

# Содержание

От автора .....	17
Введение .....	19
<b>Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ .....</b>	<b>25</b>
1.1. Общая схема аналитического процесса при атомно-абсорбционном анализе .....	26
1.2. Поглощение и излучение энергии свободными атомами .....	27
1.3. Измерение поглощения света атомами .....	55
<b>Глава 2. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ СХЕМЫ ИЗМЕРЕНИЙ .....</b>	<b>63</b>
2.1. Однолучевая схема переменного тока с селективным источником света .....	63
2.2. Двухлучевая схема переменного тока с селективным источником света .....	69
2.3. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником света .....	71
2.4. Многоэлементные схемы атомно-абсорбционных измерений .....	77
<b>Глава 3. ИСТОЧНИКИ СВЕТА .....</b>	<b>86</b>
3.1. Лампы с полым катодом .....	86
3.2. Высокочастотные безэлектродные лампы .....	97
3.3. Двухразрядные лампы .....	100
3.4. Диодные лазеры .....	101
3.5. Лампы с непрерывным спектром .....	106
<b>Глава 4. ПЛАМЕННАЯ АТОМИЗАЦИЯ .....</b>	<b>112</b>
4.1. Пламена .....	115
4.2. Изучение высокотемпературных термодинамических процессов с использованием термодинамики .....	128
4.2.1. Различные уровни термодинамических подходов .....	128

4.2.2. Программный комплекс TERRA (АСТРА) .....	131
4.2.3. Состояние термодинамического равновесия .....	134
4.3. Изучение характеристик пламен с использованием термодинамики .....	137
4.3.1. Оценка равновесности спектрального источника .....	137
4.3.2. Использование I уровня термодинамического подхода .....	139
4.3.3. Использование II уровня термодинамического подхода .....	139
4.3.4. Использование III уровня термодинамического подхода .....	141
4.3.5. Использование IV уровня термодинамического подхода .....	143
4.3.5.1. Пламя ацетилен—дinitрооксид .....	144
4.3.5.2. Пламя ацетилен—воздух .....	146
4.3.5.3. Образование пленки пироуглерода на частичках аэрозоля .....	147
4.3.5.4. Пламена метилацетилен—воздух и (пропан—бутан)—дinitрооксид .....	149
4.3.5.5. Пламена с монооксидом азота .....	151
4.4. Горелки .....	152
4.5. Распылители и распылительные камеры .....	160
4.5.1. Концентрический распылитель .....	162
4.5.2. Распылитель на скрещенных потоках .....	167
4.5.3. Распылительная камера .....	168
4.6. Физико-химические процессы в пламенах с участием аналита .....	172
4.7. Термодинамическое моделирование атомизации элементов в различных пламенах .....	190
4.7.1. Атомизация элементов в пламени ацетилен—дinitрооксид .....	191
4.7.2. Атомизация элементов в пламени ацетилен—воздух .....	213
4.7.3. Атомизация элементов в пламенах метилацетилен—воздух и (пропан—бутан)—дinitрооксид .....	214
4.7.4. Атомизация элементов в пламенах с монооксидом азота .....	214
4.8. Помехи проведению анализа .....	215
4.8.1. Помехи при получении и переносе аэрозоля .....	216
4.8.2. Помехи в конденсированной фазе при испарении частиц .....	218
4.8.2.1. Тепловая блокировка .....	218
4.8.2.2. Химические помехи .....	219
4.8.2.3. Структурные помехи .....	220
4.8.2.4. Косвенные помехи .....	221
4.8.3. Помехи в парогазовой фазе .....	222
4.9. Способы снижения, учета и устранения неспектральных помех .....	229
4.10. Спектральные помехи .....	236
4.10.1. Селективные спектральные помехи .....	237
4.10.2. Неселективные спектральные помехи .....	250
4.10.2.1. Молекулярное поглощение света .....	250
4.10.2.2. Рассеяние света .....	259



