

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОУ ВПО «ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
КАФЕДРА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

А.С. АЛЕМАСОВА, А.Н. РОКУН, И.А. ШЕВЧУК

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

2-е издание, переработанное и дополненное

Донецк 2016

УДК 543.422
ББК Г 461.313
А59

*Рекомендовано к изданию Ученым советом ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
(протокол №9 от 25.11.2016 г.)*

Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А.

А59 Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Учебное пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – Донецк: ДонНУ, 2016. – 321 с.

Рецензенты:

Бланк А.Б., доктор химических наук, профессор, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина;

Самчук А.И., доктор химических наук, профессор, Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины

В учебном пособии рассматриваются вопросы применения атомно-абсорбционной спектроскопии для исследования химического состава природных и промышленных объектов. Изложены вопросы госповерки спектрометров, методики и техники работы, обобщены данные о возможных помехах в пламени и непламенных атомизаторах, о способах снижения предела обнаружения и повышения точности результатов, в том числе – модифицирование поверхностей графитовых печей тугоплавкими карбидами, футеровка, химическая модификация, современные способы коррекции неселективного поглощения. Особое внимание уделено многоэлементному атомно-абсорбционному методу – в пособии приведен отдельный выпуск журнала «Аналитика и контроль», посвященный этому вопросу.

Пособие предназначено для студентов химического и физического факультетов, а также аспирантов химических специальностей высших учебных заведений.

**УДК 543.422
ББК Г 461.313**

© Алемасова А.С.
© Рокун А.Н.
© Шевчук И.А.
© ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», 2016

Содержание

Предисловие	5
Введение	6
Раздел 1. Атомно-абсорбционная спектроскопия и ее возможности при определении следов элементов	8
1.1. Принцип метода.....	11
1.2. Источники света.....	13
1.3. Атомизаторы.....	16
1.4. Оптические системы.....	46
1.5. Госповерка атомно-абсорбционных спектрометров... ..	47
Вопросы для самостоятельной работы и задачи.....	50
Тестовые задания.....	51
Раздел 2. Метрологические характеристики атомно-абсорбционного метода	54
Вопросы для самостоятельной работы и задачи.....	63
Раздел 3. Повышение точности пламенного атомно-абсорбционного анализа	65
3.1. Техника и методика работы на атомно-абсорбционных приборах.....	65
3.2. Помехи в пламени и способы их устранения.....	73
Вопросы для самостоятельной работы и задачи.....	99
Раздел 4. Повышение точности электротермического атомно-абсорбционного метода	100
4.1. Особенности электротермического способа атомизации.....	100
4.2. Формирование аналитического сигнала в электротермической атомной абсорбции.....	101
4.3. Термодинамическое моделирование процессов атомизации в атомно-абсорбционной спектроскопии.....	107
4.4. Влияния в атомно-абсорбционной спектрометрии с графитовой печью.....	117
4.5. Электротермическое атомно-абсорбционное определение трудно атомизируемых элементов.....	122
4.6. Составление программ для графитовой печи.....	134
4.7. Модифицирование графитовых печей тугоплавкими карбидами.....	141
4.8. Химические модификаторы.....	150
4.9. Органические реагенты и металлокомплексные соединения как модификаторы в электротермическом атомно-абсорбционном анализе.....	174
Индивидуальные творческие задания.....	188
Вопросы для самостоятельной работы.....	188

Раздел 5. Применение атомно-абсорбционной спектрометрии в аналитической химии.....	190
5.1. Анализ пищевых продуктов.....	190
5.2. Горные породы, руды и минералы.....	213
5.3. Почвы.....	228
5.4. Металлы и сплавы.....	244
5.4.1. Цветные металлы и сплавы.....	244
5.4.2. Черные металлы и сплавы.....	264
5.4.3. Благородные металлы.....	277
5.5. Природные и сточные воды.....	285
5.6. Атмосферный воздух.....	308
Вопросы для самостоятельной работы и задачи.....	316
Литература.....	320
Приложение. Отдельный выпуск журнала «Аналитика и контроль»: многоэлементный атомно-абсорбционный метод	322

Предисловие

В 2003 году авторами была издана книга «Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия» (Севастополь: «Вебер», 2003. – 327 с.) Книга была написана с учетом потребностей работников аналитических лабораторий региона, как начинающих осваивать метод атомно-абсорбционного анализа, так и уже имеющих определенный опыт его применения на практике, а также для студентов и аспирантов химического факультета. В основу книги был положен курс лекций, постоянно читаемый авторами для студентов химического факультета Донецкого национального университета.

С развитием метода атомно-абсорбционного анализа курс дополнялся, пересматривался, совершенствовался. При переиздании книги были использованы опубликованные литературные данные, многолетний практический опыт авторов, опыт практического обучения студентов данному аналитическому методу, опыт постоянного консультирования работников различных организаций по освоению метода.

