АКАДЕМИЯ МЕДИЦИНСКИХ НАУК СССР
ПРОБЛЕМНАЯ КОМИССИЯ СОЮЗНОГО ЗНАЧЕНИЯ
«НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ГИГИЕНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»
НИИ ОБЩЕЙ И КОММУНАЛЬНОЙ ГИГИЕНЫ
им. А. Н. СЫСИНА АМН СССР
НИИ КРАЕВОЙ ПАТОЛОГИИ МИНЗДРАВА КАЗССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО СПЕКТРАЛЬНОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Москва 1986

gost.e-ecolog.ru

«УТВЕРЖДАЮ»
Председатель проблемной комиссии союзного значения «Научные основы гигиены окружающей среды», академик АМН СССР
Г. И. Сидоренко
20 марта 1986 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО СПЕКТРАЛЬНОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Москва 1986

АННОТАЦИЯ

В методических рекомендациях описаны спектральные методы (эмиссионные с использованием дугового плазматрона, атомно-абсорбционные с атомизацией проб в пламени пропан-бутан-воздух и беспламенные) определения ртути, кадмия, свинца, железа, меди, марганца, кобальта и цинка в биологических тканях и жидкостях человека и животных, растительном материале и объектах окружающей среды — воздухе, воде и почве, а также соответствующие способы подготовки проб к анализу.

Методические рекомендации предназначены для работников научно-исследовательских организаций, лабораторий санитарно-эпидемиологических станций, санитарно-химических, клинических и других лабораторий, занимающихся определением металлов и микроэлементов в биологических материалах и объектах окружающей среды.

Методические рекомендации разработаны д.х.н., профессором **М. Т. Дмитриевым** (Ордена Трудового Красного Знамени Институт общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Сысина АМН СССР) и к.ф.-м.н., старшим научным сотрудником **Э. И. Грановским** (Научно-исследовательский институт краевой патологии Министерства здравоохранения КазССР).

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее перспективны при анализе металлов современные инструментальные физико-химические методы анализа — колориметрические, спектрофотометрические, полярографические, спектроскопические, нейтронно-активационные и др. Каждый из этих методов характеризуется набором параметров: чувствительностью, точностью, продолжительностью, селективностью анализа, стоимостью используемого оборудования и его доступностью, безопасностью условий труда для персонала аналитических лабораторий, числом одновременно определяемых элементов, возможностью широкого практического использования методов.

Сравнение различных методов анализа по одному из этих параметров — пределу обнаружения — показывает, что спектроскопические методы для большинства металлов обеспечивают лучшую чувствительность по сравнению с колориметрическими и полярографическими (исключение составляют молибден, мышьяк и никель) и уступают нейтронно-активационному методу при использовании большого потока нейтронов на анализируемую пробу только для таких элементов, как алюминий, марганец, медь, мышьяк, олово. В целом же, при учете всех перечисленных выше характеристик метода, спектроскопические методы превосходят остальные при анализе металлов.

Так, спектрофотометрические и колориметрические методы обычно не позволяют проводить анализ в пробе более одного элемента; состав проб часто сильно сказывается на результатах определения, в связи с чем приходится проводить отделение элементов, их маскировку и т. д., что усложняет ход анализа и снижает его экспрессность. Полярографический метод значительно уступает спектрографическим по числу определяемых с требуемой точностью и чувствительностью элементов. Нейтронно-активационный метод не может быть приме-

нен в рядовых химических лабораториях, кроме того он недостаточно экспрессен, требует сложного оборудования.

Спектрохимические методы анализа — эмиссионный с использованием электрической дуги или дуговой и индуктивно-связанной плазмы, пламенная фотометрия, атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный — универсальны, что связано с прямым использованием фундаментальных свойств элементов — их спектральных характеристик. По виду спектра можно качественно идентифицировать химические частицы, а при выбранных частотах — определить количество присутствующих в пробе химических элементов.

Преимущества спектрохимических методов, сочетающих переведение проб в раствор и спектральное измерение в них металлов, обеспечиваются высокой однородностью анализируемого материала, возможностью концентрировать определяемые элементы и отделять их от мешающих, быстро и точно разбавлять растворы, простотой приготовления эталонов необходимого состава и введения буферных растворов и внутренних стандартов, непрерывностью подачи проб в источник света.

В методических рекомендациях описаны устройство для минерализации проб и приборы, используемые для спектрохимического измерения содержания металлов в минерализатах, особенности минерализации проб в герметичном реакторе и методы анализа ртути, кадмия, свинца, железа, меди, марганца, кобальта и цинка в объектах окружающей среды и биологических материалах.

1. УСТРОЙСТВА И ПРИБОРЫ ДЛЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПРОБ И СПЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В МИНЕРАЛИЗАТАХ

1.1. Устройство и работа герметичного реактора для минерализации проб

Реактор для минерализации (рис. 1.1) состоит из фторопластового сосуда с крышкой, который помещается в металлический цилиндр, изготовленный из высококачественной стали.

Основные детали реактора — фторопластовый сосуд-вкладыш и металлический стакан. Сосуд изготавливают из фторопласта-4 (тефлон, ГОСТ 10007-80). Он представляет из себя цилиндр с расширенной верхней частью. Внутренний диаметр цилиндра — 22,7 мм, наружный — 31,0 мм. Диаметр верхней части вкладыша равен 45,0 мм, общая высота вкладыша — 73,0 мм. Объем сосуда, в который помещается анализируемая проба и реактивы для ее окисления, составляет 25 мл. Сверху вкладыш закрывается крышкой из фторопласта-4.

Цилиндрический стакан с внутренним диаметром 31,0 мм, наружным — 52,0 мм, высотой — 87,0 мм изготавливается из нержавеющей стали Х18Н9Т (ГОСТ 5632-72). Наружная поверхность стакана сделана ребристой для увеличения скорости нагрева и остывания реактора.

Сверху на стакан навинчивается накидная гайка с сетчатой накаткой, имеющая наружный диаметр 79,0 мм, внутренний — 52,0 мм и высоту — 27,0 мм. Гайка изготовлена из стали той же марки, что и стакан. На верхней поверхности гайки имеется 4 углубления для фиксации ключа, с помощью которого производится затягивание гайки на корпусе стакана. Между фторопластовой крышкой и накидной гайкой помещается стальная фасонная крышка высотой 15,5 мм и диаметром 45,0 мм. Снизу между сосудом из фторопласта и стальным стаканом помещается стальной диск диаметром 31,0 мм и толщиной 3,0 мм.

Герметизация реактора достигается путем навинчивания на стакан накидной гайки, стягивания и прижимания фторопластовой крышки к сосуду из фторопласта.

Следует отметить, что сосуд для минерализации может быть изготовлен не только из фторопласта. Основное требование к материалу сосуда состоит в том, что он должен быть инертен по отношению к нагретым агрессивным растворам, которые используются для минерализации, не менял бы механические свойства при нагреве до 150—250°С, не сорбировал бы определяемые элементы и не выделял в пробу загрязнений (так, в частности, фторопласт не может использоваться при определении в пробе фтора).

Требованию инертности материала в наибольшей степени удовлетворяют кварц, фторопласт, стеклоуглерод и благородные металлы. Наиболее удобны — фторопласт и стеклоуглерод. При этом стеклоуглерод даже превосходит фторопласт по инертности, устойчивости к воздействию высоких температур (выдерживает нагрев вплоть до 250°С), в большей мере препятствует диффузии сквозь сосуд легколетучих элементов. С другой стороны, фторопласт имеет преимущества в обработке и более доступен.

Форма и размеры сосуда для минерализации и наружного металлического стакана могут отличаться от описанных выше. Здесь главное требование состоит в том, что они должны обеспечить высокую механическую прочность и герметичность системы при высоких давлениях, развивающихся при минерализации во внутреннем объеме сосуда за счет выделения окислов азота и других газообразных продуктов деструкции биологического материала.

Устройство для минерализации работает следующим образом. Подготовленную для озоления пробу взвешивают и вносят в сосуд из фторопласта, добавляют необходимые реактивы, закрывают фторопластовой крышкой, помещают вкладыш в металлический сосуд, предварительно положив на его дно стальной диск, сверху накладывают на сосуд фасонную крышку и навинчивают на стакан накидную гайку. Фиксируют дно стакана и с помощью специального ключа, имеющего четыре выступа, завинчивают крышку до упора, вводя выступы ключа в отверстия на крышке. Подготовленные сосуды помещают в нагретый до требуемой температуры сушильный шкаф и оставляют на время, обусловленное методикой минерализации. Присутствие персонала во время минерализации не требуется. Открывать реакторы можно только после полного их остывания во избежание разбрызгивания минерализата.

После охлаждения реактора фиксируют его дно, тем же ключом, которым пользовались при завинчивании крышки,

отвинчивают ее, извлекают вкладыш, выталкивая его стеклянной палочкой или пинцетом через отверстие в дне металлического стакана.

1.2. Устройство слаботочного стабилизированного дугового плазматрона и его работа

Схема дугового трехэлектродного плазматрона приведена на рис. 1.2. Формирование плазменной струи, используемой для измерения концентрации определяемых металлов, начинается в цилиндрической камере горения 1, изготовленной из изолирующего материала и защищенной кварцевым кольцом 2, отделяющей анод 3 от сопла 4. Анод и сопло охлаждаются благодаря контактам с латунными охладителями 5 и 6, по которым циркулирует проточная вода. Основанием камеры горения является решетка 7 с гнездом для крепления держателя анода, в которой просверлены отверстия для прохождения охлаждающего дугу инертного рабочего газа и аэрозоля анализируемого раствора. Решетка поджимается снизу газоподводящим конусом 8. Источник герметизируется путем стягивания охладителей и камеры горения с основанием 9 при помощи болтов 10. Катод 11 закреплен отдельно и может перемещаться относительно сопла.

Перед включением источника в охладители подают воду. Через отверстие в верхнем охладителе при вывинченном сопле в гнезде решетки укрепляют держатель анода со вставленным в него угольным электродом диаметром 6 мм. Затем ввинчивают сопло и центрируют вольфрамовый катод относительно оси плазматрона. Расстояние между ним и верхним срезом сопла должно быть равно 5—7 мм.

На баллоне с аргоном открывают вентиль, с помощью редуктора устанавливают давление в газовом тракте 2—3 атм, вентилем понижают это давление до 1,7—2,0 атм. Давление измеряют манометром, расход газа — расходомером РС-3. Охлаждающий и плазмообразующий аргон поступает в распылитель раствора, проходит через сепаратор крупных капель аэрозоля, а затем через газоподводящий конус и отверстия в решетке попадает в камеру горения плазматрона и через сопло выходит в атмосферу за пределами источника.

Осуществляют пробой межэлектродного промежутка с помощью дугового генератора и включают источник постоянного тока. Силу тока дуги меняют с помощью реостата в пределах 10—40 А. Получив плазменную струю, в нее вводят иссле-

дуемый раствор с помощью пневматического или ультразвукового распылителя, выход которых соединяется с входом газоподводящего конуса.

1.3. Прибор для количественного измерения содержания токсичных металлов и микроэлементов в минерализатах

Для количественного определения содержания в минерализатах токсичных металлов и микроэлементов могут использоваться спектрофотометры промышленного изготовления отечественных и зарубежных фирм. В случае их отсутствия можно пользоваться лабораторными установками, построенными на основе монохроматоров с хорошей светосилой и разрешающей способностью в ультрафиолетовой и видимой области спектра, приспособлений для фотоэлектрической регистрации излучения плазматрона или поглощения света источника резонансного излучения того или иного элемента его атомным паром.

В частности, для этих целей может использоваться монохроматор прибора СФ-4А. Держатель кварцевой линзы с фокусным расстоянием 75 мм диаметром 20 мм и держатель горелки-атомизатора крепятся на массивной стальной плите толщиной 6 мм, имеющей длину 555 мм и ширину 345 мм. Перпендикулярно к основанию к краю плиты приварена боковина размером 200×100 мм, в которой просверлены отверстия, через которые пропущены болты, жестко крепящие плиту к корпусу монохроматора спектрофотометра СФ-4А. К основанию плиты с помощью винтов крепится П-образный кожух, закрывающийся сверху съемной крышкой с отверстием диаметром 150 мм для выхода продуктов сгорания пламени. В передней части кожуха выфрезировано отверстие высотой 210 мм и шириной 100 мм для регулировки атомизатора. На передней стенке кожуха закреплены панель ПДУ-АХЛ4 для регулировки расхода воздуха и ротаметр РМ-0,6 для регулировки расхода горючего газа. С противоположной стороны кожуха укреплены два ниппеля для подачи в прибор сжатого воздуха и горючего газа.