4.11. Снижение помех фонового поглощения света .....	260
4.12. Заключение .....	261
4.12.1. Аналитические характеристики пламенной атомно- абсорбционной спектрометрии .....	261
4.12.2. Аппаратурные способы повышения чувствительности измерений .....	262
Глава 5. АТОМИЗАЦИЯ СПОСОБОМ «ХОЛОДНОГО ПАРА» .....	269
5.1. Основные приемы измерения .....	270
5.1.1. Химическая атомизация ртути .....	270
5.1.2. Оптимизация химической атомизации ртути .....	276
5.1.3. Термическая атомизация ртути .....	278
5.2. Выполнение анализов .....	281
5.3. Атомно-флуоресцентное определение ртути .....	282
Глава 6. АТОМИЗАЦИЯ ГИДРИДОВ .....	284
6.1. Получение гидридов .....	286
6.1.1. Химическое получение гидридов .....	286
6.1.2. Электрохимическое генерирование гидридов .....	294
6.2. Атомизация гидридов .....	297
6.2.1. Пламенная атомизация .....	297
6.2.2. Термическая атомизация .....	298
6.3. Подготовка проб для анализа .....	302
Глава 7. ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ АТОМИЗАЦИЯ .....	305
7.1. Основные принципы .....	305
7.2. Графитовая печь .....	308
7.2.1. Конструкция и принципы работы атомизатора .....	308
7.2.2. Защитная атмосфера печи .....	310
7.2.3. Охлаждение атомизатора .....	316
7.2.4. Формирование сигнала поглощения и его измерение .....	316
7.2.5. Характеристики нагрева .....	320
7.2.6. Материал атомизатора .....	321
7.3. Процедура работы с графитовой печью .....	325
7.3.1. Дозирование раствора пробы .....	327
7.3.2. Стадия высушивания пробы .....	329
7.3.3. Стадия пиролиза .....	332
7.3.4. Стадия атомизации .....	338
7.3.6. Стадия очистки .....	345
7.3.7. Стадия промежуточного охлаждения .....	346
7.3.8. Общие замечания по температурно-временной программе атомизации .....	347

7.4. Физико-химические процессы в электротермических атомизаторах .....	349
7.4.1. Стадия высушивания пробы .....	350
7.4.2. Стадия пиролиза .....	351
7.4.3. Стадия атомизации .....	356
7.5. Влияния и помехи .....	362
7.5.1. Физические помехи .....	363
7.5.2. Химические и ионизационные помехи .....	366
7.5.3. Спектральные помехи .....	369
7.5.4. Устранение влияний и помех. Концепция STPF .....	375
7.5.5. Загрязнения электротермических атомизаторов .....	377
7.6. Химическая модификация .....	379
7.6.1. Основные принципы химической модификации .....	380
7.6.1.1. Положительные эффекты действия химических модификаторов .....	381
7.6.1.2. Классификации химических модификаторов .....	383
7.6.2. Органические химические модификаторы .....	384
7.6.3. Неорганические химические модификаторы .....	386
7.6.3.1. Общие особенности действия неорганических химических модификаторов .....	386
7.6.3.2. Химическая модификация при определении As, Se и Te .....	387
7.6.3.3. Рекомендации по выбору химических модификаторов .....	403
7.6.3.4. Предполагаемые механизмы действия химических модификаторов .....	404
7.6.3.4.1. Реакции обмена .....	404
7.6.3.4.2. Адсорбция и окклюзия .....	406
7.6.3.4.3. Катализ .....	408
7.6.3.4.4. Образование химически активных мест на поверхности атомизатора .....	410
7.6.3.4.5. Образование индивидуальных химических соединений .....	412
7.6.3.4.6. Образование твердых растворов на условиях изоморфизма .....	415
7.6.3.5. Модельные представления механизма действия неорганических химических модификаторов .....	418
7.6.3.5.1. Общий подход .....	418
7.6.3.5.2. Создание модели .....	419
7.6.3.5.3. Компьютерный эксперимент .....	423
7.6.3.5.4. Выводы по модельным представлениям .....	426
7.6.4. Некоторые примеры применения модификаторов .....	429
7.6.5. Ограничения, недостатки и побочные эффекты применения химических модификаторов .....	435
7.6.6. Способы введения химических модификаторов .....	436
7.6.7. Непрерывная модификация .....	438

7.6.8. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в графитовой печи .....	439
7.6.8.1. Стадия высушивания .....	442
7.6.8.2. Стадия пиролиза .....	444
7.6.8.3. Стадия атомизации .....	448
7.6.8.4. Заметки и рекомендации .....	451
7.7. Конструкции графитовых электротермических атомизаторов .....	452
7.7.1. Атомизаторы продольного нагрева .....	453
7.7.2. Трубки с измененным профилем сечения .....	459
7.7.3. Платформы и зонды .....	460
7.7.4. Трубки с графитовыми фильтрами .....	467
7.7.5. Атомизаторы поперечного нагрева .....	468
7.7.6. Атомизатор с «концевыми крышками» .....	471
7.8. Металлические электротермические атомизаторы .....	473
7.9. Заключение .....	483
<b>Глава 8. АТОМИЗАЦИЯ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ .....</b>	<b>485</b>
8.1. Горячий тонкостенный металлический полый катод .....	485
8.2. Тлеющий разряд по Гримму .....	486
<b>Глава 9. ОСВЕТИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ .....</b>	<b>489</b>
9.1. Осветительная оптика .....	489
9.2. Спектральные приборы с селективными источниками света .....	492
9.3. Приборы высокого разрешения с непрерывным источником спектра ...	502
<b>Глава 10. ПРИЕМНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ .....</b>	<b>511</b>
10.1. Фотоэлектронные умножители .....	511
10.2. Полупроводниковые детекторы .....	514
<b>Глава 11. ЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ РЕГИСТРАЦИИ СИГНАЛОВ .....</b>	<b>518</b>
11.1. Спектрометры с селективными источниками света .....	518
11.2. Спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра .....	523
<b>Глава 12. КОРРЕКЦИЯ ФОНОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА .....</b>	<b>532</b>
12.1. Использование дополнительной спектральной линии .....	534
12.2. Использование дополнительных ламп с непрерывным спектром .....	537
12.3. Использование эффекта самообращения спектральных линий .....	552
12.4. Использование эффекта Зеемана .....	556
12.4.1. Прямой эффект Зеемана .....	561