Первый тираж учебного пособия полностью разошелся по стране, ближнему зарубежью, что показало востребованность книги не только в учебных аудиториях и лабораториях.

Продолжающееся развитие различных направлений метода атомно-абсорбционного анализа, появление нового класса приборов, использующих в качестве источников света лампы с непрерывным спектром, продемонстрировали, что назрела необходимость дополнения и переиздания учебного пособия. В пособие включен отдельный тематический выпуск журнала «Аналитика и контроль» 2018 года, издаваемый Уральским федеральным университетом имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, посвященный многоэлементному атомно-абсорбционному методу. Добавлена изданная за это время новая литература, в то же время список литературы содержит классические фундаментальные издания прошлых лет по методам пробоподготовки, пробоотбора и анализа природных и промышленных объектов.

Учебное пособие одновременно с практическими знаниями расширяет теоретические представления обучающихся и аналитиков, содержит тесты, вопросы и индивидуальные задания для проверки знаний по темам.

Введение

Атомно-абсорбционная спектроскопия – динамично развивающийся метод определения микроколичеств веществ в сложных многокомпонентных системах и объектах. В ряду других инструментальных методов её отличает редкое сочетание низких пределов обнаружения, высокой активности, хорошей воспроизводимости, минимального необходимого объема пробы. Развитие атомной абсорбции протекает по пути совершенствования парка приборов – создания новых атомизаторов, многоэлементных систем, совершенствование коррекции неселективного поглощения, а также по пути разработки методологических подходов химического модифицирования высокотемпературных процессов атомизации, использования методов предварительного разделения и концентрирования, более совершенных способов пробоподготовки. Методология атомно-абсорбционного анализа сложных природных и промышленных объектов изложена в различных руководствах по атомно-абсорбционной спектроскопии при анализе черных, цветных металлов, благородных элементов и их соединений, природных и сточных вод, руд, пород и минералов. Преподавание основ атомной абсорбции в общих и специальных курсах химических факультетов университетов неизбежно требует унификации, структурирования и обобщения разрозненного опубликованного материала. Кроме того, требования подготовки высококвалифицированного аналитика требуют изложения ряда отсутствующих в руководствах вопросов: госповерка атомно-абсорбционных спектрометров, повышение точности результатов в пламени и электротермических атомизаторах, высокотемпературные процессы атомизации элементов и способы их химического модифицирования, футеровка графитовых печей тугоплавкими карбидами, термодинамическое компьютерное моделирование процессов в зоне атомизации, информационные ресурсы интернета в атомной абсорбции. Все эти и другие вопросы изложены в настоящем пособии, которое отражает читаемый на кафедре аналитической химии Донецкого Национального университета спецкурс «Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия». Пособие включает обобщенные литературные сведения и собственный многолетний опыт практической работы авторов в области атомной абсорбции, а также опыт работы аккредитованной лаборатории и содержит ссылки на действующие в настоящее время государственные и международные стандарты, нормативные документы и т.д. В пособии представлены методы предварительного вскрытия и подготовки проб пищевых продуктов, геологических материалов, почв, объектов окружающей среды и т.д. Особое внимание обращено на устранение специфичных для атомной абсорбции систематических и случайных помех, на технику работы, на межэлементные и матричные влияния, как в пламени, так и в электротермических атомизаторах.

Особое внимание в пособии уделено технике и методике работы с электротермическими атомизаторами, которые применяются при определении микроколичеств токсичных металлов в объектах окружающей среды, пищевых

продуктах, в клинических анализах и т.д., и которым уделено не достаточное внимание в других пособиях и книгах.

В удобном для систематизации табличном виде представлены многочисленные данные по химическим модификаторам, способам устранения помех в пламени, спектрохимическим буферам и т.д. Пособие содержит обширный список рекомендуемой литературы.

В пособие включены также вопросы и задачи для самостоятельной работы студентов, тестовые и индивидуальные задания.

Авторы выражают надежду, что пособие будет полезным для студентов, аспирантов, научных сотрудников химических и физических факультетов высших учебных заведений.

Раздел 1. Атомно-абсорбционная спектроскопия и ее возможности при определении следов элементов

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии, развитие которого неразрывно связано с работами Н.С. Полуэктова, Б.В. Львова, Д. Цалева, У. Славина, В. Прайса, в настоящее время является основным, а часто и арбитражным методом при определении содержания металлов в объектах окружающей среды, продовольственном сырье и продуктах питания, черных и цветных металлах и сплавах, почвах и т.д. Атомная абсорбция включена в государственные и межгосударственные, международные стандарты, нормативные и руководящие документы.

В табл. 1.1 приведены некоторые данные, иллюстрирующие использование этого метода в аналитическом контроле.