Лампа с полым катодом помещается на оптической оси монохроматора в специальную обойму, позволяющую проводить точную юстировку источника света, которая крепится к плите с помощью трех штырей высотой 235 мм и диаметром 12 мм. Держатели линзы и горелки закрепляются во втулках, центр которых выставлен на оптическую ось прибора. В осно-

ваниях втулок выполнены проточки, позволяющие в небольших пределах центрировать втулки относительно этой оси. Фотоумножители типа ФЭУ-39А или ФЭУ-106 жестко крепятся в специальных держателях к корпусу осветительного устройства монохроматора.

Для атомизации образцов в пропан-бутан-воздушном пламени используется горелка предварительного смешивания. Смесительная камера горелки представляет собой полый цилиндр длиной 120 мм с наружным диаметром 49 мм. Внутренняя полость сужается к выходу от диаметра 32 до 23 мм. Образовавшийся уклон позволяет сконденсировавшемуся аэрозолю стекать вниз и выводится за пределы камеры. В боковую поверхность камеры на расстоянии 16 мм от входа вмонтирован ниппель для закрепления шланга для подачи горючего газа. В верхней части смесительной камеры имеется отверстие диаметром 32 мм, в которое установлена втулка для закрепления насадки атомизатора, состоящей из корпуса и верхней планки. Размеры корпуса — 130×40×32 мм. В верхней планке высверлено 2 ряда отверстий, по 30 — в каждом ряду. Диаметр отверстий — 1,7 мм, расстояние между центрами двух соседних отверстий в одном ряду — 3,5 мм, расстояние между центрами отверстий в рядах — 4,0 мм. Общая протяженность поглощающего слоя — 105 мм. Распыление образца производится концентрическим пневматическим распылителем, позволяющим производить регулировку потребления раствора и размера капель образующегося аэрозоля, или ультразвуковым распылителем.

В качестве источника света в приборе используются спектральные лампы с полым катодом типа ЛСП-1. Могут использоваться лампы типа ЛСП-2 и другие источники резонансного излучения. Для питания ламп может использоваться выпускаемый промышленностью прибор ППСЛ-1, обеспечивающий пределы регулировки силы тока 15—50 мА, или разработанный нами прибор, расширяющий пределы регулировки до 5—50 мА и позволяющий поддерживать его с точностью не хуже 0,01% при изменении напряжения питающей цепи в интервале 170—240 В, собранный на лампе 6П15П и микросхеме серии К553.

Для питания фотоумножителей могут использоваться выпускаемые промышленностью стабилизированные источники высоковольтного напряжения или разработанный в лаборатории источник, создающий стабилизированное напряжение в пределах 300—2000 В при токе нагрузки до 3 мА, полностью выполненный на полупроводниковых приборах, в котором ста-

билизируется низкое напряжение, повышаемое до требуемой величины с помощью преобразователя напряжения.

Для усиления сигналов постоянного напряжения могут использоваться выпускаемые промышленностью усилители постоянного напряжения или разработанный в КазГУ измерительный усилитель на операционных усилителях типа К551УД1Б, максимальный коэффициент усиления равен $2{,}5 \cdot 10^5$.

При использовании прибора в эмиссионном режиме мерой концентрации элемента служит интенсивность спектральной линии, возбуждаемой в плазменном источнике света. При работе прибора в режиме абсорбции мерой концентрации элемента служит величина ослабления сигнала источника резонансного излучения при введении пробы в атомизатор.

1.4. Прибор для беспламенного атомно-абсорбционного определения ртути

Для определения ртути беспламенным атомно-абсорбционным методом могут применяться выпускаемые отечественной промышленностью и зарубежными фирмами фотометры. При их отсутствии могут быть изготовлены лабораторные установки. Например, в нашей лаборатории разработан простой атомно-абсорбционный фотометр с получением свободных атомов ртути из твердых, жидких и газообразных проб с помощью химического (метод «холодного пара») и термического восстановления. Определение двухстадийное. Первая стадия состоит в разрушении исходных соединений ртути тем или иным способом и пропускании ее паров над поверхностью благородного металла; ртуть при этом сорбируется, образуя амальгаму, и отделяется от сопутствующих компонентов пробы. Вторая стадия состоит в термическом разрушении амальгамы, введении атомного пара ртути в детектор атомно-абсорбционного фотометра и измерении ее концентрации.

Устройство фотометра показано на рис. 1.3. Для химического восстановления ртути определенный объем минерализата помещают в пробирку 14, приливают восстановитель и с помощью специальной пробки включают пробирку в газовоздушный тракт фотометра. Восстановленные пары ртути через кран 4 и осушитель 5 (трубка, заполненная молселектом Г-25) проходят через сорбент 6 (нихромовая проволока диаметром 0,23 мм, свитая в спираль диаметром 3,5 мм, длиной 260 мм, на которую навита золотая проволока диаметром 70 мкм), краном 7 отключенный от детектора ртути, и сорби-

руется золотом, образуя амальгаму. Затем краном 7 подключают сорбент к детектору, нагревают его электрическим током до температуры 900°С и выделившиеся пары ртути прокачивают аспиратором 13 через оптическую кювету 8 с определенной скоростью, измеряемую ротаметром 10. Мерой концентрации ртути является величина уменьшения интенсивности спектральной линии ртути 253,7 нм, излучаемой ртутной лампой 15, которая измеряется с помощью фотоэлементов 17 и 18, установленных в каналах измерения и сравнения, включенных по мостовой схеме. Сигнал с диагонали моста усиливается с помощью микросхемы К284СС2А и регистрируется цифровым вольтметром Ф214. Благодаря широкому динамическому диапазону вольтметра балансировка каналов измерения и сравнения не требуется.

Термическое получение свободных атомов ртути осуществляется с помощью электрически обогреваемых печей термовосстановления 1 (кварцевая трубка диаметром 25 мм и длиной 110 мм) и дожига легколетучих соединений ртути 2 (кварцевая трубка диаметром 25 мм и длиной 150 мм), соединенных кварцевой трубкой диаметром 7 мм, обогреваемой электрическим нагревателем. Твердый образец определенной массы или жидкую пробу известного объема помещают в керамическую, фарфоровую или кварцевую лодочку, вводят в прогретую до необходимой по методике температуры печь термовозгонки (максимальная температура нагрева 800°С). Образец сжигают или испаряют, продукты сжигания пропускают через сосуд 3, заполненный дистиллированной водой, кран 4, установленный в нужное положение, осушитель 5 и кювету с золотым сорбентом 6, отключенную краном 7 от атомно-абсорбционного детектора и соединенную с аспиратором 13 краном 9. Вторая стадия анализа — термическое разрушение амальгамы и измерение концентрации ртути — проходит так же, как и при химическом способе получения свободных атомов ртути.

2. МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ПРОБ В ГЕРМЕТИЧНОМ РЕАКТОРЕ*

2.1. Общие положения

Основные требования к минерализации материала, устраняющие систематические ошибки анализа, состоят в следующем: любой материал должен быть озолен полностью; остат-

* Методические рекомендации составлены М. Т. Дмитриевым, Э. И. Грановским, Л. И. Зайцевой, Т. Н. Чеплиевой.

ки после озоления необходимо растворить минимальными количествами легкоочищаемых растворов; минерализацию проб следует проводить минимальным числом реактивов; необходимо добиваться максимального снижения количества веществ, попадающих в пробу в процессе озоления; материал сосуда для разложения должен быть по возможности более инертным; продолжительность контакта и поверхность контакта между озоленным образцом и стенками сосуда следует максимально ограничить; необходимо по возможности снизить температуру и продолжительность минерализации, обеспечить полный переход элементов, в том числе и легколетучих, из пробы в растворенное состояние.

Наиболее распространенные методы минерализации проб — сухое озоление в муфельных печах и мокрое озоление в открытых сосудах — не в полной мере удовлетворяют перечисленным требованиям. В частности, возможны потери легколетучих элементов, велика продолжительность минерализации, не все объекты удается озолить полностью, возможно загрязнение проб в ходе озоления и т. п.

В наибольшей степени сформулированным выше требованиям к минерализации биологического материала удовлетворяет озоление проб в герметичных сосудах. При температуре 150—200°С давление в сосуде повышается в зависимости от состава проб и используемых реагентов до 10—15 атм и выше. При таких параметрах температуры и давления использование сильных окислителей позволяет провести озоление большинства типов биологических проб за 45—60 минут. К числу других преимуществ метода минерализации образцов в герметичных реакторах относится то, что во время минерализации постоянный контроль за процессом озоления со стороны аналитического персонала не требуется.

Для повышения точности результатов анализа необходимо проводить 2—3 параллельных озоления одной пробы. Поэтому на минерализацию каждой пробы требуется 2—3 герметичных реактора.

Во время проведения анализа необходимо исследовать применяемые реактивы на присутствие в них измеряемых элементов. С этой целью готовят «холостую пробу», для чего вместо исследуемой пробы берут равный объем дистиллированной воды, а реактивы добавляют в тех же количествах и из тех же флаконов, что и в исследуемые пробы (при анализе крови вносят также и гепарин). Условия минерализации — те же, что и для изучаемых проб. Величину сигнала «холостой

пробы» необходимо учитывать при расчетах результатов анализа.

В полученных минерализатах содержание металлов может быть измерено спектрохимическими (атомно-абсорбционными, атомно-эмиссионными и атомно-флуоресцентными) или другими соответствующими физико-химическими методами.

Если нижний предел определяемых содержаний применяемого метода анализа искомого элемента не позволяет провести анализ минерализата прямым путем, необходимо произвести концентрирование металла из полученного минерализата. Проще всего этого достигают, объединяя несколько минерализатов, полученных при параллельных разложениях одной пробы, в одном сосуде и упаривая их до меньшего объема при «мягких» условиях (плитка с закрытой спиралью при минимальном положении регулятора нагрева). Возможно применение и других методов концентрирования металлов (экстракция, ионный обмен и др.).

2.2. Применяемые оборудование и посуда

Весы аналитические.

Весы торсионные.

Сушильный шкаф с регулируемой температурой с точностью $\pm(5—10)$°С.

Вытяжной шкаф.

Вентилятор бытовой.

Штатив для пробирок.

Скальпель.

Пинцет анатомический.

Пресс или молоток для измельчения твердых тканей.

Выпарительные чашки фарфоровые.

Пестик для перетирания высушенного материала.

Стаканы химические емкостью 50—200 мл.

Пробирки градуированные, мерные (ГОСТ 1770-74).

Пипетки на 2, 5 и 10 мл (ГОСТ 1770-74).

Воронки стеклянные.

Стекло для измельчения мягких тканей.

Стеклянные пенициллиновые флаконы с полиэтиленовыми пробками.

Стеклянные палочки.

Бумага фильтровальная с красной лентой.

Калька.

Пленка полиэтиленовая.

Бинт медицинский или марля.

2.3. Применяемые реактивы и растворы

Азотная кислота, концентрированная, ХЧ (ГОСТ 4461-77).

Азотная кислота 5% (56,7 мл концентрированной азотной кислоты доводят до 1000 мл дистиллированной водой).

Перекись водорода, концентрированная, 30% (ГОСТ 10929-76).

Вода дистиллированная.

Кислота соляная, концентрированная, ХЧ (ГОСТ 3118-77).

Гепарин (5000 М.Е. в 1 мл).

2.4. Подготовка материала к минерализации

2.4.1. Кровь

В цельную кровь для предотвращения свертывания в момент отбора добавляют гепарин. Гепарин вносят во флаконы из расчета 0,1 мл на 5 мл крови, закрывают, взбалтывают и хранят в холодильнике не более 7—10 дней.

