Ba 553,6 нм, линия Sr 460,7 нм - линия Li при 460,3 и 413 нм.

Мера селективности (Полуэктов) :фактор специфичности – $F = C_M / C_X$ (условие – $I_X = I_M$).
Для фотометров с интерференционными светофильтрами

Определяемый элемент	Фактор специфичности в присутствии			
	натрия	калия	кальция	лития
Натрий	-	200-7800	15-600	1900-3000
Калий	500	-	17000	17000

2) **ФОНОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ПЛАМЕНИ**. Эффект: $\uparrow I$

3) **ИОНИЗАЦИОННЫЕ ПОМЕХИ**: ионизация атомов в пламени

Эффект: $\downarrow I$ или $\uparrow I$ с увеличением температуры.



4) АНИОННЫЙ ЭФФЕКТ - влияние определенных анионов кислот в виде солей или самих кислот. Эффект: ↓I - зависит как от вида кислоты или ее соли, так и от концентрации, также от температуры пламени.

Щелочные металлы $\text{HNO}_3 \triangleleft \text{H}_2\text{SO}_4 \triangleleft \text{HCl} (0,1M) \triangleleft \text{H}_3\text{PO}_4 (0,01M)$

Щелочно-земельные металлы $\text{HNO}_3 \triangleleft \text{HCl} \triangleleft \text{H}_2\text{SO}_4 \triangleleft \text{H}_3\text{PO}_4$

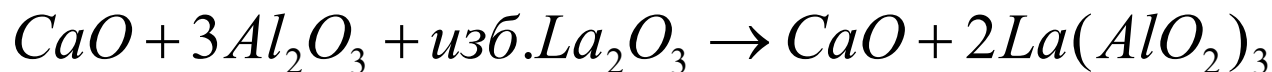
Комбинированный эффект
оказывает HCl

Суть - препятствие испарению металла и вместе с тем реагирование в пламени, при чем влияние на испарение металла превалирует (анализ морских вод и рассолов).

5) КАТИОННЫЙ ЭФФЕКТ - образование труднолетучих оксидов в пламени.

$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_2\text{O}_4$ Аналогичный эффект: Ti, Zr, Hf, V, Mo и U.

Эффект: ↓I . Освобождающие добавки: ЭДТА, соли La.



6) МАТРИЧНЫЕ и АППАРАТУРНЫЕ ПОМЕХИ

Методика выполнения измерений (МВИ) в методе фотометрии пламени

- Подготовка анализируемой пробы и стандартных растворов.

1. Растворение проб:

водорастворимые образцы – деионизированная вода;

нефтепродукты - циклогексанон + бутанол + метанол;

металлы и сплавы – кислоты конц. или разб.: азотная или/и соляная;

твердые пищевые продукты, растительное сырье и корма, агрохимические и геохимические материалы – смеси конц. кислот.или *сухая минерализация*.

2. Разбавление проб и стандартных растворов (для уменьшения вязкости, уравнивания концентраций):

клинические пробы - деионизированная вода или водный р-р глицерина;

жидкие пищевые продукты - деионизированная вода или раствор HCL (1:9),

жиры и масла - МИБК, дихлорэтан, циклогексан;

нефтепродукты - МИБК или керосин.

- Выбор оптимальных условий анализа и введение раствора в пламя

1. Выбор спектральных линий анализируемых элементов и настройка спектрометра на эти линии; оптимизация параметров горения пламени;

- Измерение интенсивности спектральной линии определяемого элемента
- Обработка результатов (определение концентрации, расчет погрешности)

Методы определения концентрации вещества в растворе:

- градуировочного графика - $I = f(c)$; $y = a + bx$
- сравнения со стандартом

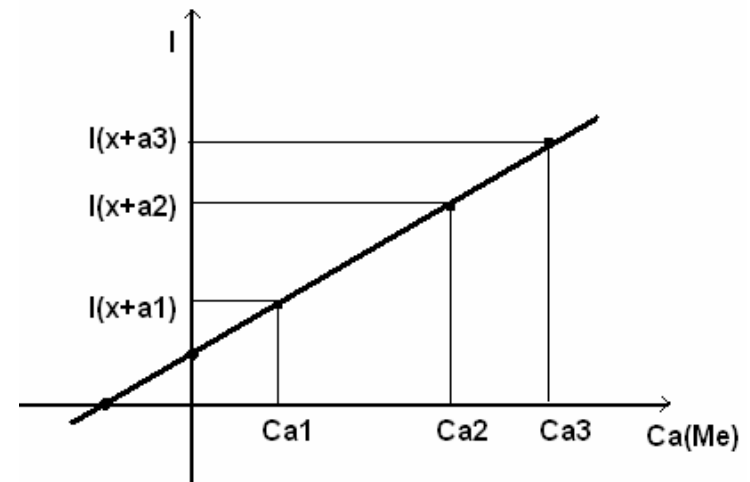
$$C_x = C \cdot \frac{I_x}{I_{cm}}$$

- ограничивающих растворов
$$C_x = C_{cm1} + \frac{(C_{cm2} - C_{cm1}) \cdot (I_x - I_{cm1})}{I_{cm2} - I_{cm1}}$$

- добавок

$$I_x = K \cdot C_x \quad I_{x+a} = K(C_a + C_x)$$

$$C_x = C_a \cdot I_x / (I_{x+a} - I_x)$$



Аппаратура метода фотометрии пламени

Пламенный фотометр ПФА-378



НАЗНАЧЕНИЕ:
определение
концентрации щелочных
металлов (*K, Na, Li*) и
кальция (*Ca*) в растворах,
питьевых, минеральных,
сточных, водах, винах,
напитках, биологических
жидкостях, фарм-
препаратах, почвах,
минералах.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ААС) –

метод *количественного* элементного анализа по **атомным спектрам поглощения**.

Принцип метода: через **слой атомных паров** пробы, получаемых с помощью атомизатора, пропускают **просвечивающее излучение** в диапазоне 190-850 нм. В результате **поглощения квантов** света (**фотонное поглощение**) атомы переходят в **возбужденные** энергетические состояния. Этим переходам в атомных спектрах соответствуют **резонансные линии**, характерные для данного элемента.