Таблица 1.1 – Атомно-абсорбционная спектроскопия при определении следов элементов

Объект анализа	Определяемые элементы	Нормативный документ
Природные воды	Cd, Ni, Cu, Pb, Zn	Международный стандарт ИСО 8288
Атмосферный воздух, воздух рабочих мест	Pb	Международные стандарты ИСО 9855, ИСО 8518
Сырье и продукты пищевые	Cd, Cu, Zn, Fe, Pb	Межгосударственный стандарт ГОСТ 30178-96
Вода	Cu	ГОСТ Р 57162-2016
Природные и очищенные сточные воды	Pb, Zn, Ag, Cu, Cr, Co, Ni, Be, Mn	Руководящий документ РД 52.24.28-86
Почвы, отвалы, донные отложения	Cd, Cu, Ni, Hg, Pb, Zn	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., 1992
Лом и отходы драгметаллов, катализаторы, пыли, шлаки,	Au, Ag, Ru, Rh, Pd	Государственный стандарт Украины ДСТУ 2897-94
Цинковые сплавы	Al, Cu, Mg, Pb, Cd, Fe, Sn, Si	Государственный стандарт ГОСТ 25284.1 – 25284.8
Свинец	Ag, Cu, Zn, Bi, As, Sn, Sb, Fe, Mg, Ca	Государственный стандарт ГОСТ 26880.1-86,

Вода	Hg	Международный стандарт ИСО 5666
Фрукты, овощи и продукты переработки	Cd, Pb, Zn, Hg, Fe, Zn	Международные стандарты ИСО 6561, 6633, 6636/2, 6637, 9526

Из данных табл. 1.1 следует, что метод атомной абсорбции широко представлен в международных, государственных и межгосударственных стандартах при определении микроколичеств металлов в природных и промышленных объектах. Это обусловлено высокой чувствительностью метода, его селективностью, хорошей воспроизводимостью, экономичностью. Использование сочетания различных техник атомно-абсорбционной спектроскопии (пламенный вариант, графитовая печь, генерация гидридов, метод холодного пара) делает этот метод наиболее подходящим для определения содержания большого числа элементов (около 70) в широком диапазоне концентраций. Конкуренцию методу атомной абсорбции составляет атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСИП), позволяющей проводить многоэлементный анализ. В табл. 1.2 представлены сравнительные данные о пределе обнаружения элементов пламенной (ПААС), электротермической атомной абсорбцией (ЭТААС) и атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (АЭ-ИСИП).

Таблица 1.2 – Пределы обнаружения атомно-абсорбционного метода и атомно-эмиссионного метода с индуктивно-связанной плазмой

Элемент	Предел обнаружения, мг/л		
	ПААС	ЭТААС	АЭ-ИСИП
Al	25	0,01	4
Sb	40	0,08	30
As	140	0,08	30
Be	1	0,003	0,5
Bi	30	0,04	30
Cd	1	0,002	2
Ca	2	0,01	0,5
Cr	3	0,004	4
Co	4	0,008	3
Cu	1,8	0,005	2
Ga	50	0,01	20
Ge	50	0,1	50
Au	6	0,01	4
In	30	0,02	30
Fe	5	0,01	2
Pb	9	0,007	30
Mg	0,3	0,0002	0,5

Mn	1,8	0,0005	1
Mo	25	0,03	5
Ni	5	0,05	5
Nb	2000	-	20
Pd	20	0,05	40
P	30000	20	50
Pt	50	0,2	30
Re	800	10	10
Se	80	0,05	30
Si	60	0,6	10
Ag	1,2	0,001	3
Ta	800	-	20
Sn	90	0,03	30
Ti	60	0,3	2
W	5000	-	30
Zn	1,2	0,001	2
Zr	2000	-	3

Видно, что по чувствительности определения большинства элементов метод АЭ-ИСП занимает промежуточное положение между пламенной и электротермической атомной абсорбцией, но, благодаря высокой температуре плазмы (до 8000°C), имеет преимущества перед атомной абсорбцией при определении таких тугоплавких элементов, как титан, цирконий, ниобий, тантал, редкоземельные элементы. Стоимость атомно-эмиссионных спектрометров с ИСП ненамного выше стоимости атомно-абсорбционных приборов, однако большой расход дорогого высокочистого аргона при проведении анализа делает этот метод экономически выгодным лишь при максимальном использовании спектрометра при массовых анализах. В последние годы выпускают приборы, сочетающие спектрометры ИСП с масс-спектрометром. Приборы ИСП-масс-спектрометрии имеют высокую чувствительность и низкие пределы обнаружения, сравнимые с пределами обнаружения ЭТААС, а иногда и превосходящие их, например, предел обнаружения В, Ti, Sc, As, Hg – 0,001-0,01 мкг/л; Be, V, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi, Ir, Pt, Au, Nb, Hf – 0,0001-0,001 мкг/л; Mg, Cr, Al, Cu, In, Te, Ta, La, Ce, Pr, Tb, Ho, Tm – менее 0,0001 мкг/л.