Срок хранения крови значительно возрастает, если ее высушить. Для этого взвешивают на аналитических весах выпарительную фарфоровую чашку (P_1, г), помещают в нее цельную кровь и вновь взвешивают (P_2, г). По разнице масс P_2 и P_1 находят массу крови (P_3, г). Затем ставят чашку с кровью в сушильный шкаф с температурой 105°С. Высушивание ведут до постоянного веса. Остывшую чашку с сухим остатком крови взвешивают на аналитических весах (P_4, г) и по разности P_4 и P_1 находят массу сухого остатка крови (P_5, г). Для пересчета результатов анализа на массу исходной цельной крови необходимо знать коэффициент высушивания, который находят по формуле $K_в = P_5/P_3$.

Сухой остаток крови, измельченный в фарфоровой ступке, хранят в пакете из кальки при комнатной температуре.

2.4.2. Печень, почки, сердце, легкие, мозг, мышцы, надпочечники и пищевые продукты животного происхождения

Поступивший на анализ биологический материал хранят в морозильной камере холодильника. В день минерализации объект измельчают скальпелем (методом соскоба) на стеклянной пластинке, затем тщательно перемешивают. Если предполагается длительное хранение материала, его высушивают. Для этого ткани измельчают, помещают во взвешенную

фарфоровую выпарительную чашку (P_1, г) и взвешивают на аналитических весах (P_2, г). Определяют массу материала $P_3 = P_2 - P_1$ (г). Чашку ставят в сушильный шкаф с температурой 105°С и высушивают материал до постоянного веса. После остывания чашки ее опять взвешивают (P_4, г) и определяют массу сухого остатка $P_5 = P_4 - P_1$ (г). Коэффициент высушивания находят по формуле $K_в = P_5/P_3$ и используют при пересчете результатов анализа на исходный материал.

Высушенный материал измельчают в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния и хранят в пакете из кальки.

2.4.3. Костная и зубная ткань

Костную и зубную ткань освобождают от мышечной ткани скальпелем, помещают в стакан, заливают дистиллированной водой и оставляют на ночь. Тщательно промывают в проточной воде и трижды ополаскивают дистиллированной водой. Остатки воды удаляют высушиванием при комнатной температуре либо в стакане, либо на фильтровальной бумаге. Просушенные пробы дробят с помощью пресса с замкнутой полостью или измельчают следующим образом: в вдвое сложенную полиэтиленовую пленку заворачивают образец и молотком дробят на небольшие кусочки (массой 100—200 мг). Хранят измельченные ткани в пакетах из кальки.

2.4.4. Волосы (шерсть) и ногти (когти)

Волосы (шерсть) или ногти (когти) помещают в стеклянные стаканчики емкостью 50 мл и заливают 0,1% соляной кислотой (1 мл концентрированной кислоты на 350 мл дистиллированной воды) на 15—20 минут: Затем образцы тщательно промывают проточной водой, механическим способом удаляют грязь с ногтей (когтей), лак с ногтей удаляют ацетоном, вновь промывают проточной водой и трижды ополаскивают дистиллированной водой. Для просушивания материала его раскладывают на фильтровальной бумаге, накрывают сверху марлей и оставляют при комнатной температуре на ночь. Хранят материал в пакетах из кальки.

2.4.5. Желудочный сок, дуоденальная жидкость, моча

Марлю или бинт складывают вдвое, помещают в стеклянную воронку и фильтруют через них желудочный сок для удаления из него остатков пищи.

Дуоденальная жидкость и моча предварительной доминерализационной подготовки не требуют.

Поступившие на анализ биологические жидкости хранят в стеклянной посуде в холодильнике. Для предотвращения сорбции ртути и других металлов стенками посуды в пробу добавляют концентрированную азотную кислоту из расчета 1 мл на 50 мл отобранного материала.

2.4.6. Продукты питания растительного происхождения

Овощи отмывают от следов почвы в проточной воде и трижды ополаскивают дистиллированной водой. Хранят продукты (картофель, свекла, капуста, лук, редька, баклажаны, морковь и т. п.) в холодильнике не более 10—15 суток в полиэтиленовых пакетах. В день минерализации овощи измельчают скальпелем на стеклянной пластинке на мелкие кусочки размером не более 0,5 см.

Если же предполагается длительное хранение материала до минерализации, то его высушивают. Для этого измельченный материал раскладывают на фильтровальной бумаге, покрывают марлей и высушивают при комнатной температуре до полного обезвоживания. Можно сушить материал в сушильном шкафу при температуре 105°С.

Высушенный материал хранят в пакетах из кальки. Коэффициент высушивания используют для пересчета результатов анализа на сырой материал по формуле $K_в = P_2/P_1$, где P_2 — масса сухого остатка пробы, г; P_1 — масса исходной пробы, взятой для высушивания, г.

2.4.7. Почва и донные отложения

Пробы помещают на бумагу и высушивают до воздушно-сухого состояния, перетирают в фарфоровой ступке и просеивают через почвенные сита с размером отверстий 1—2 мм. Непросеянные комки вновь растирают и просеивают. Из измельченной пробы методом квартования отбирают среднюю пробу массой 200—300 г, которую растирают в ступке и просеивают через капроновое сито с размером ячеек 0,25 мм, из нее отбирают 10—20 г пробы. Эту пробу окончательно растирают в агатовой (яшмовой) ступке до состояния пудры, просеивают через капроновое сито с размером ячеек 200 меш и помещают в пакеты из кальки.

2.5. Минерализация подготовленных проб

2.5.1. Минерализация цельной крови и плазмы

Гепаринизированную цельную кровь или плазму тщательно перемешивают стеклянной палочкой или встряхиванием. Пипеткой отбирают 2 мл перемешанного материала и вносят пробу в сосуд из фторопласта реактора для минерализации. Другой пипеткой добавляют в сосуд 2 мл концентрированной азотной кислоты, сосуд взбалтывают и оставляют на 10—15 минут. Затем чистой пипеткой вносят 1 мл перекиси водорода. Сосуд закрывают фторопластовой крышкой, помещают вкладыш в металлический стакан, предварительно положив на его дно стальной диск, сверху накладывают на сосуд фасонную крышку и навинчивают на стакан накидную гайку. Фиксируют дно стакана и с помощью специального ключа завинчивают крышку до упора, герметизируя сосуд.

Подготовленные сосуды помещают в прогретый до 160—170°С сушильный шкаф. По истечении 60 минут сушильный шкаф выключают, реакторы извлекают, устанавливают перед вентилятором и охлаждают потоком воздуха.

После охлаждения реактора фиксируют его дно и тем же ключом отвинчивают крышку, извлекают вкладыш, выталкивая его стеклянной палочкой или пинцетом через отверстие в дне металлического стакана.

Поддев фторопластовую крышку скальпелем, снимают ее и обмывают над сосудом-вкладышем 2—3 каплями дистиллированной воды, содержимое вкладыша переносят через воронку в градуированную мерную пробирку, установленную в штатив. Внутреннюю поверхность сосуда обмывают 2—3 раза небольшим количеством (1—2 мл) дистиллированной воды, смывные воды объединяют с минерализатом. Конечный объем минерализата измеряют и записывают для количественных расчетов.

Освободившиеся фторопластовые вкладыши ополаскивают проточной водой и моют теми же растворами, что и стеклянную лабораторную посуду. Если же на внутренней поверхности сосуда имеется налет, который не удаляется механическим способом, то есть при мытье ершом, тряпкой и т. п. (*соскабливание налета металлическими предметами запрещается!*), то его помещают в хромовую смесь на 1—2 часа и более, затем вынимают, ополаскивают проточной водой и при необходимости подвергают повторной механической обработке, хорошо промывают, 2—3 раза ополаскивают дистиллированной водой и сушат.

Для хранения минерализат из пробирки переносят в пенициллиновый флакон, переливая пробу 3—4 раза из пробирки во флакон и обратно, перемешивая его таким образом для достижения однородности. Флаконы закрывают полиэтиленовыми пробками или полиэтиленовой пленкой, закрепляя ее надетым поверх резиновым кольцом.

Использование резиновых пробок не рекомендуется, а при определении цинка категорически запрещается ввиду наличия его в резиновых изделиях.

При невозможности немедленного анализа минерализат хранят в холодильнике. Предельный срок хранения минерализата — 1 год. При данных условиях хранения (сильно кислая среда и низкая температура) не наблюдается сорбции элементов стенками флакона и десорбции их из стекла, за исключением ртути.

Минерализацию высушенной цельной крови ведут в герметичных реакторах по следующей методике. Для исследования берут не более 500 мг материала (навеску можно брать либо на аналитических, либо на торсионных весах), добавляют к нему 1 мл дистиллированной воды для смачивания и приливают 5 мл концентрированной азотной кислоты, а затем 1 мл перекиси водорода (30%). Минерализацию ведут в сушильном шкафу при температуре 190—200°С в течение 60 минут.

Последующие операции ведут аналогично тому, как описано выше.

2.5.2. Минерализация эритроцитов

Оттаявшую после извлечения из холодильника эритроцитную массу тщательно перемешивают стеклянной палочкой. На часовое стекло известной массы помещают эритроцитную массу (1—2 г), взвешивают на аналитических весах (P_1, г), переносят в тефлоновый сосуд, стекло с остатком образца вновь взвешивают (P_2, г). По разности $P_1—P_2$ (г) находят точную навеску пробы, взятую на анализ, что необходимо знать для количественных расчетов.

Минерализацию проводят так же, как описано для цельной гепаринизированной крови или плазмы в разделе 2.5.1.

2.5.3. Минерализация мягких тканей животных и человека

Навеску (около 1 г) измельченных сырых тканей (печени, почек, сердца, легких, мозга, надпочечников, мышц) берут на аналитических весах, как описано в разделе 2.5.2. К навеске ткани во фторопластовый сосуд добавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты, а затем 1 мл 30% перекиси водоро-

да. Сосуд герметизируют. Минерализацию проводят в прогретом до температуры 170—190°С сушильном шкафу в течение 60 минут. Минерализат переносят из тефлонового сосуда в мерную градуированную пробирку, а затем в пенициллиновый флакон, как описано в разделе 2.5.1.

Высушенные ткани внутренних органов или мышц минерализуют так же, как и высушенную цельную кровь, то есть величина навески, добавляемые реактивы и их количества, температура сушильного шкафа и время минерализации — те же, что описаны в разделе 2.5.1.

2.5.4. Минерализация костной и зубной тканей

Навеску твердых тканей (200—300 мг) удобнее брать на торсионных весах (при их отсутствии можно пользоваться и аналитическими весами). Для этого кусочек ткани помещают на чашечку торсионных весов и записывают точную массу образца. Навеску переносят во фторопластовый сосуд реактора, добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты и 1 мл 30% перекиси водорода. Минерализацию проводят при температуре 160—180°С в течение 60 минут.

2.5.5. Минерализация волос (шерсти) и ногтей (когтей)

Навеску материала (100—300 мг) берут на торсионных или аналитических весах, переносят в сосуд, добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты, 1 мл 30% перекиси водорода и проводят минерализацию при температуре 160—180°С в течение 50 минут.

2.5.6. Минерализация желудочного сока, дуоденальной жидкости и мочи

2 мл исследуемого материала пипеткой вносят во фторопластовый сосуд, добавляют по 1 мл концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода, герметизируют реактор и помещают его в сушильный шкаф с температурой 160—180°С на 45 минут.

2.5.7. Минерализация продуктов питания растительного происхождения

При минерализации сырого материала поступают следующим образом. Измельченный материал массой около 1 г помещают на часовое стекло, взвешивают на аналитических ве-

сах, переносят во фторопластовый сосуд, вновь взвешивают стекло с остатками пробы и определяют точную массу пробы. К пробе во фторопластовый сосуд прибавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты, сосуд герметизируют и помещают реактор в сушильный шкаф с температурой 160—180°С на 60 минут.

Сухой растительный материал массой около 500 мг взвешивают на торсионных весах, переносят во фторопластовый сосуд, смачивают 1 мл дистиллированной воды и добавляют 4 мл концентрированной азотной кислоты, герметизируют сосуд и ставят реактор в сушильный шкаф с температурой 170—190°С на 60 минут.