Мера концентрации элемента: оптическая плотность или **атомное поглощение**:

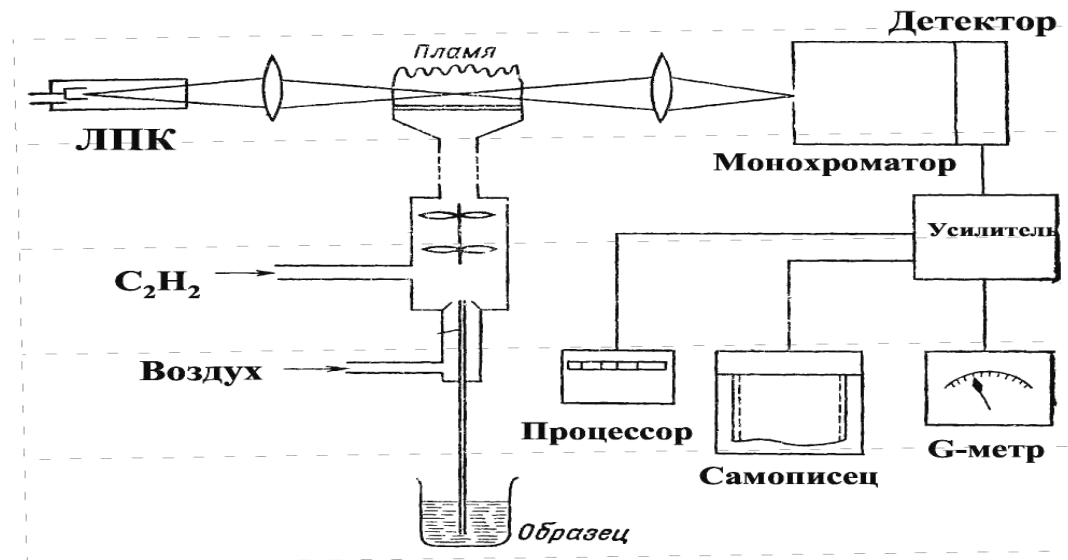
$$A = \lg(I_0/I) = KLC \text{ (закон Бугера-Ламберта-Бера)}$$

где I_0 и I – интенсивности излучения от источника соответственно до и после прохождения через поглощающий слой атомного пара;

K – коэффициент пропорциональности (коэф-нт вероятности эл. перехода);

L – толщина поглощающего слоя атомного пара;

C – концентрация определяемого элемента

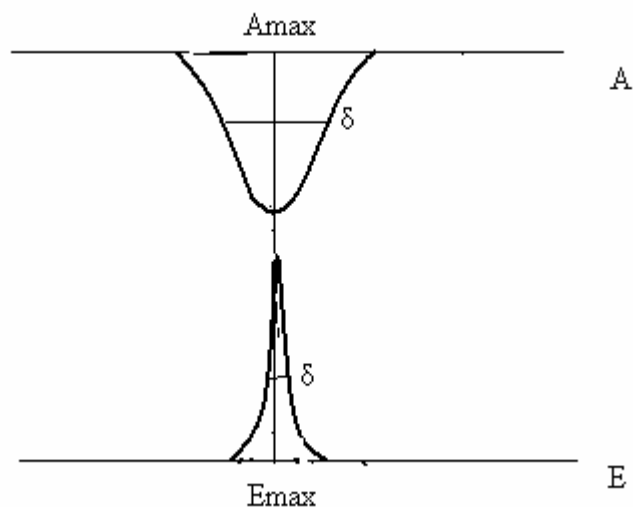


ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА

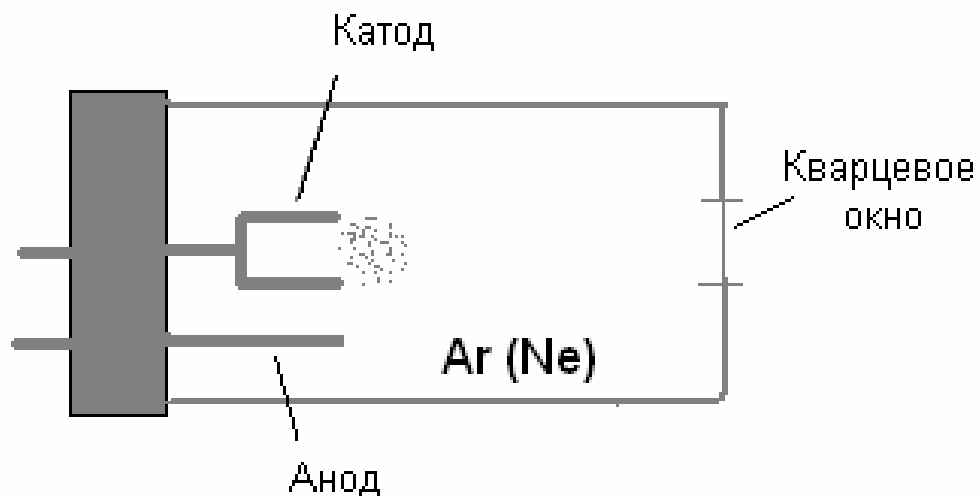
Источники просвечивающего (линейчатого, специфического) излучения:

- 1) одно- или многоэлементные лампы с полым катодом (ЛПК).
- 2) для определения некоторых легколетучих элементов (Hg, As, Sb, Se, Te и др.) высокочастотные безэлектродные лампы.
- 3) Перестраиваемые лазеры.

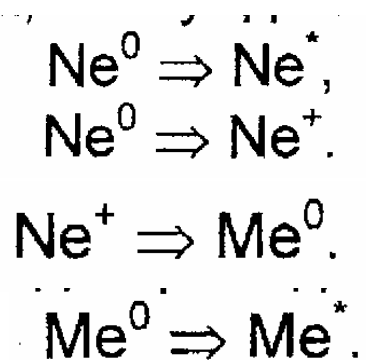
Условия эффективности атомного поглощения
в газоразрядных лампах низкого давления (ЛПК)



Выполняемое условие	Полуширина спектральной линии (δ), нм	
	ЛПК	Ат
1. Уолш $\lambda_E = \lambda_A$	228,8 (Cd)	228,8 (Cd)
2. Уолш $\delta_A = 2-3 \delta_E$	< 0,005	< 0,01
3. Допплеровское уширение	10^{-3} (500°C)	10^{-2} (2000 - 3000°C)
4. Лоренцовское уширение	10^{-4} (1-3 мм рт.ст.)	10^{-2} (760 мм рт.ст.)