Метод перспективен для многоэлементного анализа следов металлов. Однако стоимость таких приборов и расходы по эксплуатации значительно превосходят атомно-абсорбционные спектрометры с графитовой печью, что обуславливает, в свою очередь, стоимость элемент-определения. Еще одним преимуществом ЭТААС является малый расход образца для анализа: определение обычно может быть выполнено с использованием 5 мкл (0,005 мл) образца, максимум – 100 мкл (0,1 мл). Пламенные методы обычно требуют 2-5 мл.

Современное состояние атомно-абсорбционного метода характеризуется высокой интенсивностью научных публикаций, большим числом монографий, специализированными периодическими журналами. Информационные ресурсы интернета в области атомно-абсорбционной спектроскопии представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3 – Основные журналы по атомной абсорбции

Журнал	Адрес	Вид информации в свободном доступе
Journal of Analytical Atomic Spectrometry	www.rsc.org/is/journals/current/jaas/jaaspub.htm	Содержание, рефераты
Analytica Chimica Acta	www.elsevier.nl/inca/publications/store/5/0/2/6/8/1/	Содержание, поиск статей по автору или ключевым словам
Spectrochimica Acta. Part B Atomic Spectroscopy	www.elsevier.nl/inca/publications/store/5/2/5/4/3/7/index.htm	Содержание, поиск по авторам, ключевым словам, рефераты на английском языке
Analytical Chemistry	http://pubs.acs.org/journals/ancham/index.html	Содержание, рефераты, информация о конференциях, симпозиумах
The Analyst	www.rsc.org/is/journals/current/analyst/anlpub.htm	Содержание, полный текст некоторых статей
Talanta	www.elsevier.nl/inca/publications/store/5/2/5/4/3/8/	Содержание, поиск статей по автору или ключевым словам
Журнал аналитической химии	www.geochi.ru/~zhakh	Содержание, страница главного редактора, информация о семинарах по аналитической химии
Journal of Analytical Chemistry	www.maik.rssi.ru/journals/anchem.htm	Содержание, рефераты

Кроме этих изданий оперативную информацию по атомно-абсорбционной спектроскопии публикуют Украинский химический журнал, журнал прикладной спектроскопии (e-mail: jas@imaph.bas-net.by; jas@dragon.bas-net.by).

1.1. Принцип метода

Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на поглощении электромагнитного излучения свободными атомами в невозбужденном состоянии. При определенной длине волны, соответствующей оптическому переходу атома из основного состояния на возбужденный уровень, поглощение излучения ведет к уменьшению заселённости основного уровня. Величина абсорбции связана с концентрацией атомов в основном невозбужденном

состоянии и, следовательно, с концентрацией элемента в анализируемом образце. Измеряя количество поглощенного электромагнитного излучения, можно количественно определить содержание соединений определяемого элемента (аналита).

Исходя из принципа метода атомно-абсорбционный спектрометр должен состоять из источника первичного излучения, которое поглощается атомами, источника свободных атомов, связанного с системой ввода образца, оптической дисперсионной системы, детектора, электронных систем сбора, обработки и редактирования данных (рис. 1.1).

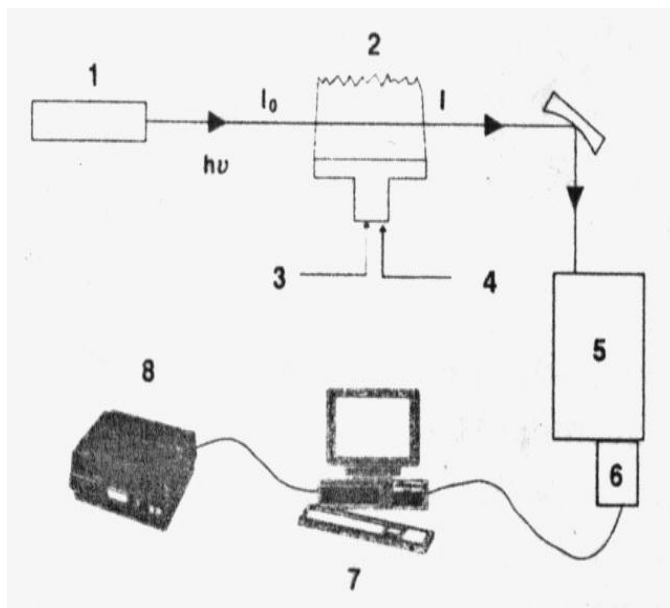


Рисунок 1.1 – Атомно-абсорбционный спектрометр:
 1 – источник первичного излучения; 2 – атомизатор; 3 – ввод пробы;
 4 – ввод горючих газов; 5 – оптическая дисперсионная система;
 6 – детектор; 7 – сбор и обработка данных; 8 – принтер

Распределение атомов по различным энергетическим уровням описывается законом Больцмана, который свидетельствует, что заселенность уровней пропорционально величине $e^{-\frac{E}{kT}}$, где E – энергия возбуждения соответствующего уровня; T – температура (К); k – константа Больцмана. Из этого следует, что при увеличении E заселенность уровня очень быстро возрастает.