12.4.1.1. Наложение на источник света постоянного поперечного магнитного поля .....	561
12.4.1.2. Наложение на источник света постоянного продольного магнитного поля .....	564
12.4.2. Обратный эффект Зеемана .....	565
12.4.2.1. Атомизатор в поперечном постоянном магнитном поле .....	565
12.4.2.2. Атомизатор в продольном постоянном магнитном поле .....	567
12.4.2.3. Атомизатор в поперечном переменном магнитном поле .....	567
12.4.2.4. Атомизатор в продольном переменном магнитном поле .....	569
12.4.3. Заключение по способу коррекции фона с использованием эффекта Зеемана .....	570
12.5. Учет фона в атомно-абсорбционных приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектра .....	576
12.6. Сопоставление способов коррекции фонового поглощения .....	580
Глава 13. ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ .....	584
Глава 14. ТЕХНИКА И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ .....	590
14.1. Подготовка спектрометра к работе .....	590
14.1.1. Пламенная атомизация .....	593
14.1.2. Электротермическая атомизация .....	597
14.1.3. Ртутно-гидридная техника .....	599
14.2. Получение градуировочных характеристик .....	600
14.2.1. Способ градуировочного графика .....	600
14.2.1.1. Искривление градуировочных графиков .....	603
14.2.1.2. Проверка стабильности градуировочной характеристики .....	610
14.2.1.3. Особенности получения градуировочных функций для приборов с эффектом Зеемана .....	614
14.2.2. Способ стандартных добавок .....	615
14.2.3. Способ дополнительного градуирования .....	617
14.2.4. Способ ограничивающих растворов .....	618
14.2.5. Приготовление растворов для градуировки .....	619
14.2.5.1. Неорганические градуировочные растворы .....	619
14.2.5.2. Органические градуировочные растворы .....	631
14.2.5.3. Введение в растворы матричных компонентов проб .....	632
14.3. Пробоподготовка .....	633
14.3.1. Жидкости .....	634
14.3.2. Нефтяные продукты .....	634

14.3.3. Твердые органические материалы .....	639
14.3.3.1. Сухая минерализация .....	639
14.3.3.2. Мокрая минерализация .....	640
14.3.3.3. Экстракция .....	640
14.3.4. Неорганические твердые материалы .....	640
14.3.5. Автоклавное разложение проб .....	641
14.3.6. Микроволновая пробоподготовка .....	642
14.3.6.1. Общие положения .....	643
14.3.6.2. Техника безопасности при работе с микроволновыми печами .....	647
14.3.7. Озолители высокого давления .....	648
14.4. Разработка методик анализа .....	649
14.4.1. Общие положения .....	649
14.4.2. Режим быстрого нагрева графитовой печи .....	657
14.4.3. Анализ проб с высоким солевым содержанием .....	658
14.4.4. Анализ суспензий .....	659
14.4.5. Анализ твердых проб .....	660
14.4.6. Определение содержания основных компонентов .....	664
14.4.7. Молекулярно-абсорбционный анализ .....	665
14.4.8. Изотопный анализ .....	666
14.5. Постоянная эксплуатация приборов .....	668
14.5.1. Условия размещения и эксплуатации приборов .....	668
14.5.2. Проведение анализов .....	670
14.5.3. Чистые комнаты .....	673
14.5.4. Рабочие газы .....	674
14.5.4.1. Воздух .....	674
14.5.4.2. Ацетилен .....	675
14.5.4.3. Динитрооксид .....	676
14.5.4.4. Аргон .....	677
14.5.5. Очистка воды и химических реагентов .....	677
14.5.5.1. Вода .....	677
14.5.5.2. Химические реагенты .....	680
14.5.6. Подготовка химической посуды .....	682
14.5.7. Микропипетки .....	684
14.5.8. Анализ в автоматическом режиме .....	688
14.6. Техника безопасности .....	690
<b>Глава 15. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА .....</b>	<b>693</b>
15.1. Определяемые элементы .....	693
15.2. Характеристическая концентрация и характеристическая масса элемента .....	699

15.3. Предел обнаружения .....	704
15.4. Динамический диапазон градуировочного графика .....	708
15.5. Сходимость и повторяемость результатов определений .....	709
15.6. Правильность результатов анализа .....	720
15.7. Производительность анализа .....	722
Глава 16. ЭМИССИОННАЯ ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ .....	725
Список использованных сокращений .....	734
Список использованных обозначений .....	737
Список литературы .....	743