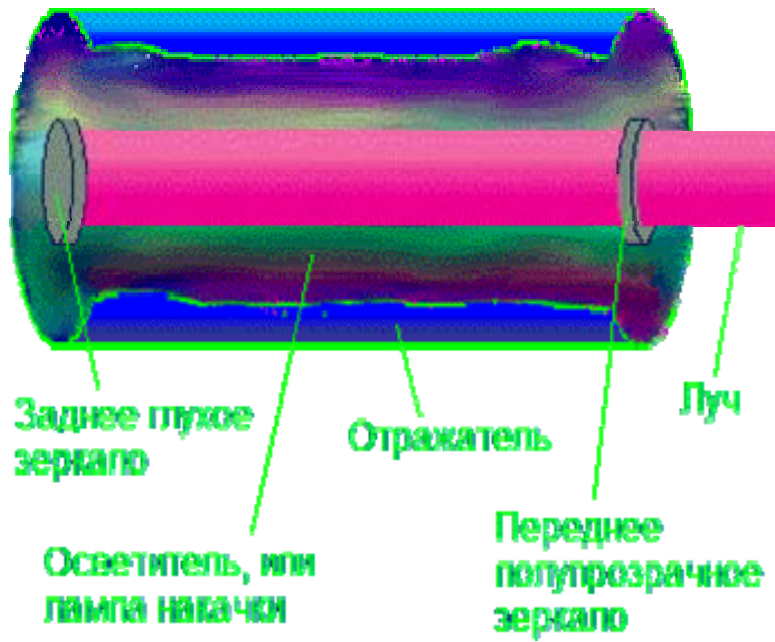


Лампа с полым катодом



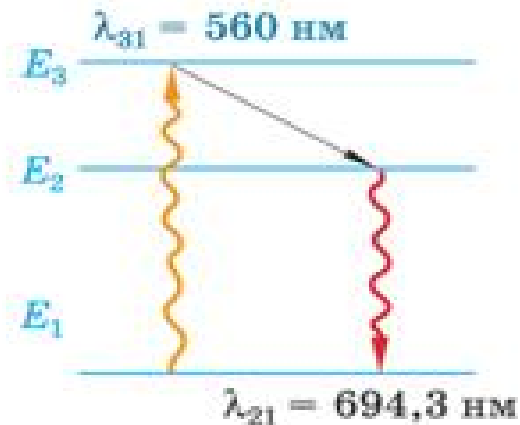
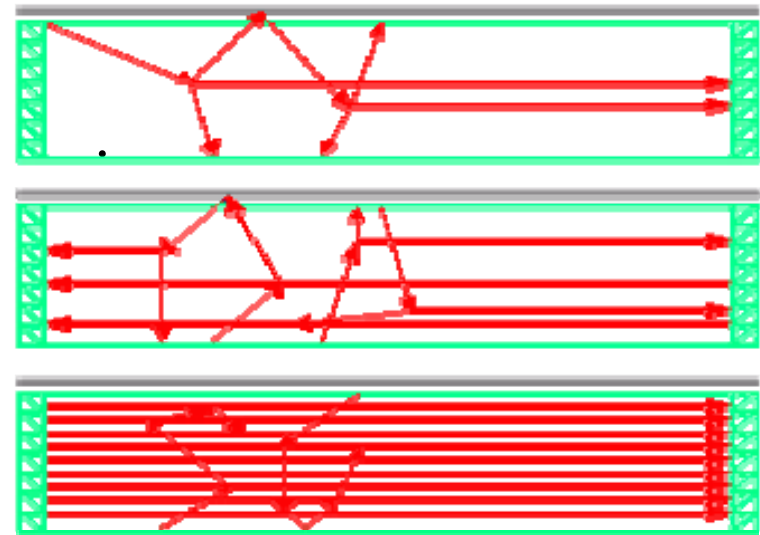
- **Лазер (оптический квантовый генератор)**

Light **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation –
усиление света при помощи вынужденного излучения.

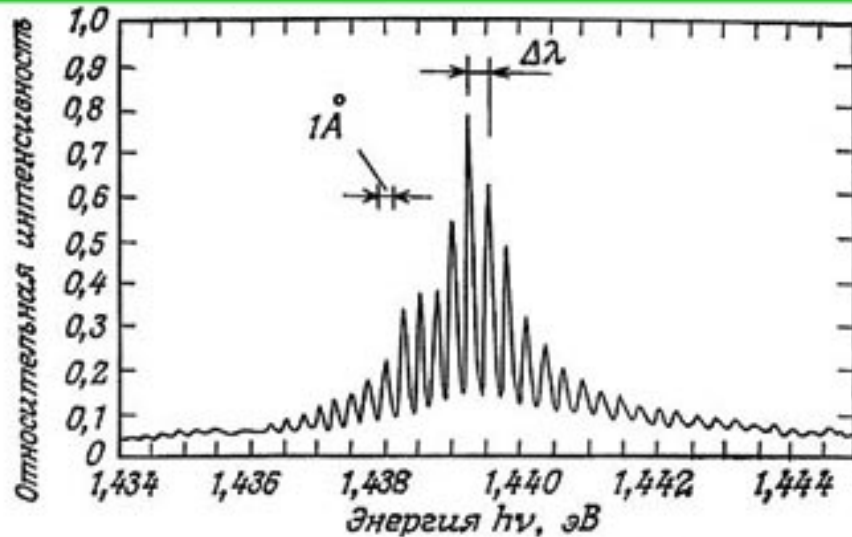


Первый рубиновый лазер (1960 г.)

Обязательное охлаждение (вода, воздух, жидкий азот) и термостойкость излуч. стержня.



Трехуровневая схема лазерной генерации



Оптическое возбуждение
лазерного излучения

Режим свободной генерации
(пиковый, импульсный)

$\tau = 0,0001-0,0005$ сек,
1 импульс - 200 вспышек.