Даже при сравнительно высоких температурах в атомизаторе при 2000-3000°C большинство атомов остается в невозбужденном состоянии вследствие экспоненциальной заселенности возбужденных уровней. Поэтому в атомно-абсорбционной спектроскопии используются оптические переходы между основным и первыми возбужденными уровнями (резонансные уровни). Т.к. поглощение излучения пропорционально количеству именно невозбужденных атомов, атомно-абсорбционная спектроскопия – чрезвычайно эффективный метод. Абсорбционные спектры значительно проще эмиссионных, что

обуславливает значительное снижение спектральных помех вследствие спектрального наложения линий. Атомы, возбужденные вследствие абсорбции электромагнитного излучения, будут переизлучать эмиссионные линии не только той же самой длины волны, что и поглощенное излучение, но также и другие длины волн. Излучение, испускаемое атомами после фотонного возбуждения, называется атомная флуоресценция. Процесс флуоресценции – это, по сути, комбинация процессов абсорбции и эмиссии. Спектры флуоресценции обычно очень просты, интенсивность флуоресцентных линий элементов выше, чем соответствующих эмиссионных линий. При использовании интенсивного первичного источника излучения (например, лазера) атомно-флуоресцентная спектроскопия является одним из самых чувствительных аналитических методов. Однако в настоящее время лазерная атомно-флуоресцентная спектроскопия не получила широкого распространения, что связано с трудностями использования лазера в УФ области.

Количественный атомно-абсорбционный метод основан на основном законе светопоглощения, который связывает оптическую плотность атомного пара A (абсорбционность) с концентрацией определяемого элемента:

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = klc, \quad (1.1)$$

где T – пропускание; I_0 и I – интенсивность падающего и прошедшего через томизатор света; l – толщина поглощающего слоя; k – атомный коэффициент поглощения, пропорциональный вероятности оптического перехода.

Почти для всех элементов значение k находится в пределах 10^7 - 10^9 . Сравнение с фотометрическим методом, где максимальное значение молярного коэффициента светопоглощения $\varepsilon \approx 10^5$, показывает, что чувствительность атомно-абсорбционного метода выше.

Уравнение (1.1) используется для градуировки атомно-абсорбционных приборов. Однако эта фундаментальная теоретическая зависимость может нарушаться. Основными причинами отклонения зависимости A -с от линейности служат аппаратные ограничения (недостаточная монохроматизация и влияние рассеянного света источника излучения, неоднородность атомного пара) и побочные физико-химические процессы.

1.2. Источники света

Наиболее распространенными источниками первичного излучения в атомной абсорбции являются лампы с полым катодом и высокочастотные безэлектродные лампы. Лампа с полым катодом состоит из полого (пустого внутри) катода, изготовленного либо из определяемого элемента, либо из материала, содержащего этот элемент.

Иногда катод может включать несколько металлов (многоэлементные лампы). Если элемент стабилен на воздухе, имеет достаточно высокую температуру плавления, то для изготовления катода используют сам элемент, например, алюминий. Если элемент хрупок, как марганец или вольфрам, то для

изготовления катода используют его пудру. В случае, когда элемент реактивен на воздухе или имеет относительно высокое давление паров, например, натрий или кадмий, то обычно используют оксиды или галогениды.

Для легкоплавких и легколетучих элементов катод лампы изготавливают из графита или металла с высокой температурой плавления, большим коэффициентом катодного распыления и малолинейчатым спектром излучения (обычно это медь или серебро). Легкоплавкий или легколетучий элемент вводится как примесь в виде микровключений в основной металл, что дает возможность поверхности катода длительное время сохранять постоянный элементный состав. В ряде случаев, например, для РЗЭ, соединения определяемого элемента включают в керамический катод. Катод и анод разделены стеклянным цилиндром. Между катодом и анодом проходит постоянный ток напряжением 400-600 В, сила тока в лампах колеблется в интервале 3-40 мА. При этих условиях в полости катода возникает разряд. Лампа наполнена инертным газом (аргоном или неоном) с давлением 1-3 мм рт. ст. Неон предпочтителен для элементов с высоким потенциалом ионизации. Аргон обычно используется, когда линии спектра неона оказываются слишком близко к резонансной линии определяемого элемента. Плазма тлеющего разряда в лампе имеет температуру около 800 К, поэтому термического возбуждения свечения атомных паров не наблюдается. Вследствие приложенного между электродами напряжения благородный газ внутри лампы ионизируется. Положительно заряженные ионы газа с большой скоростью ударяют в катод, выбивают из него атомы определяемого элемента и, соударяясь с ними, возбуждают их до более высокого энергетического уровня. Менее чем через 10^{-7} секунд возбужденные атомы возвращаются в основное состояние, излучая узкие, интенсивные линии атомов и ионов элементов, образующих плазму (рис. 1.2).