2.5.8. Минерализация почвы и донных отложений

Навеску почвы или донных отложений массой 500 мг помещают во фторопластовый сосуд, смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, добавляют 3 мл концентрированной (или разбавленной 2 : 1) азотной кислоты, герметизируют сосуды и помещают их в прогретый до 200°С сушильный шкаф на 1 час. После охлаждения сосудов содержимое вкладыша фильтруют в мерную посуду, обмывают вкладыш дистиллированной водой и фильтруют в ту же посуду. Фильтрат доводят дистиллированной водой до метки и записывают полученный объем.

2.6. Техника безопасности

Подготовку материала и минерализацию проб необходимо проводить в хорошо освещенном помещении, оснащенном общеобменной и местной приточно-вытяжной вентиляцией.

Необходимо использовать для работы специальные химические столы или другие столы, оснащенные бортами.

Работу необходимо проводить в спецодежде (халат, перчатки резиновые, фартук полиэтиленовый).

Подготовку материала можно проводить в общем лабораторном помещении, а минерализацию проб — в отдельной, изолированной комнате.

Для минерализации нельзя пользоваться неисправными, проржавевшими, плохо завинчивающимися герметичными реакторами.

С момента установки реакторов в сушильный шкаф до окончания озоления проб входить и находиться в комнате для

минерализации категорически запрещается, так как в реакторах развиваются давления до 10—15 атм и выше.

Открывать герметичные реакторы можно только после полного их остывания во избежание разбрызгивания минерализата.

Выключение сушильного шкафа должно осуществляться дистанционно (вне помещения, где находятся сушильные шкафы).

Для предотвращения падения реакторов их переноска должна проводиться в специальных ящиках, снабженных рукоятками.

Нагревательные приборы должны подключаться и эксплуатироваться в соответствии с требованиями электробезопасности.

В лаборатории должна находиться аптечка для оказания первичной доврачебной медицинской помощи и при химических и термических ожогах.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ БЕСПЛАМЕННЫМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ*

Ртуть и ее соединения находят широкое применение в народном хозяйстве — химической промышленности, тяжелой индустрии, сельскохозяйственном производстве и т. д.

Фоновые содержания ртути в воздухе — $2 \cdot 10^{-5}$ мг/м^3, в воде — 0,07—0,40 мкг/л, в почве и донных отложениях — 0,01—0,14 мг/кг. Предельно допустимая концентрация ртути в воздухе равна $3 \cdot 10^{-4}$ мг/м^3, в воде — 0,5 мкг/л, в почве — 2,1 мг/кг.

Из окружающей среды ртуть попадает в пищевые продукты. В настоящее время допускаются следующие остаточные количества ртути в продуктах питания: молоке — 0,005, овощах — 0,02, мясе — 0,03, хлебе — 0,01 мг/кг.

Проникая в организм человека, ртуть может вызывать хроническую интоксикацию, характер и течение которой зависит от пути попадания в организм и от вида соединения ртути. Симптомы ртутного отравления — неспецифичны, клинические признаки — немногочисленные, поэтому при диагностике

---

* Методика анализа разработана М. Т. Дмитриевым, Э. И. Грановским и А. Я. Слащевым.

ртутных отравлений важное значение отводится лабораторным исследованиям.

Фоновые содержания ртути в крови 1—5 мкг/л, в моче — 5—25 мкг/л.

3.1. Принцип анализа

Аналитическую навеску пробы или аналитический объем предварительно минерализованной в герметичных условиях пробы подвергают термическому воздействию, выделяющиеся при этом пары ртути, воды и других веществ, дым барботируют через слой воды, подают в ячейку с сорбентом из благородного металла (предпочтительно — золота), где пары ртути осаждаются на сорбенте с образованием амальгамы, а остальные компоненты выходят из ячейки. Сорбент нагревают и выделившиеся пары ртути вводят в измерительную кювету атомно-абсорбционного ртутного фотометра, которую просвечивают резонансным излучением ртути с длиной волны 253,7 нм, измеряют интенсивность света, прошедшего через кювету до и после введения паров ртути, определяют величину оптического поглощения и по калибровочному графику находят количество ртути в испытуемом образце.

При определении ртути в воздухе известный объем воздуха вводят в печь термовозгонки, а оттуда непосредственно в ячейку с сорбентом.

При определении ртути методом «холодного пара» атомный пар получают химическим восстановлением ионов ртути в растворе с помощью двухлористого олова или аскорбиновой кислоты и переносят его, минуя барботер, в ячейку с золотым сорбентом.

3.2. Чувствительность определения

Чувствительность определения ртути зависит от аналитических возможностей используемого фотометра. Для прибора, разработанного авторами (см. журнал «Гигиена и санитария», 1983, № 9, с. 50—53), абсолютная чувствительность определения составляет 0,0001 мкг, определяемая концентрация — 0,0001 мг/л. При принятых в данной методике условиях анализа предельно обнаруживаемая концентрация ртути в воздухе составляет $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ мг/м^3, в воде — 0,1 мкг/л, в почве и донных отложениях — 0,001 мг/кг, в пищевых продуктах — 0,001 мг/кг, в крови — 0,2 мкг/л при прямом определении и

0,25 мкг/л — при анализе минерализата, в моче — 0,1 мкг/л при прямом определении и 0,25 мкг/л — при анализе минерализата.

3.3. Мешающие влияния

Барий, свинец, лантан, молибден, никель, хром, ванадий, вольфрам, кобальт, кадмий, висмут, стронций, цинк, сурьма, магний, калий, натрий, фтор, бром, йод при концентрации до 1 г/л или 1 г/кг пробы не оказывают влияния на процесс определения ртути методом термовосстановления и холодного пара. Влияют благородные металлы, теллур и селен. Сигнал 0,25 мкг ртути уменьшается вдвое в присутствии 1 мкг золота, 1,5 мкг теллура, 5 мкг серебра, 10 мкг платины и 200 мкг селена.

3.4. Аппаратура и посуда

Беспламенный атомно-абсорбционный ртутный фотометр типа РАФ-1М (СССР), MHS-20 (США) или описанный выше (раздел 1.4) и в работе авторов (см. журнал «Гигиена и санитария», 1983, № 9, с. 50—53).

Электрическая трубчатая печь с регулируемой температурой до 1000°С для термовосстановления ртути.

Электроаспиратор для отбора проб воздуха.

Весы аналитические или торсионные.

Герметичные сосуды для минерализации проб.

Сушильный шкаф с регулируемой температурой до 250°С.

Лабораторный автотрансформатор типа РНО-250-2А.

Кварцевая ячейка диаметром 5 мм с золотым сорбентом, представляющим собой нихромовую проволоку диаметром 0,23 мм, свитую в спираль диаметром 3,5 мм, поверх которой виток к витку по всей длине нихромовой проволоки навита золотая нить диаметром 0,07 мм.

Барботер — поглотитель Зайцева.

Трехходовые стеклянные краны.

Полихлорвиниловые шланги диаметром 5 мм.

Пипетки с делениями на 1, 2 и 5 мл.

Колбы мерные на 100 и 200 мл.

Кварцевые лодочки емкостью 2—5 мл.

3.5. Реактивы и растворы

Азотная кислота, концентрированная, х.ч.

Перекись водорода, концентрированная (пергидроль), х.ч.

Бихромат калия $K_2Cr_2O_7$, х.ч.

Нитрат ртути $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$, х.ч.

Раствор бихромата калия в азотной кислоте для разбавления стандартных растворов и обработки посуды: 0,1 г бихромата калия помещают в мерную колбу на 200 мл, растворяют в 10 мл концентрированной азотной кислоты и доводят дистиллированной водой до метки.

Исходный раствор ртути: 0,1663 г нитрата ртути помещают в химический стакан, добавляют 50 мл разбавленной 1 : 1 азотной кислоты, после растворения соли раствор переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. 1 мл полученного раствора содержит 1000 мкг ртути.

Рабочие стандартные растворы ртути готовят разведением исходного раствора: раствор № 1 — 1 мл исходного раствора помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки раствором бихромата калия в азотной кислоте. 1 мл полученного раствора содержит 10 мкг ртути. Раствор № 2 — 1 мл раствора № 1 помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки раствором бихромата калия в азотной кислоте. 1 мл полученного раствора содержит 0,1 мкг ртути.

3.6. Отбор и подготовка проб к анализу

Отбор проб проводят в стеклянную, предварительно обработанную посуду. Обработка посуды проводится следующим образом. Заполняют посуду приготовленным раствором бихромата калия в азотной кислоте и выдерживают при комнатной температуре в течение суток, после чего тщательно промывают дистиллированной водой и просушивают в сушильном шкафу в течение 1 часа при 200°С.

1. Отбор проб воздуха производят согласно СТ СЭВ 1925-79 непосредственно во время измерения.

2. Отбор проб воды производят в обработанную посуду согласно ГОСТ 24481-80 и ГОСТ 18963-73, консервируют раствором бихромата калия в азотной кислоте и хранят герметично закрытыми в холодильнике при 5—10°С.

3. Отбор проб почвы производят на глубину пахотного слоя методом конверта в количестве 0,5—1,0 кг, высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через почвенные сита с размером ячеек 200 меш. Хранят герметично закрытыми без добавления консерванта при комнатной температуре.

4. Пробы донных отложений отбирают со дна водоемов, с поверхности, круглогодично контактирующей с водой, просушивают до воздушно-сухого состояния, усредняют, просеивают и отбирают фракцию крупностью 200 меш. Хранят в герметично закрытой посуде без добавления консерванта при комнатной температуре.

5. Растительный материал отбирают в количестве 0,5—1,0 кг, тщательно промывают проточной, а затем дистиллированной водой, высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и измельчают. Хранят в герметично закрытой посуде без добавления консерванта при комнатной температуре.

6. Пищевые продукты отбирают в соответствии с гигиеническими рекомендациями по СТ СЭВ 3013-81 и готовят к анализу по СТ СЭВ 3014-81. Хранят в герметично закрытой посуде без добавления консерванта при комнатной температуре.

7. Отбор проб молока производят по ГОСТ 3622-68. Хранят в холодильнике герметично закрытыми без добавления консерванта.

8. В цельную кровь добавляют гепарин из расчета 0,1 мл (500 ед.) на 10 мл крови. Пробы хранят герметично закрытыми в холодильнике без добавления консерванта.

9. Пробы мочи помещают в обработанную посуду, консервируют концентрированной азотной кислотой (8 мл на 100 мл пробы), хранят герметично закрытыми в холодильнике при температуре 5—10°С.

10. Биологические пробы (волосы, ногти, зубы и кости) массой до 5 г замачивают в дистиллированной воде, подкисленной азотной кислотой, на 2—3 часа. Скальпелем удаляют с ногтей грязь, с зубов и костей — приставшие мягкие ткани, тщательно промывают проточной водой и трижды ополаскивают дистиллированной водой. Промытые пробы сушат при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и хранят герметично закрытыми при комнатной температуре.

11. Ткани мышц и внутренних органов (печень, почки, сердце, легкие, мозг) массой 3—5 г измельчают скальпелем на стекле и хранят герметично закрытыми без добавления консерванта в морозильной камере холодильника.

3.7. Ход анализа

Отобранные пробы можно анализировать непосредственно или после минерализации в герметичных условиях. Масса пробы, взятой для анализа, при минерализации составляет

0,5 г для почвы, донных отложений, пищевых продуктов и биоматериала, 2 мл — для воды, крови и мочи. Конечный объем минерализата — 5 мл.

Определение ртути в минерализатах может выполняться как методом термовосстановления, так и методом «холодного пара» — химическим восстановлением ионов ртути с помощью 20% раствора двухлористого олова (2—3 капли на 1 мл минерализата) или 5% раствора аскорбиновой кислоты (1 мл на 1 мл минерализата). Пары ртути, минуя барботер, потоком воздуха переносят в ячейку с золотым сорбентом со скоростью 0,6—0,8 л/мин.

3.7.1. Воздух

Анализируемый воздух со скоростью 0,5 л/мин в течение 10—12 минут прокачивают через ячейку с золотым сорбентом, после чего ее соединяют трехходовым стеклянным краном с измерительной кюветой атомно-абсорбционного фотометра. Сорбент нагревают электрическим током силой 3 А от лабораторного автотрансформатора до температуры 1100—1200°С. Выделившиеся пары ртути со скоростью 0,8 л/мин переносят в измерительную кювету атомно-абсорбционного ртутного фотометра и измеряют количество ртути, выделившейся при термическом разрушении амальгамы.