Типы лазеров

1. Импульсные лазеры (твердотельные - рубин, гранат, спец. стекло - Nd, Cd)
2. Лазеры непрерывного действия (газовые и газо-динамические - Ar, He-Ne) и полупроводниковые
3. Перестраиваемые лазеры (жидкостные и газовые).

Активная среда	Цвет излучения	λ излучения (нм)
Рубин ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,05\% \text{Cr}_2\text{O}_3$)	Красно-фиолетовый	693
Cd-стекло	Синий	440
He - Ne	Красный	633
Ar	Сине-зеленый	488,514 и др.
Полупроводник	Красный	650

Свойства лазера, важные для оптического анализа :

- Монохроматичность

для He-Ne лазера - λ - 633 нм, $d\lambda$ - ширина спектральной линии 0,00002 нм
(контур рабочего перехода)

- Когерентность

100 МГц (в соответствии с $d\nu = c/2L$)

- Самый мощный источник света и энергии

$d\nu$ - ширина спектральной линии 1,5 ГГц (в соответствии с $d\nu = d\lambda \cdot c/\lambda$)

- Образование пучка света с очень малым углом расхождения.

Атомизатор. Назначение: перевод пробы в атомное состояние и формирование поглощающего слоя определенной и воспроизводимой формы.

- **пламя** смеси C_2H_2 - воздух (макс. T 2300 °C)
 C_2H_2 - N_2O (2700 °C)

Образование
соединений



Ионизация

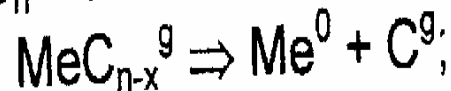
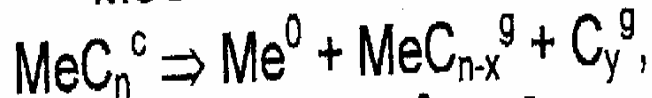
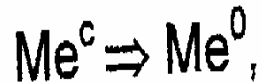


Возбуждение
и излучение

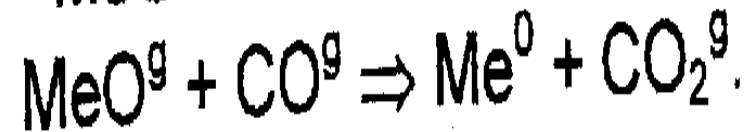
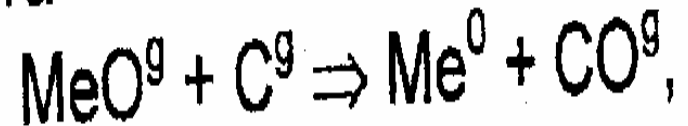


графитовая трубчатая печь

реакции:

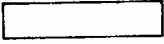


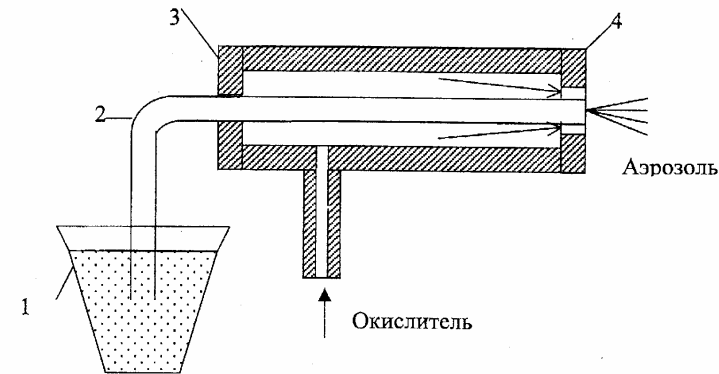
или



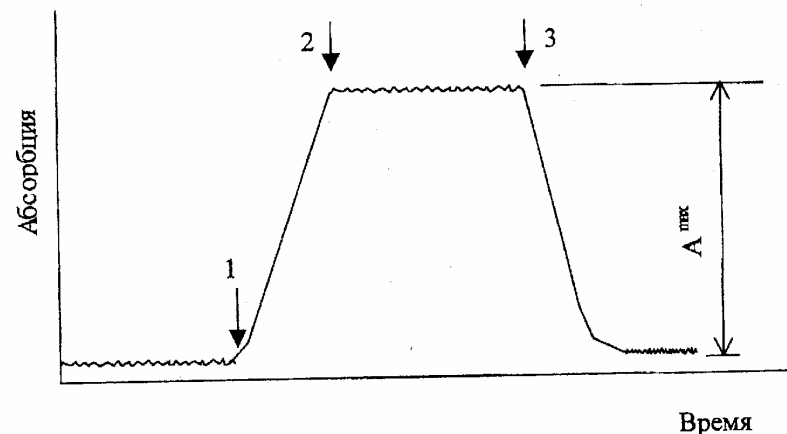
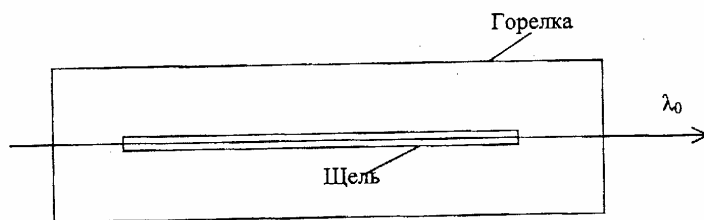
Введение пробы в атолизатор.

- **Пламя.** Растворы распыляют с помощью пневматических или УЗ - распылителей. Лишь 5-15% наиболее мелких капель аэрозоля поступает в пламя, а остальная часть отсеивается в смесительной камере и выводится в сток.

Растворитель	Скорость распыления	Распылитель	Размер капель
Спирт этиловый	→		○○○○○○○○○○
Вода	→		○○○○○○○○
5 % H_2SO_4	→		○○○○○○○



Горелка. 1- или 3х щелевая, материал – титан или полированная нержав. сталь, иногда - внутренняя футеровка тефлоном.



• **Графитовая печь.** Дозирование с помощью микропипетки (ручного или автодозатора) водного раствора пробы (**объемом 5-50 мкл**) на **внутреннюю поверхность** печи и высушивание при 100 °С. Далее пиролиз и атомизация по специальной **ПНП** при быстром (**от 200 до 2000 К·с⁻¹**) нагреве до **2000-3000 К**.