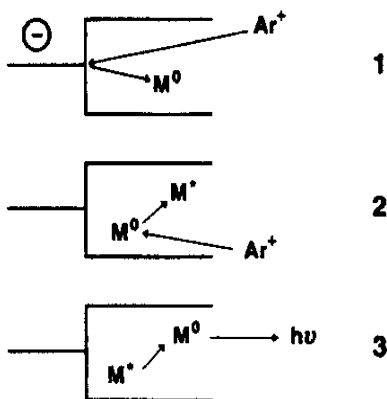


Рисунок 1.2 – Механизм действия лампы с полым катодом:

1 – бомбардировка катода и катодное распыление; 2 – возбуждение атомов ионами заполняющего газа; 3 – излучение возбужденных атомов.

Лампы с полым катодом созданы приблизительно для 70 элементов. Наибольшая длина волны определяется линией Cs 852 нм, наименьшая – линией As 193,7 нм.

В целом все лампы с полым катодом имеют ряд общих недостатков: 1) сравнительно низкая интенсивность резонансного излучения; 2) спектр их излучения достаточно сложен, т.к. обычно кроме атомных линий имеются линии ионизированных атомов; 3) сравнительно короткий срок службы для легколетучих и легкоплавких элементов.

При определении легколетучих и легкоплавких элементов (Pb, As, Ga, Sb, Bi, Se, Te, Na, K и др.) шире применяются безэлектродные лампы высокочастотного разряда. Баллон такой лампы изготавливают из кварца или специального стекла. Внутри баллона вводится определяемый элемент в виде легколетучей соли (обычно иодида). Баллон заполняется инертным газом при давлении в несколько мм рт. столба. Для питания лампы применяют генераторы высокочастотного электромагнитного поля, работающие при частоте порядка 200 МГц. При включении поля в инертном газе возникает разряд и под действием выделяющегося тепла металл испаряется, его атомы возбуждаются, и возникает излучение, в спектре которого присутствуют преимущественно атомные линии. Интенсивность резонансных линий, излучаемых высокочастотными лампами, на 1-2 порядка выше, чем интенсивность линий, излучаемых лампами с полым катодом, однако стабильность излучения ниже.

В настоящее время созданы высокочастотные лампы почти для всех элементов, но наилучшей стабильностью и интенсивностью обладают лампы для летучих элементов. Безэлектродные газоразрядные лампы не заменяют, а удачно дополняют лампы с полым катодом в ряду спектральных источников. К недостаткам безэлектродных ламп можно отнести следующие: 1) необходимость иметь специальный блок питания – высокочастотный генератор; 2) стабильность работы ниже, чем у ламп с полым катодом; 3) время прогрева для достижения оптимальных параметров излучения порядка 30-40 минут, в то время как у ламп с полым катодом 10-15 минут.

Для того, чтобы отделить излучение лампы с полым катодом или безэлектродной лампы от излучения атомизатора (пламени или раскаленной трубки) излучение первичного источника модулируют путем подачи импульсного напряжения на лампу или путем установки механического прерывателя на пути светового пучка перед атомизатором (модулятор). Специальный усилитель настраивается на частоту модуляции и постоянная, не модулированная, составляющая электрического сигнала, обусловленная излучением самого атомизатора, не проходит в систему регистрации. В ряде случаев при работе с обогащенным светящимся пламенем частота флуктуаций излучения может совпасть с частотой модуляции первичного излучения. В этом случае световые помехи от пламени могут проходить через всю систему регистрации, не отделяясь синхронным детектором. Это влияет на величину полученного сигнала. Также помехи можно обнаружить и устранить только путем изменения режима горения пламени.

Наряду с описанными источниками в атомной абсорбции используют диодные лазеры и непрерывные источники излучения. Непрерывный источник состоит из ксеноновой дуговой лампы высокого давления, излучающая

непрерывный спектр. Такой источник позволяет гибко выбирать необходимую резонансную линию и чаще всего используется в многоэлементной атомно-абсорбционной спектроскопии. Диодные лазеры, вероятно, идеальные источники для атомной абсорбции, т.к. излучают очень интенсивные, узкие линии. Однако в настоящее время их диапазон ограничен длиной волны 620 нм, что препятствует их использованию.