3.7.2. Вода

Пробу воды объемом 1 мл помещают в кварцевую лодочку, вносят ее в электрическую печь термовосстановления, прогретую до 600°С, и испаряют в течение 3 минут. Продукты термовозгонки пропускают со скоростью 0,4 л/мин через поглотитель Зайцева, в который помещено 15—20 мл дистиллированной воды, имеющей температуру 5—10°С. При этом пары воды конденсируются, другие компоненты с той же скоростью переносят в кварцевую ячейку с золотым сорбентом, где пары ртути сорбируются, образуя амальгаму, а другие компоненты выбрасываются в атмосферу. Затем ячейку соединяют с измерительной кюветой атомно-абсорбционного ртутного фотометра и проводят измерение количества сорбированной ртути, как при анализе воздуха.

3.7.3. Почва, донные отложения, пищевые продукты, биоматериал

Пробу массой 0,1 г помещают в кварцевую лодочку, которую вносят в печь термовосстановления, прогретую до 1000°С, и подвергают нагреву в течение 4 минут. Продукты термовоз-

гонки со скоростью 0,4 л/мин пропускают через барботер и ячейку с золотым сорбентом, выполняя в дальнейшем анализ, как описано выше.

3.7.4. Моча

1 мл помещают в кварцевую лодочку, которую вводят в печь термовосстановления, прогретую до 300°С, и испаряют в течение 3 мин, производя в дальнейшем те же операции, что и при анализе воды.

3.7.5. Кровь

0,5 мл цельной крови помещают в кварцевую лодочку, которую вводят в печь термовосстановления, нагретую до 900°С, и сжигают образец в течение 4 минут. Дальнейшие операции те же, что и при анализе воды.

Содержание ртути в каждой пробе определяют в 3—5 параллелях, рассчитывают результаты анализа и усредняют их.

3.8. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов в мерных колбах на 200 мл, как указано в таблице.

Таблица

Приготовление шкалы стандартов для определения ртути

Используемый раствор	Номер стандартного раствора					
	1	2	3	4	5	6
Рабочий станд. р-р № 1 (10 мг/л), мл	—	—	—	0,1	0,2	0,5
Рабочий станд. р-р № 2 (0,1 мг/л), мл	1,0	2,0	5,0	—	—	—
Р-р бихромата калия в азотной к-те, мл	До метки	До метки	До метки	До метки	До метки	До метки
Содержание ртути в растворе, мкг/л	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	25,0

Стандартные растворы №№ 1—6 помещают в кварцевые лодочки и измеряют как пробы воды. Измеряют оптическую плотность поглощения пятикратно для каждого стандартного раствора, результаты усредняют и строят калибровочный график в координатах «Оптическая плотность—концентрация».

3.9. Расчет анализа

Содержание ртути в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$C = C_м / P \text{ (мкг/кг или мкг/л)}, \qquad (1)$$

где $C_м$ — количество ртути в аналитической навеске или аналитическом объеме, рассчитанное по калибровочному графику (нг);

P — масса аналитической навески (г) или величина аналитического объема (мл), взятых для анализа.

Определяют содержание ртути в используемых при подготовке проб реактивах. В случае их загрязнения ртутью значение холостой пробы вычитают из конечного результата анализа.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ*

Кадмий один из наиболее опасных тяжелых металлов. Роль кадмия как необходимого микроэлемента не доказана. Всасывается примерно 5% кадмия, поступившего перорально. При недостатке кальция и железа всасывание усиливается. Кадмий откладывается главным образом в почках и печени. Выводится из организма очень медленно: период полувыведения — 16—33 лет. С возрастом кадмий накапливается в организме и к 50 годам у лиц, не имеющих с ним профессионального контакта, находится в количестве 20—30 мг. Кадмий способен вызывать нарушения в минеральном обмене кости, что проявляется хрупкостью костей. Воздействие кадмия нарушает распределение и метаболизм цинка. Селен предохраняет животных от токсического действия кадмия. Кадмий может препятствовать всасыванию меди в кишечнике. Кадмий может вызвать анемию, расстройство функции печени, обладает канцерогенным и тератогенным эффектами.

При диагностике интоксикации определение кадмия в крови и моче может иметь важное значение. Концентрация кадмия в моче 10 мкг/л сигнализирует об угрожающем или наступившем поражении почечных канальцев. Уровень кадмия в крови 10 мкг/л свидетельствует, что имеет место значительное воздействие кадмия. Специфического лечения хронического отравления кадмием нет.

---

* Методика анализа разработана М. Т. Дмитриевым, Э. И. Грановским, Л. И. Зайцевой, А. А. Лукашевым, С. В. Хаскиной, Н. К. Шишковой.

4.1. Принцип анализа

Метод основан на минерализации проб в герметично закрытых или открытых химических сосудах концентрированной азотной кислотой и пергидролем, введении минерализатов в пропан-бутан-воздушное пламя и определении концентрации кадмия путем измерения величины оптического поглощения на резонансной линии этого элемента.

4.2. Чувствительность определения

Чувствительность определения кадмия в минерализатах составляет 0,01 мг/л. Требуемой чувствительности анализа кадмия в тех или иных объектах достигают, меняя соотношение навески пробы, взятой для анализа, и конечного объема минерализата.

4.3. Мешающие влияния

Элементы, присутствующие в пробах, не оказывают влияния на определение кадмия, за исключением калия и натрия, когда их концентрация превышает 0,25 моль/л.

4.4. Аппаратура и посуда

Атомно-абсорбционный спектрофотометр.
Весы аналитические и торсионные.
Сушильный шкаф с регулируемой температурой до 250°С.
Электрическая плитка с закрытой спиралью с регулируемой мощностью нагрева.
Герметичные сосуды для минерализации.
Стаканы химические термостойкие на 100—250 мл.
Пипетки с делениями на 1, 2, 5 и 10 мл.
Колбы мерные на 25, 100, 200 и 1000 мл.
Пробирки градуированные на 10 мл.
Пинцет медицинский.
Скальпель.
Стекло для измельчения тканей внутренних органов.
Часовое стекло для взвешивания.
Мерные цилиндры для приготовления разбавленной кислоты.
Фарфоровая ступка с пестиком.
Чашки Петри.
Стеклянные бюксы.

4.5. Реактивы и растворы

Перекись водорода, концентрированная (пергидроль).

Азотная кислота, концентрированная.

5% раствор азотной кислоты для приготовления стандартных растворов: 56,7 мл концентрированной азотной кислоты помещают в мерный сосуд на 1000 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Исходный раствор кадмия: 0,5509 г кадмия азотнокислого $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ растворяют в химическом стакане в 50 мл дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу на 200 мл и доводят раствор до метки 5% азотной кислотой. 1 мл полученного раствора содержит 1 мг кадмия.

Рабочие стандартные растворы кадмия готовят разведением исходных растворов: раствор № 1 — 10 мл исходного раствора помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки 5% азотной кислотой. 1 мл полученного раствора содержит 100 мкг кадмия; раствор № 2 — 1 мл исходного раствора помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки 5% азотной кислотой. 1 мл полученного раствора содержит 10 мкг кадмия.

4.6. Отбор и подготовка проб к анализу

1. Отбор проб почвы производят на глубину пахотного слоя методом конверта в количестве 0,5—1,0 кг, высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через почвенные сита с размером ячеек 200 меш.

2. Отбор проб воды производят в соответствии с принятыми гигиеническими рекомендациями по ГОСТ 24481-80 и ГОСТ 18963-73.

3. Растительный материал отбирают в количестве 0,5—1,0 кг, тщательно промывают проточной, а затем дистиллированной водой, высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и измельчают.

4. Пищевые продукты отбирают в соответствии с гигиеническими рекомендациями по СТ СЭВ 3013-81 и готовят к анализу по СТ СЭВ 3014-81.

5. Отбор проб молока производят по ГОСТ 3622-68.

6. При отборе крови в нее добавляют гепарин из расчета 0,1 мл гепарина (500 ед.) на 10 мл крови. Пробы хранят в холодильнике. При длительном хранении негепаринизированной крови ее высушивают в сушильном шкафу при 80—100°С,

фиксируют начальный вес сырой крови P_1 и конечный вес сухой крови P_2. Высушенный образец измельчают в фарфоровой ступке и хранят в пакете из кальки при комнатной температуре.

7. Биологические пробы (волосы, ногти, зубы и кости) массой до 5 г замачивают в дистиллированной воде, подкисленной азотной кислотой, на 2—3 часа. Скальпелем удаляют с ногтей грязь, с зубов и костей — приставшие мягкие ткани, тщательно промывают проточной водой и трижды ополаскивают дистиллированной водой. Промытые пробы сушат при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и хранят в пакетах из кальки при комнатной температуре.

8. Ткани мышц и внутренних органов (печень, почки, сердце, легкие, мозг) массой 3—5 г измельчают скальпелем на стекле и хранят в морозильной камере в чашках Петри или стеклянных бюксах.

4.7. Ход анализа

Минерализацию проб проводят преимущественно в герметичных стальных сосудах с тефлоновыми вкладышами, а при их отсутствии в открытых химических сосудах азотной кислотой и пергидролем. Минерализацию проб ведут в 2—3 параллелях, определяют содержание кадмия в каждом из полученных минерализатов, рассчитывают результаты анализа и усредняют их.

4.7.1. Минерализация в герметичных сосудах (см. раздел 2)

4.7.2. Минерализация в открытых химических сосудах.

Почва

500 мг почвы помещают в термостойкий химический стакан емкостью 100—250 мл, смачивают водой, добавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл пергидроля, нагревают до кипения на плитке с закрытой спиралью и проводят минерализацию при температуре кипения смеси, упаривая раствор до влажных солей. При неполном разложении повторно добавляют азотную кислоту и пергидроль в тех же количествах и процесс повторяют. После охлаждения минерализат переносят в мерную колбу на 25 мл, стакан обмывают дистиллированной водой, доводят раствор до метки дистиллированной водой, фильтруют.

При необходимости определения содержания в почве растворимых форм кадмия его экстрагируют 1 н азотной кислотой. На 1 г почвы расходуют 2,5 мл экстрагента. Продолжительность экстракции 1 час. Полученные вытяжки фильтруют, в фильтрах определяют количество кадмия.

Вода

20 мл пробы воды подвергают минерализации, медленно упаривая с 5 мл концентрированной азотной кислоты в термостойких химических стаканах на плитке с закрытой спиралью до 2—3 мл. Переносят минерализат в мерные пробирки и доводят объем до 5 мл дистиллированной водой.

Растительный материал, пищевые продукты, биоматериал

Навеску пробы массой 0,5—1,0 г помещают в термостойкий химический стакан емкостью 100—250 мл, смачивают водой, добавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл пергидроля и проводят минерализацию так же, как и почвы. Конечный объем минерализата доводят до 7—10 мл.

Молоко

10 мл молока разбавляют в химическом стакане емкостью 100—250 мл вдвое дистиллированной водой, добавляют 5 мл азотной кислоты и 5 мл пергидроля, проводят минерализацию на плитке с закрытой спиралью при слабом нагреве, упаривая пробу до влажных солей. При неполном разложении пробы процесс повторяют.

4.7.3. Условия атомно-абсорбционного определения

В полученном минерализате количественно определяют содержание кадмия на атомно-абсорбционном спектрофотометре, получая атомный пар элемента в пропан-бутан-воздушном пламени.

Проводят замеры минерализатов и стандартных растворов. Строят калибровочный график, по которому находят концентрацию кадмия в минерализате. Окончательный расчет содержания металла ведут по формуле.

Расход пропан-бутана — 0,3—0,4 л/мин, воздуха — 7—8 л/мин. Рабочий ток лампы с полым катодом ЛСП-1 — 20—30 мА. Длина волны резонансной линии кадмия — 228,8 нм.

4.8. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов в мерных колбах на 100 мл, как указано в таблице.