Стадия	Температура, °С	Скорость набора, с	Время выдержки, с
Высушивание	100	5	30
Пиролиз	800	10	10
Атомизация	2000	Максимальная	5 (режим остановки газа)
Очистка	2600	Максимальная	5

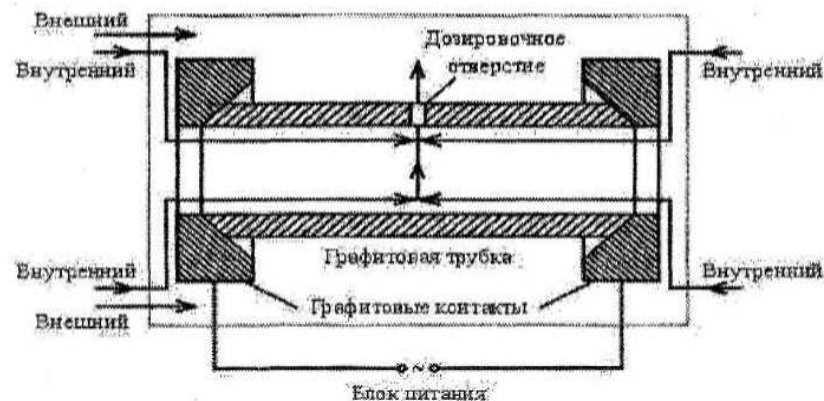
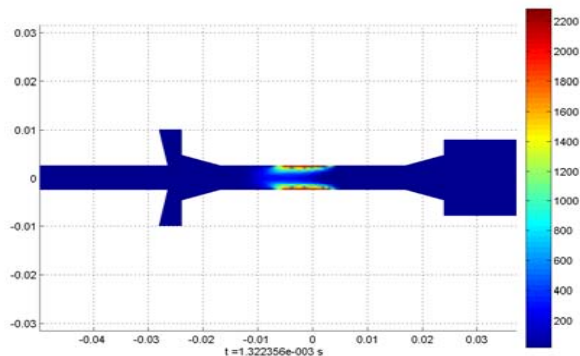
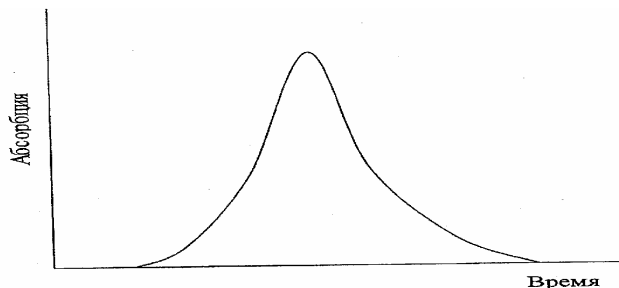


Схема печи Массмана с внешним и внутренним потоками защитного газа

Материал печи - плотные сорта **графита** с газонепроницаемым **пироуглеродным** покрытием, а также из тугоплавких металлов (W, Ta, Mo) или кварца с нихромовым нагревателем. Макс. Т - **3000 °С**.

Защита печи от обгорания на воздухе - полугерметичные или герметичные камеры, через которые продувают инертный газ (**Ar, N₂**), внешнее водяное охлаждение.



- Техника гидрирования.

Растворы проб подвергают в реакционном сосуде обработке восстановителями, чаще всего NaBH_4 . При этом Hg отгоняется в **элементном виде**, As, Sb, Bi и др. в виде **гидридов**, которые вносятся в атомизатор **потокм инертного газа**.

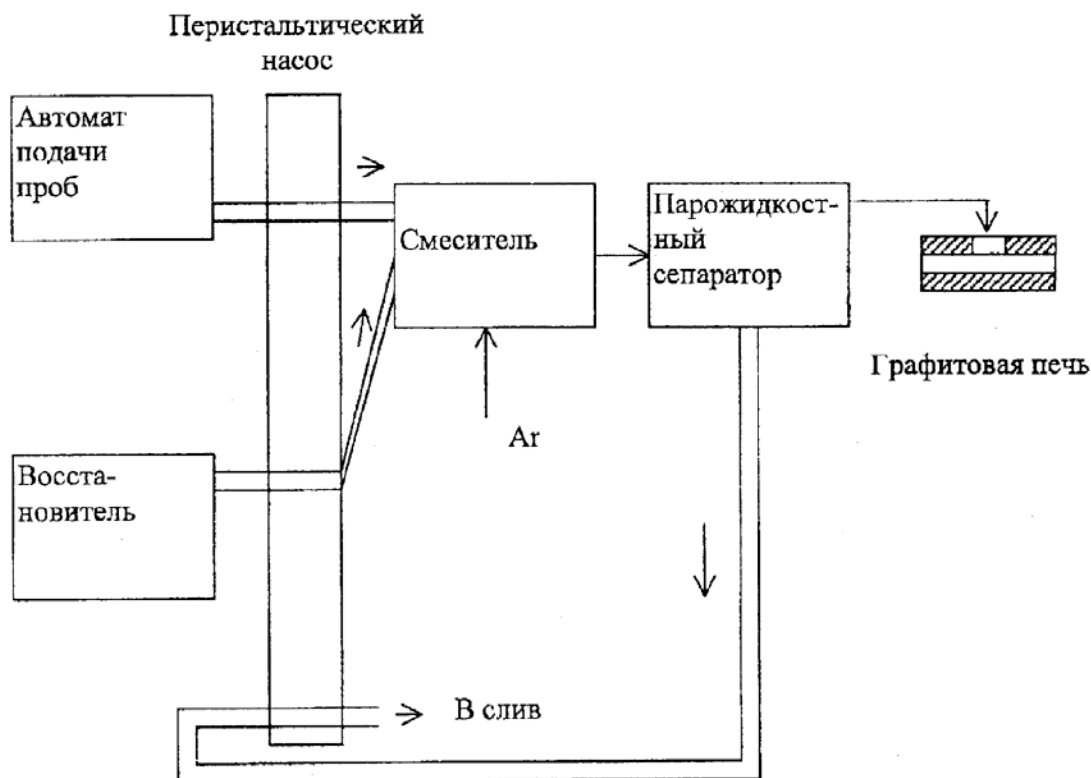
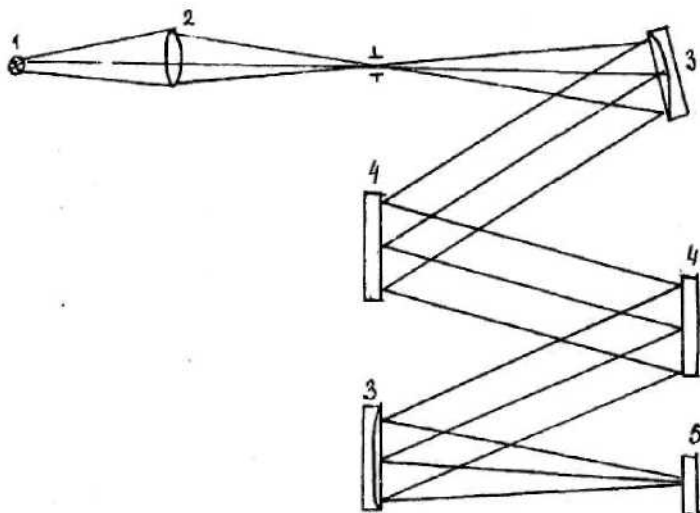
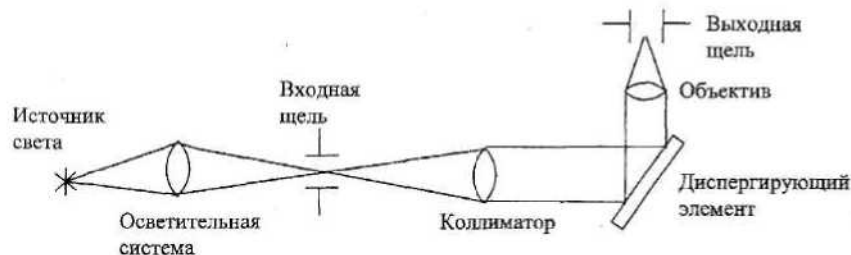