Однако источник непрерывного спектра все же используется в атомно-абсорбционных спектрометрах для учета влияния нерезонансного (неселективного) поглощения. Это – дейтериевый корректор фона. Он представляет собой наполненный дейтерием D_2 баллон, в котором расположены нагреваемый катод, металлический анод и ограничительная апертура между ними. При токе в несколько сот мА газ возбуждается настолько, что испускает интенсивное излучение непрерывного спектра в диапазоне длин волн от 190 нм до 400 нм. Именно в этой области расположены резонансные линии большинства исследуемых элементов и наиболее выражены эффекты неселективного поглощения. Для успешной коррекции фона необходимо выравнивание интенсивностей лампы с полым катодом и дейтериевой лампы, при этом важно, чтобы оба этих излучения проходили по одному и тому же оптическому пути.

1.3. Атомизаторы

Назначение атомизаторов – эффективно преобразовать анализируемый образец в атомный пар (совокупность свободных атомов в основном состоянии). Свободные атомы располагаются на пути светового луча между источником первичного излучения и дисперсионной системой таким образом, чтобы получить достаточно протяженный поглощающий слой. В настоящее время используют следующие основные способы атомизации:

1. пламенная;
2. электротермическая;
3. в холодных парах (для ртути).

Пламя. В пламенах различного типа атомизация достигается нагреванием пробы до 2000-3000°С. В этом температурном интервале более 90% атомов находятся в невозбужденном состоянии. В атомной спектроскопии используют пламена горючих газов в смеси с окислителями. В отличие от метода фотометрии пламени горелка имеет длину 5-10 см для увеличения длины поглощающего слоя. В этом случае получают ламинарное пламя. Устройство грелки и распылительной камеры предотвращает блокировку щели горелки солями при их высокой концентрации. Для определения элементов, не образующих тугоплавких оксидов (Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Sr, Mo, Cd, Cu и др.), чаще всего используют пламя ацетилен-воздух. Для тугоплавких, труднолетучих элементов, образующих при атомизации тугоплавкие оксиды и др. соединения (Al, Si, Ta, Ti, V, Zr, РЗЭ и др.) используют пламя ацетилен-динитроксид. В ряде случаев используется низкотемпературное пламя пропан + бутан – воздух. Основные реакции в зоне горения и температура пламен, используемых в атомно-абсорбционном методе, приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4 – Характеристики пламен

Горючий газ	Окислитель	Реакции в зоне горения	Температура, °С
C ₃ H ₈ C ₄ H ₁₀	O ₂ воздуха	$C_3H_8 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2$ $C_4H_{10} + 2O_2 \rightarrow 4CO + 5H_2$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 + h\nu$ – хемиллюминесцентная реакция, обуславливающая сине-фиолетовый цвет вторичной реакционной зоны пламени	1700
C ₂ H ₂	O ₂ воздуха	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow 2CO + H_2$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ $2CO + O_2 = 2CO_2 + h\nu$	2300
C ₂ H ₂	N ₂ O	$C_2H_2 + 2N_2O \rightarrow 2CO + H_2 + 2N_2$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	2950

Наряду с этими основными процессами в различных зонах пламени протекает множество физических и химических процессов, образуется большое количество новых соединений, молекул, радикалов. Так, после внесения раствора пробы в пламя в виде аэрозоля с помощью пневматического распылителя происходит испарение растворителя с образованием твердых частиц вещества, испарение твердых частиц с образованием атомного пара, диссоциация молекул на атомы и ассоциация различных атомов в молекулы, частичная ионизация атомов и рекомбинация ионов и т.д. В пламени присутствуют различные частицы (молекулы, ионы, радикалы), взаимодействующие со свободными атомами анализируемого элемента. Так, в зоне внутреннего конуса преобладают радикалы и молекулы с восстановительным действием – C₂, CN, CO, CH, H₂, NH. Во вторичной реакционной зоне, обогащенной кислородом, преобладают радикалы с окислительным действием – CO, O, OH, NO, HCO. Для достижения эффективной атомизации соотношение горючего газа и окислителя можно менять. Так, в восстановительном (светящемся) пламени определяют Sn, Mo. Оптимальным выбирают также высоту аналитической зоны над уровнем горелки. Атомизация в пламени протекает либо термически вследствие воздействия высокой температуры, либо по радикальному механизму вследствие взаимодействия со свободными радикалами. Если определяемый элемент образует термостойкие оксиды, гидроксиды или карбиды, степень атомизации резко уменьшается и, соответственно, уменьшается атомно-абсорбционный сигнал. Поэтому элементы, образующие термостойкие оксиды и гидроксиды (например, Al, Mo и пр.), следует определять в восстановительной зоне внутреннего конуса. Элементы, дающие в пламени