Таблица

Приготовление шкалы стандартов для определения кадмия

Используемый реактив	Номер стандартного раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Рабочий стандартный р-р № 1 (100 мг/л), мл	—	—	—	—	—	1,0	2,0	5,0
Рабочий стандартный р-р № 2 (10 мг/л), мл	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	—	—	—
5% р-р азотной кислоты, мл	До метки	До метки	До метки	До метки	До метки	До метки	До метки	До метки
Содержание кадмия в растворе, мг/л	0,01	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	5,00

Стандартные растворы №№ 1—8 распыляют и атомизируют в пламени, измеряют их оптическую плотность на аналитической линии кадмия. Калибровочный график строят в координатах «Оптическая плотность — концентрация».

4.9. Расчет анализа

Содержание элемента в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$C = C_м \cdot O_м / P, \quad \text{(мг/кг или мг/л)} \qquad (1)$$

где $C_м$ — концентрация кадмия в минерализате, найденная по калибровочному графику, мг/л;

$O_м$ — конечный объем минерализата, мл;

P — навеска пробы, взятая для анализа (г), или объем пробы, взятый для анализа (мл).

При анализе высушенных образцов расчет содержания кадмия на сырой вес ведут по формуле:

$$C = \frac{C_м \cdot O_м}{P} \cdot \frac{P_2}{P_1}, \quad \text{(мг/кг)} \qquad (2)$$

где $C_м$, $O_м$ и P — имеют те же значения, что и в (1);

P_1 — масса сырого образца, г;
P_2 — масса высушенного образца, г.

Определяют содержание кадмия в используемых при подготовке проб реактивах. В случае их загрязнения кадмием значение холостой пробы вычитают из конечного результата анализа.

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ПОЧВАХ, РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ВОДЕ*

Свинец, выделяющийся в процессе металлургического производства при переработке полиметалических и других руд, сжигании каменноугольного топлива и с выхлопными газами транспорта, выпадает на поверхность почвы с пылью, осадками и, накапливаясь в ней, может по пищевым цепочкам попадать в организм человека и животных. Определение валовых количеств свинца в почве, воде и растительном материале имеет большое значение, так как эти данные позволяют дать соответствующие гигиенические рекомендации.

Содержание свинца в земной коре, в среднем, составляет 13 мг/кг, в почвах — 5—25 мг/кг, растительных материалах — 0—10 мг/кг.

ПДК свинца в воде водоемов — 0,1 мг/л, в почве — 20 мг/кг.

5.1. Принцип определения

Атомно-абсорбционный метод определения свинца в почве и растительном материале основан на минерализации образцов в герметичных сосудах с помощью азотной кислоты и измерении величины атомного поглощения свинца при введении полученных растворов в пламя. Содержание свинца в воде определяется прямым методом.

5.2. Чувствительность определения

Чувствительность определения составляет 0,1 мкг/мл исследуемого раствора. При указанных ниже условиях анализа минимально обнаруживаемые концентрации свинца в почве равняются 2 мг/кг, растительных материалах — 1,4 мг/кг, воде — 0,025 мг/л.

---

* Методика анализа разработана Э. И. Грановским и Т. Н. Чеплиевой.

5.3. Мешающие влияния

Определению не мешают натрий и калий при концентрации в растворе до 10 мг/мл, цинк, ванадий, никель, магний, железо — до 20, кальций — до 30, хром — до 40, стронций и цирконий — до 60, марганец — до 100 мг/мл. Не мешает присутствие в растворе анионов хлора, брома, фтора, йода, хлорной, соляной, азотной кислоты и пергидроля. Серная кислота мешает с концентрации 5% по объему.

5.4. Аппаратура и посуда

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с атомизацией в пламени пропан-бутан-воздух.

Весы торсионные или аналитические.

Сушильный шкаф с регулируемой температурой до 250°С.

Герметичные сосуды с тефлоновыми вкладышами емкостью 25 мл.

Пипетки на 1, 2, 5, 10, 25 мл.

Колбы мерные на 25, 100 мл.

Пробирки градуированные на 10 мл.

Термостойкие химические стаканы на 100 мл.

5.5. Реактивы и растворы

Азотная кислота, концентрированная.

5%-ный раствор азотной кислоты для приготовления стандартных растворов: 56,7 мл концентрированной азотной кислоты разбавляют дистиллированной водой и доводят до 1 л.

Исходный раствор свинца: 200 мг металлического свинца высокой чистоты растворяют в 50 мл разбавленной 1 : 1 азотной кислоты и доводят объем до 200 мл дистиллированной водой. 1 мл раствора содержит 1000 мкг свинца.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 100 мкг/мл свинца готовят соответствующим разведением исходного раствора свинца 5%-ным раствором азотной кислоты.

5.6. *Отбор проб*

1. Пробы почвы отбирают с двух горизонтов 0—5 см и 30—40 см. Пробы измельчают, усредняют, просеивают и отбирают фракцию крупностью 200 меш.

2. Наружную поверхность образцов растительного материала (картофель, свекла, морковь, редька, капуста, лук,

баклажаны и т. п.) тщательно отмывают от следов почвы. В каждом образце отделяют наружные и внутренние слои, которые затем анализируют порознь для определения зон преимущественного накопления свинца. Образцы измельчают и перемешивают, получают среднюю пробу и высушивают в естественных условиях.

3. Пробы воды отбирают стандартным способом.

5.7. Ход анализа

1. Навеску почвы 500 мг помещают в тефлоновый вкладыш, смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, приливают 3 мл концентрированной азотной кислоты, герметизируют сосуды и помещают их на 1 час в прогретый до 200°С сушильный шкаф. После охлаждения сосудов раствор переносят в мерную колбу на 25 мл, доводят до метки дистиллированной водой, фильтруют и фильтрат вносят в пропан-бутан-воздушное пламя для проведения измерений.

2. 500 мг высушенного образца растительного материала смачивают 1 мл дистиллированной воды, приливают 4 мл концентрированной азотной кислоты, герметизируют сосуды с тефлоновыми вкладышами, помещают в прогретый до 170°С сушильный шкаф на 1 час. Из охлажденных сосудов минерализат переносят в мерные пробирки, доводят объем до 7—10 мл дистиллированной водой и анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре.

3. Пробы воды концентрируют, упаривая 20 мл образца с 5 мл концентрированной азотной кислоты, в термических химических стаканах на горячей плитке до 2—3 мл. Минерализат переносят в мерные пробирки, доводят объем до 5 мл и анализируют в пропан-бутан-воздушном пламени.

Минерализацию образцов проводят в 2—3 повторностях, замеры проб и стандартных растворов осуществляют трехкратно и результаты усредняют.

4. Условия атомно-абсорбционного определения: длина волны аналитической линии свинца — 283,3 нм; расход пропан-бутана — 0,3—0,4 л/мин; расход воздуха — 8 л/мин; рабочий ток лампы с полым катодом — 20—30 мА; напряжение на фотоумножителе — 600—800 В.

5.8. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов, как указано в таблице.

Таблица

Приготовление шкалы стандартов для определения свинца

Используемый реактив	Номер стандартного раствора						
	0	1	2	3	4	5	6
Рабочий стандартный раствор, мл	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0
5%-ный раствор азотной кислоты, мл	100,0	99,9	99,8	99,5	99,0	98,0	95,0
Содержание свинца, мг/л	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0

Стандартные растворы распыляют и атомизируют в пламени, измеряют оптическую плотность пламени на аналитической линии свинца. График строят в координатах «Оптическая плотность — концентрация».

5.9. Расчет анализа

Если $C_м$ — концентрация свинца в минерализате, мкг/мл;
A — конечный объем исследуемого раствора, мл;
B — навеска почвы или растительного материала (г) или объем воды, взятые для анализа (мл),

то концентрация свинца в пробе равна:

$$C = \frac{A}{B} \cdot C_м \text{ (мг/кг или мг/л)}.$$

6. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В КРОВИ, НОГТЯХ, ВОЛОСАХ, ЗУБАХ, МОЧЕ, ЖЕЛУДОЧНОМ СОКЕ И ДУОДЕНАЛЬНОМ СОДЕРЖИМОМ*

Выплавка свинца на заводах, выбросы отходов свинцовоплавильных заводов, производство свинецсодержащих соединений и изделий приводят к поступлению свинца в окружающую среду, а оттуда в организм человека и животных. Это вызывает изменения в нервной системе, крови и т. д. Определение свинца в биосубстратах имеет важное диагностическое значение.

Содержание свинца «в норме» составляет в крови 17—26 мкг%, в моче — 0—0,03 мг/л.

* Методика анализа разработана Э. И. Грановским и Т. Н. Чеплиевой.

6.1. Принцип анализа

Атомно-абсорбционный метод основан на способности свободных атомов элемента селективно поглощать излучение резонансных линий определенной длины волны.

При определении свинца в крови, ногтях, волосах и зубах проводят минерализацию проб в герметично закрытых или открытых сосудах концентрированной азотной кислотой и пергидролем, атомизацию элемента в пламени и измерение величины атомной абсорбции.

При определении свинца в моче, желудочном соке и дуоденальном содержимом проводят минерализацию проб концентрированной азотной кислотой и пергидролем в термостойких химических стаканах, атомизацию элемента в пламени, измеряют величину абсорбции и учитывают вклад неселективного поглощения.

6.2. Чувствительность определения

Чувствительность определения составляет 0,1 мкг/мл исследуемого раствора. При указанных ниже условиях анализа минимально обнаружимые концентрации свинца в крови составляют 10—30 мкг%, ногтях — 4 мг/кг, волосах и зубах — 2 мг/кг, моче — 0,04 мг/л, желудочном соке и дуоденальном содержимом — 0,05 мг/л.

6.3. Мешающие влияния

Определению не мешают кобальт, хром, цинк, марганец, молибден, олово, ванадий, железо, литий, магний, алюминий, кадмий, медь, бром, фтор, соляная, хлорная, азотная кислоты, перекись водорода.

Мешают определению натрий и калий, если их концентрация в растворе превышает 10 мг/мл, и кальций — свыше 30 мг/мл, а также серная кислота при концентрации выше 5%.

6.4. Аппаратура и посуда

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с атомизацией в пламени пропан-бутан-воздух.

Весы торсионные или аналитические.

Сушильный шкаф с регулируемой температурой до 250°С.

Герметичные сосуды с тефлоновыми вкладышами емкостью 25 мл.

Пипетки на 1, 2, 5, 10 и 25 мл.
Колбы мерные на 100 мл.
Пробирки градуированные на 10 мл.
Термостойкие химические стаканы на 100 мл.

6.5. Реактивы и растворы

Перекись водорода, концентрированная.
Азотная кислота, концентрированная.
5%-ный раствор азотной кислоты для приготовления стандартных растворов: 56,7 мл концентрированной азотной кислоты разбавляют дистиллированной водой и доводят до 1 л.
Исходный раствор свинца: 200 мг металлического свинца высокой чистоты растворяют в 50 мл разбавленной 1 : 1 азотной кислоты и доводят объем до 200 мл дистиллированной водой. 1 мл раствора содержит 1000 мкг свинца.
Рабочий стандартный раствор с содержанием 100 мкг/мл свинца готовят разведением 10 мл исходного раствора свинца 5%-ным раствором азотной кислоты, доводя объем до 100 мл.

6.6. Отбор проб

1. Для анализа отбирают 7—10 мл венозной крови, в которую добавляют 0,1 мл гепарина (500 ед.).
2. Волосы отбирают в количестве 0,25—0,50 г, ногти — 0,1—0,2 г. Отобранные пробы волос, ногтей и зубов отмывают подкисленной азотной кислотой, дистиллированной водой и высушивают.
3. Для проведения анализа необходимо 150—200 мл суточной мочи.
4. Для анализа берут не менее 20 мл желудочного сока и дуоденального содержимого. Пробы желудочного сока фильтруют.

6.7. Ход анализа

Кровь

Для анализа отбирают 7—10 мл венозной крови, проводят 2—3 параллельных разложения, определяя свинец в каждом из полученных минерализатов. 2 мл цельной крови помещают в тефлоновый вкладыш, приливают 2 мл концентрированной азотной кислоты, а затем через 30 мин медленно добавляют 1 мл пергидроля. Вкладыши с содержимым вставляют в металлические сосуды, которые герметизируют и помещают в су-

шильный шкаф с температурой 165°С на 1 час. После охлаждения сосудов минерализат переносят в градуированную пробирку и доводят общий объем до 5—6 мл дистиллированной водой. Этот раствор распыляют в пламя и измеряют оптическую плотность.