Схема ртутно-гидридной приставки

- Для монохроматизации излучения используют призмы и дифракционные решетки (достигаемое разрешение от 0,04 до 0,4 нм), а также решетки Эшелле (разрешение до 2 нм)



- 1 – источник
- 2 – элементы осветительной системы
- 3 – фокусирующие зеркала
- 4 – дифракционные решетки
- 5 – матричный полупроводниковый детектор (ПЗС)

Схемы монохроматизации излучения: монохроматор (а), эшелле-полихроматор (б)

Основные помехи в ААС:

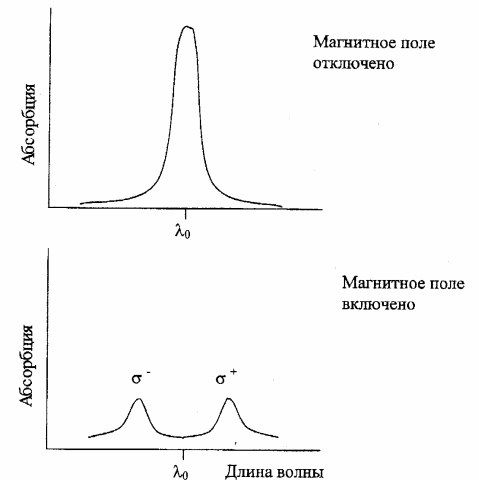
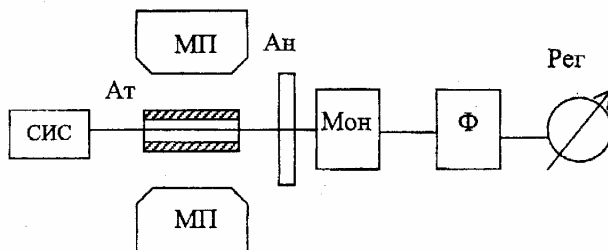
- наложение излучения Ат на излучение источника света (СИС);
- **неселективное (неатомное) поглощение** - спектральные помехи в атомизаторе, вызванные частичным рассеянием и поглощением света твердыми частицами и молекулами посторонних компонентов пробы.

Способы устранения и учета:

- модулирование излучение источника с частотой приемно-регистрирующего устройства (25-50 Гц);
- применение оптической схемы с двумя источниками света (с дискретным и непрерывным спектрами)
- использование эффекта **Зеемана**: **расщепление** и **поляризация спектральных линий в атомизаторе или СИС** в магнитном поле.

Позволяет учесть неселективные спектральные помехи, достигающие значений $A > 2$, при измерении селективных сигналов, которые в сотни раз слабее.

$$A_{\text{пол.}} - A_{\text{н}} = A_{\text{с.}}$$



- **Назначение ААС:**
Определение порядка **70** элементов (главным образом, **металлов**).
- **Преимущества ААС:** простота, высокая селективность и малое влияние состава пробы на результаты анализа (возможность коррекции неселективного поглощения с помощью дейтериевой лампы или обратного эффекта Зеемана). Гибридный метод анализа: сочетание с экстракцией, дистилляцией, ионным обменом, хроматографией позволяет **косвенно** определять некоторые **неметаллы и органические соединения**.
- **Скорость анализа** (в автоматическом режиме работы):
пламенный спектрометр **до 500 проб в час**,
спектрометр с графитовой печью - **до 30 проб**.
- **Чувствительность ААС:**
- **Пределы обнаружения** большинства элементов в растворах при атомизации:
в пламени **1-100 мкг/л**, в графитовой печи **0,001- 1 мкг/л** (**абсолютные пределы обнаружения 0,1-100 пг**)
- **Относительное стандартное отклонение**
(повторяемость и воспроизводимость) в оптимальных условиях измерений
- **0,2-0,5 %** для пламени и **0,5-1,0 %** для печи.
- **Ограничения метода ААС** - необходимость переведения пробы в раствор; невозможность одновременного определения нескольких элементов при использовании линейчатых источников излучения.
Не определяют: газы и неметаллы, резонансные линии которых лежат в вакуумной области спектра (длина волны меньше 190 нм); с применением графитовой печи **Hf, Nb, Ta, W и Zr**, образующие с углеродом **труднолетучие карбиды**.

Аппаратура.

Современные атомно-абсорбционные спектрометры



Принадлежности для атомно-абсорбционных спектрометров



- Автосамплер для пламенного атомизатора



- Лампа с полым катодом



- Графитовые трубки



- Автосамплер для электротермического атомизатора



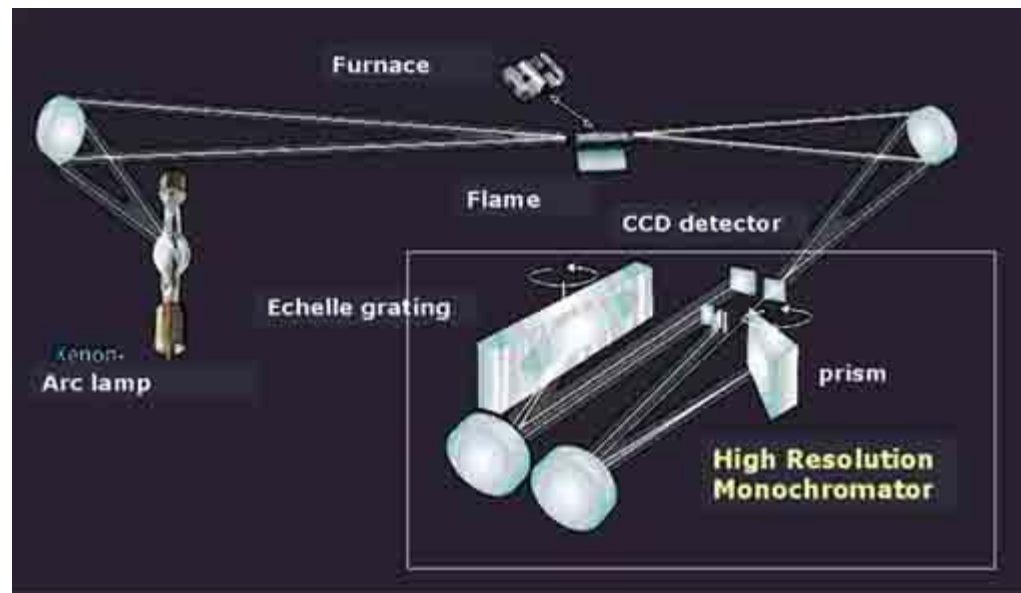
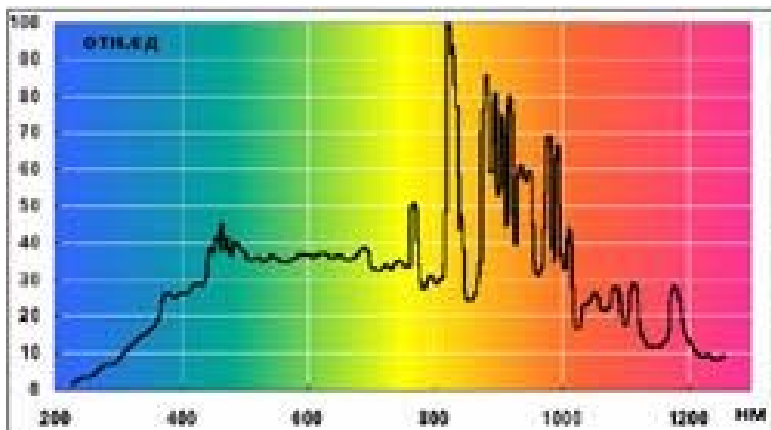
- Графитовые печи Львова



- Ртутно-гидридная приставка

Перспективы развития

АА 800 - Атомно-абсорбционный / эмиссионный спектрометр нового поколения с ксеноновой лампой непрерывного спектра для анализа по всем элементам



Оптическая схема АА 800

Технические характеристики

- **Полихроматор** Оптимизированная двойная решетка Эшелле высокого разрешения. Пред- монохроматор с кварцевой призмой. Высокая точность длины волны. Автоматическая коррекция длины волны.
- **Спектральный диапазон** 190-900 нм
- **Спектральная ширина щели** 2 нм / 200 нм
- **Разрешение** 1:145000
- **Детектор** CCD детектор для малошумящих сигналов
- **Источник** Ксеноновая дуговая лампа

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО МЕТОДА В АНАЛИЗЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ и ФАРМПРЕПАРАТОВ

Анализируемый материал:

- пробы из любых водных источников (природных и техногенных), вина и другие алкогольные и неалкогольные напитки; жидкие лекарственные средства
- твердые пищевые продукты, корма, растительное сырье и биологические материалы.

Задача ААС-метода - определение:

- жизненно важных макро-(Na, K, Mg, Ca и P) и микроэлементов (Cu, Zn, Fe, Sn, V, Se, Cr, Mo, Mn, Co и Ni)
- элементов-токсикантов (Cd, Hg, B, Pb, Sb, As).

Нормативные документы:

ГОСТы 26927-86 и 26935-86 «Сырье и продукты пищевые: Методы определения токсичных элементов». М.: Госкомстандарт;

ТУ № 01-19/47-11 «Атомно-абсорбционные методы определения токсичных элементов (Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, Ni, Cr) в пищевых продуктах и пищевом сырье»

Особенности пробоподготовки пищевых продуктов:

- обеспечение представительности проб;
- исключение потерь летучих элементов.

Минерализация классическая

Озоление

(сухая минерализация)

Условия: $T \leq 550^\circ\text{C}$ (муфельная печь), время 3- 40 час.

Недостатки: длительность, возможны потери легколетучих элементов или их соединений:

Hg в рыбе, Cr в пивных дрожжах или сахарах, а также Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, B, Sn, Pb, Sb, As, Se, Cr в пробах с большим содержанием хлоридов – это: животные жиры, соленые и консервированные продукты.

Растворение в кислотах

(кислотная минерализация)

Условия: обработка конц.кислотами

$\text{HNO}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$;

$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HClO}_4$; $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$.

$T \sim 300^\circ\text{C}$ (электроплитка),

время 4-12 час.