При использовании открытых сосудов 5 мл крови помещают в термостойкий стакан, приливают 5 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл пергидроля, проводят минерализацию на горячей плитке до влажных солей. Особое внимание следует обращать на то, чтобы в начальный момент проба при вспенивании не выплеснулась из стакана. Если минерализация прошла не полностью, вторично добавляют по 5 мл концентрированной азотной кислоты и пергидроля. Полученный минерализат переносят в градуированную пробирку, обмывая несколько раз стакан дистиллированной водой. Конечный объем минерализата 6—7 мл.

Ногти

Отвешивают 0,1 г ногтей и минерализуют 3 мл разбавленной 2 : 1 азотной кислоты в герметичных сосудах при температуре 165°С в течение 1 часа. После охлаждения сосудов раствор переносят в градуированную пробирку и доводят объем до 4 мл дистиллированной водой.

Волосы

Отвешивают 0,25 г волос и минерализуют смесью 3 мл разбавленной 2 :1 азотной кислоты и 1 мл пергидроля в герметичных сосудах в течение 1 часа при температуре 165°С. Охлажденный минерализат переносят из сосуда в пробирку и доводят объем раствора до 5 мл дистиллированной водой.

Зубы

Отобранный образец измельчают, отвешивают 0,25 г и минерализуют смесью 3 мл разбавленной 2 :1 азотной кислоты и 1 мл пергидроля в герметичных сосудах в течение 1 часа при температуре 165°С. Конечный объем минерализата 5 мл.

Моча

Для анализа необходимо 150—200 мл суточной мочи. Проводят четыре параллельных разложения образца мочи. По 25 мл мочи наливают в термостойкий химический стакан, до-

бавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты, 5 мл пергидроля и проводят минерализацию на горячей плитке, доводят объем до 2—3 мл. Охлажденные минерализаты переносят в градуированные пробирки, обмывая стаканы несколько раз дистиллированной водой. Конечный объем минерализата 8—10 мл.

Для учета величины неселективного поглощения в пламени при атомно-абсорбционном измерении свинца проводят осаждение свинца в двух из полученных минерализатах. Для этого в третий и четвертый стаканы добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака, тщательно перемешивают, доводят кислотность растворов до значения pH 8—10, при которой свинец выпадает в осадок. Стаканы оставляют на 15—30 минут до образования осадка, фильтруют, осадок отбрасывают, а фильтрат доводят до конечного объема 8—10 мл дистиллированной водой.

Желудочный сок и дуоденальное содержимое

При анализе проб желудочного сока и дуоденального содержимого проводят по 2 параллельных разложения образца. 10 мл желудочного сока или дуоденального содержимого наливают в стакан, добавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл пергидроля и проводят минерализацию на горячей плитке. После завершения минерализации во втором стакане проводят осаждение свинца, как это делается при анализе мочи. Эта проба используется для учета величины неселективного поглощения пламени на аналитической линии свинца.

Полученные образцы минерализатов биологических материалов количественно анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре в пропан-бутан-воздушном пламени. Замеры проб и стандартных растворов проводят трехкратно, результаты усредняют и находят концентрацию свинца по калибровочному графику.

Условия атомно-абсорбционного определения: длина волны аналитической линии свинца — 283,3 нм; расход пропан-бутана — 0,3—0,4 л/мин; расход воздуха — 8 л/мин; рабочий ток лампы с полым катодом — 20—30 мА; напряжение на фотоумножителе — 600—800 В.

6.8. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов, как указано в таблице.

Таблица

Приготовление шкалы стандартов для определения свинца

Используемый реактив	Номер стандартного раствора						
	0	1	2	3	4	5	6
Рабочий стандартный раствор, мл	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0
5%-ный раствор азотной кислоты, мл	100,0	99,9	99,8	99,5	99,0	98,0	95,0
Содержание свинца, мг/л	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0

Стандартные растворы распыляют и атомизируют в пламени, измеряют оптическую плотность пламени на аналитической линии свинца. График строят в координатах «Оптическая плотность-концентрация».

6.9. Расчет анализа

1. При анализе крови, ногтей, волос и зубов расчет производится следующим образом.

Если $C_м$ — концентрация свинца в минерализате, мкг/мл;

A — конечный объем исследуемого минерализата, мл;

B — объем крови, взятой для анализа (мл), или навеска ногтей, волос и зубов (г),

то концентрация свинца равна:

$$C = \frac{A}{B} \cdot C_м, \text{ (мг/л или мг/кг)}.$$

2. При анализе мочи расчет проводится с учетом величины неселективного поглощения.

Если $C_{м_1}$ и $C_{м_2}$ — отсчеты, полученные по калибровочному графику для минерализатов, в которых не проводили осаждение свинца, мкг/мл;

$C_{м_3}$ и $C_{м_4}$ — отсчеты, полученные по калибровочному графику для минерализатов, в которых проводили осаждение свинца, мкг/мл;

A_1, A_2, A_3, A_4 — конечные объемы соответствующих минерализатов, мл;

B_1, B_2, B_3, B_4 — объем мочи, взятой для анализа, в каждой из четырех повторностей, мл,

то концентрация свинца в пробе равна:

$$C = C_1 - C_2, \text{ мг/л}$$

где

$$C_1 = 0{,}5 \cdot \left(\frac{C_{м_1} \cdot A_1}{B_1} + \frac{C_{м_2} \cdot A_2}{B_2} \right)$$

$$C_2 = 0{,}5 \cdot \left(\frac{C_{м_3} \cdot A_3}{B_3} + \frac{C_{м_4} \cdot A_4}{B_4} \right).$$

3. При анализе желудочного сока и дуоденального содержимого расчет проводится следующим образом.

Если $C_{м_1}$ — отсчет, полученный по калибровочному графику для минерализата, в котором не проводили осаждения свинца, мкг/мл;

$C_{м_2}$ — отсчет, полученный по калибровочному графику для минерализата, в котором проводили осаждение свинца, мкг/мл;

A_1, A_2 — конечные объемы соответствующих минерализатов, мл;

B_1, B_2 — объемы проб, взятые для анализа, мл,

то концентрация свинца в пробе равна:

$$C = C_1 - C_2, \text{ мг/л}$$

где

$$C_1 = \frac{C_{м_1} \cdot A_1}{B_1} \qquad C_2 = \frac{C_{м_2} \cdot A_2}{B_2}.$$

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА, ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ И ТКАНЯХ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ*

7.1. Принцип анализа

Метод основан на минерализации проб в герметично закрытых сосудах концентрированной азотной кислотой и пергидролью, введении минерализатов в пропан-бутан-воздушное

* Методика анализа разработана М. Т. Дмитриевым, Э. И. Грановским, А. А. Лукашевым, Л. И. Зайцевой, Н. К. Шишковой.

пламя и определении концентрации элементов путем измерения величины оптического поглощения пламени на резонансных линиях определяемых элементов.

7.2. Чувствительность определения

Чувствительность определения в минерализатах составляет: по цинку — 0,01 мкг/мл, по кадмию — 0,01 мкг/мл, по кобальту — 0,05 мкг/мл, по меди — 0,05 мкг/мл, по железу — 0,05 мкг/мл, по свинцу — 0,1 мкг/мл, по марганцу — 0,1 мкг/мл.

7.3. Мешающие влияния

Элементы, присутствующие в пробах, не оказывают влияния на определяемые металлы, за исключением калия и натрия, когда их концентрация превышает 0,25 моль/л.

7.4. Аппаратура и посуда

Атомно-абсорбционный спектрофотометр.
Весы аналитические.
Сушильный шкаф с регулируемой температурой до 250°С.
Герметичные сосуды для минерализации.
Пипетки с делениями на 1, 2, 5 и 10 мл.
Колбы мерные на 100, 200 и 1000 мл.
Пробирки градуированные на 10 мл.
Пинцет медицинский.
Скальпель.
Стекло для измельчения мягких тканей (мышцы, печень, почки, сердце, легкие, мозг).
Часовое стекло для взвешивания.
Молоток для измельчения твердых тканей (кости, зубы).
Мерные цилиндры для приготовления разбавленных кислот.
Химические термостойкие стаканы на 100 и 200 мл.
Ступки фарфоровые с пестиками.
Чашки Петри или стеклянные бюксы.

7.5. Реактивы и растворы

Раствор гепарина (для инъекций).
Перекись водорода, концентрированная (пергидроль).
Азотная кислота, концентрированная.

5%-ный раствор азотной кислоты для приготовления стандартных растворов: 56,7 мл концентрированной азотной кислоты помещают в мерную колбу на 1000 мл, доводят до метки дистиллированной водой.

Исходный раствор свинца: 200 мг металлического свинца высокой чистоты помещают в химический стакан, добавляют 50 мл разбавленной 1 : 1 азотной кислоты; после растворения свинца раствор переводят в мерную колбу на 200 мл и доводят до метки дистиллированной водой. 1 мл полученного раствора содержит 1000 мкг свинца.

Исходный раствор цинка: 200 мг металлического цинка высокой чистоты растворяют в химическом стакане в 50—70 мл разбавленной 1 : 1 азотной кислоте, переносят количественно в мерную колбу на 200 мл и доводят до метки дистиллированной водой. 1 мл полученного раствора содержит 1000 мкг цинка.

Исходный раствор железа: 200 мг порошка восстановленного железа растворяют в химическом стакане в 50—70 мл разбавленной 1 : 1 азотной кислоте, количественно переносят в мерную колбу на 200 мл и доводят до метки дистиллированной водой. 1 мл полученного раствора содержит 1000 мкг железа.

Исходный раствор меди: 0,7563 г меди азотнокислой $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ растворяют в химическом стакане в 50 мл дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу на 200 мл и доводят до метки раствором 5%-ной азотной кислоты. 1 мл полученного раствора содержит 1000 мкг меди.

Исходный раствор кадмия: 0,5509 г кадмия азотнокислого $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ растворяют в химическом стакане в 50 мл дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу на 200 мл и доводят раствор до метки 5%-ной азотной кислотой. 1 мл полученного раствора содержит 1000 мкг кадмия.

Исходный раствор кобальта: 0,9868 г кобальта азотнокислого $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в химическом стакане в 50 мл дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу на 200 мл и 5%-ным раствором азотной кислоты доводят до метки. 1 мл полученного раствора содержит 1000 мкг кобальта.

Исходный раствор марганца: 1,0073 г марганца сернокислого $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в химическом стакане в 50 мл дистиллированной воды, количественно переносят в мерную

колбу на 200 мл и доводят до метки 5%-ной азотной кислотой. 1 мл полученного раствора содержит 1000 мкг марганца.

Рабочие стандартные растворы свинца, цинка, кадмия, железа, меди, кобальта и марганца готовят разведением исходных растворов: раствор № 1 — 10 мл исходного раствора помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки 5%-ной азотной кислотой. Содержание элементов в полученных растворах — 100 мкг/мл; раствор № 2 — 1 мл исходного раствора помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки 5%-ной азотной кислотой. Содержание элементов в полученных растворах — 10 мкг/мл.

7.6. Отбор и подготовка проб к анализу

1. При отборе крови в нее добавляют гепарин для предотвращения свертывания из расчета 0,1 мл гепарина (500 ед.) на 10 мл крови. Для анализа необходимо 6—8 мл крови (на 2—3 параллельных определения по 2 мл). Хранят пробы в холодильнике.

При длительном хранении негепаринизированной крови ее высушивают в сушильном шкафу в выпарительной чашке при температуре 80—100°С, фиксируя начальную массу сырой крови (P_1) и массу высушенного образца (P_2). Коэффициент высушивания $K_в = P_2 : P_1$ используют при расчете содержания элемента. Высушенный образец измельчают в фарфоровой ступке, пересыпают в пакет из кальки и хранят при комнатной температуре.

2. Отобранные волосы (шерсть), ногти (когти), зубы и кости предварительно замачивают в дистиллированной воде, подкисленной азотной кислотой, на 2—3 часа. Скальпелем удаляют с ногтей грязь, с зубов и костей — приставшие мягкие ткани. Затем тщательно промывают проточной водой и трижды ополаскивают дистиллированной водой. Промытые пробы сушат на воздухе, хранят в пакетах из кальки при комнатной температуре. Для анализа необходимо 1—1,5 г объекта (на 2—3 параллельных определения по 0,3—0,5 г).