Преимущества: меньше

длительность анализа и потери летучих элементов.

Недостатки: загрязнения из реактивов (кислот и проч.)

АНАЛИЗ ЖИДКИХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ.

Молоко и молочные продукты:

определение Na, K, Mg, Ca в воздушно-ацетиленовом пламени - разбавление водой, введение до 500 мкг/мл соли La;

Cu, Zn, Fe и Mn определяют в окислительном пламени – разбавление от 1:1 до 1:4 0,1%-ным раствором сапонины;

Cu, Sr, Cd, Pb, Mn, Fe и Co – атомизация в графитовой печи, при этом необходима автоматическая коррекция неселективного поглощения.

Напитки газированные и содержащие этиловый спирт:

определение Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn, Fe при пламенном и электротермической атомизации; Pb - в графитовой печи или после экстракционного концентрирования в пламени.

Обязательна предварительная дегазация пробы. Содержание этанола либо уравнивают в пробе и стандартных растворах с точностью до 2-3%(об), либо удаляют кипячением пробы 20-30 мин в открытом сосуде (упаривая до половины объема).

Трудноозоляемые сладкие вина и сиропы:

экстракционные методы подготовки (при определении свинца необходимо предварительное кипячение пробы с уксусной кислотой)

Животные жиры и масла:

Растворение в органических растворителях (МИБК, дихлорэтан, циклогексан, 2-пропанол или их смеси).

Определение Mg, Ca в пламени ацетилен-закись азота.

Экстрагирование из масел и жиров Cu, Zn, Pb, V, Fe, Ni проводят разбавленной (от 1:1 до 1:10) азотной кислотой.

АНАЛИЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ И ТВЕРДЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ.

Яйца птиц:

Определения Na, K, Ca, Zn, Fe в пламени или Cd и Pb. в графитовой печи - 5 г пробы эмульгируют энергичным встряхиванием с 5 мл 5%-ного раствора TRITON-X-100, после чего разбавляют водой до 50 мл.

Твердые молочные продукты. Сыр и брынза:

Определение Mg, Ca, Cu, Zn, Fe в пламени - после сухого озоления пробы и растворения золы в 3 М соляной кислоте.

Определение Cu, Cd, Pb и др. элементов в графитовой печи - после гомогенизации их с 10-25%-ным раствором аммиака или извлечения кипячением с азотной кислотой (1:1) (КИСЛОТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ).

Зерновые и хлебопродукты. Мясо, рыба и консервы :

Определение всех макро- и микро элементов в пламени и графитовой печи - сухая и мокрая минерализация, а также методы, при которых органическая основа разрушается не полностью: кислотный гидролиз, эмульгирование с гидроокисями тетраалкиламмония.

Разложение в тefлоновом автоклаве навесок малой массы – до 0,5 г.

Рациональная схема пробоподготовки пищевых продуктов

- 1 группа (**минерализация необязательна!**)

Водорастворимые продукты (сухие напитки, пищевые добавки и др.), соки, алкоголь. и неалкогол. напитки, сахарные сиропы.

Виды пробоподготовки:

- 1) растворение (разбавление пробы): деионизированная вода; водный р-р HCL (1:9), сапонин.
- 2) разрушение органической матрицы при электротермической атомизации проб (использование модификаторов для устранения неселективного поглощения).
- 3) Экстракционное концентрирование и соосаждение тяжелых металлов: Pb, Cu, Cd, Zn

Способы интенсификации:

- Перемешивание при растворении и разбавлении пробы;
- Нагревание (ИК- или УФ-облучение (Hg – лампа));
- УЗ- и микроволновое облучение ускоряют дегазацию пробы и разложение органической матрицы.

- 2 группа (**минерализация обязательна!**)

Водонерастворимые продукты (зерновые продукты, хлебобулочные изделия, мясные и рыбные продукты, растительное сырье, в том числе кофе и чай; животные и растительные жиры).

- 1) Озоление.

Способы интенсификации :

- добавление ускорителей (HNO_3 и ее солей);
- ИК-облучение (на 20% сокращается время анализа);
- проведение озоления в кварцевой трубчатой печи (~ 0,5 г образца за 15 мин) .

- 2) Кислотная минерализация.

Способы интенсификации:

- Разложение в автоклавах ($T \sim 150^\circ\text{C}$, $p \sim 3-6$ атм., 0,5 г образца с 5 мл смеси кислот – за 30 мин)
- Невозможно: использование HClO_4 , H_2O_2 , больших навесок образцов, разложение жиров и масел.
- Микроволновая печь (ускорение разложения в 15-30 раз);
- УЗ-облучение (18-44 Гц) - скорость разложения увеличилась в 40 раз.
- Использование кислородной плазмы в микроволновом поле разлагает любой ПП за 20 мин.

- 3) Кислотный гидролиз (неполная минерализация) обработка мяса и раст. сырья HCL (1:1 или 6 М) в теч. 15-20 мин., более 90% макро-микроэлементов переходит в гидролизат.

Программа курса

Пламенная фотометрия

Основные принципы метода. Пламя - источник эмиссии. Характеристики пламени. Состав горючих смесей. Спектр пламени.

Влияние различных факторов на результаты анализа. Помехи метода и способы их устранения. Методика выполнения измерений по фотометрии пламени. Методы определения концентрации вещества в растворе. Источники ошибок. Возможности и ограничения метода. Аппаратура.

Атомно-абсорбционная спектрометрия.

Общая характеристика и теоретические основы метода. Поглощение света атомами. Аналитические линии. Способы и условия образования поглощающего слоя. Факторы, влияющие на результаты атомно-абсорбционного анализа. Чувствительность и точность определений. Возможности и ограничения метода. Аппаратура. Сравнение методов пламенной фотометрии и атомной абсорбции. Особенности подготовки проб жидких и твердых пищевых продуктов и фармпрепаратов.

Возможности интенсификации пробоподготовки **в ААС.**

Литература

- Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия, пер.с англ., М., 1976.
- Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. // М. Химия. 1982.
- Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени // М. Химия, 1967.
- Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия.// пер.с англ., М., Химия, 1971.
- Пупышев А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа: Курс лекций. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003.
- Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Т.2. М. Химия, 1996, стр.199-262.