3. Мягкие ткани (мышцы, печень, почки, сердце, легкие, мозг) перед анализом измельчают скальпелем на стекле. Хранят пробы в морозильной камере холодильника в чашках Петри или стеклянных бюксах. Для анализа необходимо 3—5 г объекта (на 2—3 параллельных определения по 1—1,5 г).

7.7. Ход анализа

Для минерализации используют герметичные стальные сосуды с тефлоновыми вкладышами.

Разложение объектов анализа ведут в 2—3 параллелях, элементы определяют в каждом из полученных минерализатов, рассчитывают результаты анализа и усредняют их.

В тефлоновый вкладыш герметичного сосуда помещают анализируемый объект, добавляют к нему определенное количество концентрированной азотной кислоты и пергидроля. Сосуд закрывают и помещают в прогретый сушильный шкаф. По окончании разложения сосуды охлаждают, открывают и переносят минерализаты в мерные градуированные пробирки. Тефлоновый вкладыш ополаскивают 2—3 раза дистиллированной водой, объединяя смывы с минерализатом. Конечный объем составляет 7—8 мл.

Полученные растворы биологических материалов количественно анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре в пропан-бутан-воздушном пламени. Проводят замеры минерализатов проб и стандартных растворов элементов. Строят калибровочные графики, по которым находят концентрацию элементов в минерализатах. Окончательный расчет содержания того или иного элемента в объекте ведут по формуле.

При определении железа и цинка полученные минерализаты проб необходимо предварительно разбавлять: минерализат печени в 20 раз, минерализат крови — в 20 раз при определении железа, минерализаты других объектов — в 10 раз. Разбавление учитывается при расчетах.

7.7.1. Условия минерализации (см. раздел 2)

7.7.2. Условия атомно-абсорбционного определения

Расход пропан-бутана — 0,3—0,4 л/мин; расход воздуха — 8 л/мин. Рабочий ток ламп с полым катодом — 20—30 мА, напряжение на фотоумножителе — 600—800 В.

Длины волн аналитических линий: железа — 248,3 нм, меди — 324,7 нм, марганца — 279,5 нм, кобальта — 240,7 нм, цинка — 213,9 нм, кадмия — 228,8 нм, свинца — 283,3 нм.

7.8. Калибровочные графики

Для построения калибровочных графиков готовят шкалы стандартных растворов в мерных колбах на 100 мл, как указано в таблице.

Таблица

Приготовление шкалы стандартов

Используемый реактив	Номер стандартного раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Рабочий стандартный р-р № 1 (100 мкг/мл), мл	—	—	—	—	—	1,0	2,0	5,0
Рабочий стандартный р-р № 2 (10 мкг/мл), мл	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	—	—	—
5%-ный раствор азотной кислоты	До метки	До метки	До метки	До метки	До метки	До метки	До метки	До метки
Содержание элемента в полученном растворе, мкг/мл	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0

Для кадмия и цинка шкала стандартов включает растворы №№ 1—8, для кобальта, меди и железа — растворы №№ 2—8, для свинца и марганца — растворы №№ 3—8.

Стандартные растворы распыляют и атомизируют в пламени, измеряют оптическую плотность пламени на аналитической линии элемента. График строят в координатах «Оптическая плотность — концентрация».

7.9. Расчет анализа

1. Содержание элемента в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$C = C_м \cdot O_м / P, \text{ (мг/кг или мг/л)}$$

где $C_м$ — концентрация элемента в минерализате, найденная по калибровочному графику, мкг/мл;

$O_м$ — конечный объем минерализата, мл;

P — навеска объекта, взятая для анализа (г), или объем крови, взятый для анализа (мл).

2. Если перед замером на установке минерализат разбавляли, то расчет содержания элемента в пробе ведут по формуле:

$$C = C_м \cdot O_м \cdot K_р / P, \text{ (мг/кг или мг/л)}$$

где $C_м$ — концентрация элемента в минерализате, найденная по калибровочному графику, мкг/мл;

$O_м$ — конечный объем минерализата, мл;

$K_р$ — коэффициент разбавления, рассчитываемый по формуле:

$$K_р = O_2/O_1,$$

где O_2 — объем минерализата, полученный в результате разбавления, мл;

O_1 — объем минерализата, взятый для разбавления, мл;

P — навеска объекта, взятая для анализа (г), или объем крови, взятый для анализа (мл).

При определении железа и цинка в печени $K_р = 20$, при определении железа в крови $K_р = 20$, при определении железа и цинка в других объектах $K_р = 10$.

3. При минерализации высушенной крови расчет ведут по формуле:

$$C = C_м \cdot O_м \cdot K_в/P, \text{ (мг/кг)}$$

где $C_м$, $O_м$ и P имеют те же значения, что и выше, а

$$K_в = P_2/P_1,$$

где P_1 — вес сырой крови, г;

P_2 — вес высушенного образца, г.

Определяют содержание анализируемых элементов в используемых при подготовке проб реактивах. В случае их загрязнения искомыми элементами значение «холостой» пробы вычитают из конечного результата анализа.

8. ЭМИССИОННОЕ СПЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ В ПОЧВАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМАТРОНА*

Проба почвы переводится в раствор путем минерализации в герметичном реакторе, как описано в разделе 2.

Для построения калибровочных графиков готовят исходные и основной стандартный растворы, раствор для разбавления стандартов и буферный раствор.

Для приготовления исходных растворов берут навески металлического алюминия массой 3,3810 г, окиси железа — 4,0000 г, перманганата калия — 0,2225 г, окиси магния — 1,0000 г, углекислого кальция — 0,8900 г. Все навески помещают в отдельные стаканы и растворяют.

Металлический алюминий растворяют в присутствии металлической платины в разбавленной соляной кислоте (1 : 1) под часовым стеклом. Полученный раствор осторожно при

* Методика анализа разработана М. Т. Дмитриевым, Э. И. Грановским, К. К. Худайбердиевым.

слабом нагревании упаривают до появления единичных кристаллов соли и разбавляют дистиллированной водой. Окись железа перед взвешиванием предварительно просушивают при температуре 100—110°С до постоянного веса. Растворяют также в разбавленной соляной кислоте (1 : 1). Упаривают при слабом нагревании до влажных солей, растворяют их в горячей воде. Перманганат калия растворяют в воде, прибавляют 1—2 мл концентрированной соляной кислоты, перемешивают и восстанавливают марганец пергидролем, который осторожно добавляют по каплям до полного исчезновения окраски и растворения двуокиси марганца.

При слабом нагревании раствор упаривают до появления единичных кристаллов соли, слегка охлаждают и разбавляют водой. Окись магния предварительно прокаливают при температуре 600—900°С до постоянного веса, охлаждают в эксикаторе и берут навеску как можно быстрее во избежание поглощения углекислого газа и воды из воздуха. Навеску помещают в стакан, осторожно смачивают водой и растворяют в разбавленной соляной кислоте (1 : 1), приливая ее небольшими порциями. После растворения упаривают до появления единичных кристаллов соли и разбавляют водой. Углекислый кальций сушат при температуре 105°С до постоянного веса, затем берут навеску, помещают ее в стакан, смачивают водой и осторожно, небольшими порциями растворяют разбавленной соляной кислотой (1 : 1). Полученный раствор упаривают до появления кристаллов, разбавляют водой и охлаждают.

Все подготовленные растворы из стаканов переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, добавляют туда 5 мл концентрированной соляной кислоты и 15 г предварительно растворенного в соляной кислоте едкого кали. Раствор перемешивают, если нужно охлаждают и доводят в колбе до метки дистиллированной водой. В полученном основном стандартном растворе содержится 12,8 г/л Al_2O_3, 8,0 г/л Fe_2O_3, 0,2 г/л MnO, 2,0 г/л MgO и 1,0 г/л CaO.

Готовят раствор для разбавления, растворяя в воде 30 г едкого кали и осторожно подкисляя его 250 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1). После охлаждения раствора его объем доводят до 1 л.

Из основного стандартного раствора готовят шкалу стандартов путем последовательного разбавления в 2 раза раствором для разбавления. Отмеривают пипеткой 100 мл основного стандартного раствора в мерную колбу емкостью 200 мл и доводят раствор в колбе до метки раствором для разбавле-

ния. Так же поступают и в дальнейшем, получая серию стандартных растворов (см. таблицу).

Таблица

Концентрация элементов в стандартных растворах

№ стандартного раствора	Концентрация компонентов, г/л				
	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO
1	12,8	8,0	0,2	2,0	1,0
2	6,4	4,0	0,1	1,0	0,5
3	3,2	2,0	0,05	0,5	0,25
4	1,6	1,0	0,025	0,25	0,125
5	0,8	0,5	0,0125	0,125	0,062
6	0,4	0,25	0,0062	0,062	0,031
7	0,2	0,125	0,0031	0,031	0,016

Готовят буферный раствор следующего состава: $CoCO_3$ — 70 г, KCl — 30 г, концентрированная соляная кислота — 120 мл, дистиллированная вода — до 1 л. Пробы и стандартные растворы смешивают с буфером в отношении 1 : 1.

Плазматрон работает при силе постоянного тока 18 А. Давление аргона на входе пневматического распылителя — 0,7 атм. Межэлектродный промежуток — 20 мм, аналитический промежуток — 6 мм.

Для регистрации излучения плазменной струи используют дифракционный спектрограф ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм. Дисперсия равна 6 Å/мм (работают в первом порядке). Ширина входной щели прибора — 25 мкм. С помощью трехлинзовой осветительной системы на оптическую ось спектрографа выводят центральную часть аналитического промежутка. Промежуточная диафрагма имеет высоту 5 мм. Свечение катодного пятна обрезают. Спектр фотографируют через двухступенчатый ослабитель, закрепленный в оправе щели, на фотопластинках типа «Спектральные, ЭС» чувствительностью 4 ед. по ГОСТу. Для определения Al_2O_3, Fe_2O_3 и CaO спектр фотографируют в области 360,0—410,0 нм в течение 20 с, а для определения MgO и MnO в области 250,0—300,0 нм в течение 35 с. Перед съемкой нового раствора его подают в плазменную струю в течение 10 с.

Почернение аналитических линий элементов и фона спектра измеряют на микрофотометре. Аналитические линии элементов: Al I 394,4 — Co I 394,5 нм; Fe I 372,0 — Co I 370,9 нм; Mn II 257,6 — Co II 258,2 нм; Mg I 285,2 — Co I 298,7 нм; Ca II 393,4 — Co I 394,5 нм.

Градуировочные графики для определения содержания Al_2O_3 и MnO строят в координатах ΔS—lgc, для MgO и CaO — в координатах S—lgc, а для определения Fe_2O_3 — в координатах $\lg I_л/I_ф$ (с учетом фона) — lgc. Для этого на каждую пластинку с помощью 9-ступенчатого ослабителя наносят марки почернения и осуществляют стандартный переход от почернения линий к интенсивности с учетом фона спектра.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 3

1. Устройства и приборы для минерализации проб и спектрохимического измерения содержания металлов в минерализатах . . 5

2. Минерализация проб в герметичном реакторе . . . 11

3. Определение ртути в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и биологическом материале беспламенным атомно-абсорбционным методом 21

4. Определение кадмия в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и биологическом материале атомно-абсорбционным методом 28

5. Атомно-абсорбционное определение свинца в почвах, растительных материалах и воде 34

6. Атомно-абсорбционное определение свинца в крови, ногтях, волосах, зубах, моче, желудочном соке и дуоденальном содержимом 37

7. Определение железа, меди, марганца, кобальта, цинка, кадмия и свинца в биологических жидкостях и тканях атомно-абсорбционным методом 43

8. Эмиссионное спектрохимическое определение алюминия, железа, марганца, магния и кальция в почвах с использованием плазматрона 49

УГ 09225. Подписано к печати 23.04.86 г. Формат 60×84 1/16.
Печать высокая. Гарнитура литературная. Бумага типографская № 1.
Заказ 512. Тираж 250 экз.

Типография Управления Делами Совета Министров Казахской ССР.
480064. г. Алма-Ата, ул. Чайковского, 202.

gost.e-ecolog.ru