карбиды (Si, V, W и пр.), почти всегда образуют и термостойкие оксиды. Соединения этих элементов лучше всего атомизируются в верхней половине внутреннего конуса, содержащей частицы с восстановительным действием. Такие элементы, как Cu, Ag, Zn, Mn, щелочные металлы не образуют термостойких соединений в пламени. В принципе, их можно было бы определять в любой зоне, но предпочтительной является вторичная реакционная зона, имеющая наилучшую стабильность и, следовательно, вносящая наименьшие шумы в атомно-абсорбционные измерения.

Как и в пламенной фотометрии, проба распыляется с помощью пневматического распылителя в камеру, смешивается с горючим газом и окислителем, и это гомогенная смесь подается в горелку. Скорость засасывания раствора пробы обычно составляет 3-5 мл/мин. Подача пробы проста и воспроизводима – погрешность составляет около 0,2%. Основным недостатком таких распылительных систем – низкая эффективность: только 3-10% пробы достигают пламени, а более 90% не используется и уходит в дренаж. Таким образом, чувствительность пламенного атомно-абсорбционного анализа ограничена следующими факторами:

- низкой эффективностью распыления;
- кратким временем пребывания атомов в реакционной зоне (порядка миллисекунд);
- побочными реакциями, происходящими в пламени;
- разбавлением атомных паров расширяющимися газами пламени, которые могут также давать собственные полосы поглощения эмиссии (фоновые шумы).

Чувствительность определения некоторых элементов в пламени можно повысить, вводя пробу в пламя в газообразной форме. При таком способе введения пробы в пламя потери в распылительной камере исключаются, это позволяет повысить атомно-абсорбционный сигнал не менее, чем в 10 раз. Процесс атомизации протекает полнее, т.к. отсутствуют сравнительно медленные стадии десольватации и испарения. Т.к. сама исследуемая проба редко бывает газом, определяемый элемент обычно переводят в газ химическим способом. Примером являются гидридные системы, где определяемый элемент переводится в газообразный гидрид действием сильных восстановителей в кислой среде (чаще всего для этих целей используют тетрагидроборат натрия NaBH_4). Газообразные гидриды выдуваются инертным газом из реактора, смешиваются в камере с горючим газом (чаще всего с водородом), и полученная гомогенная смесь подается в пламя (рис. 1.3).

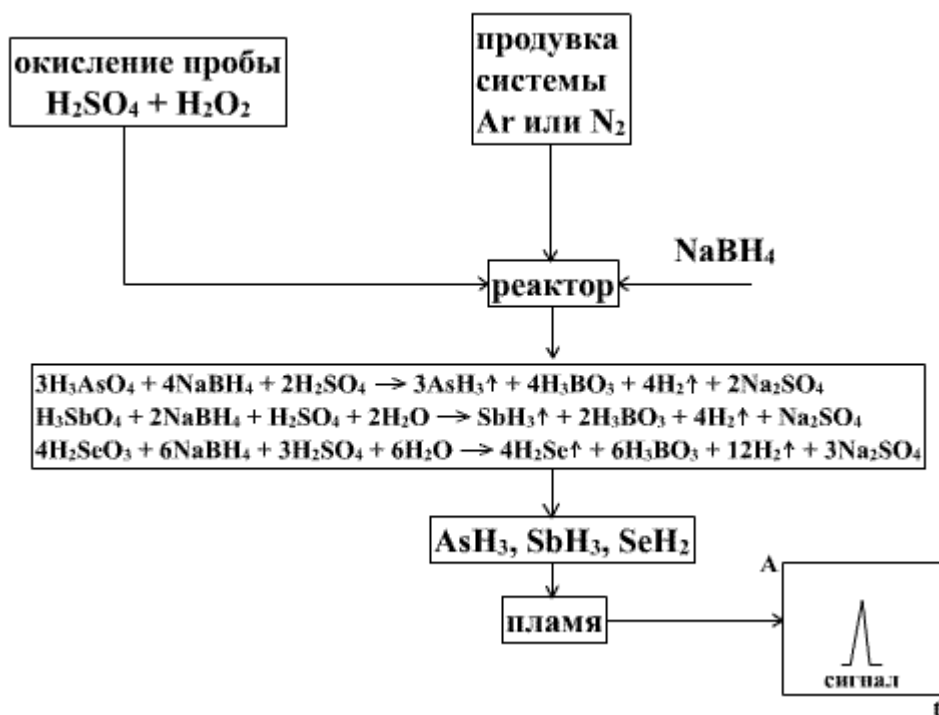


Рисунок 1.3 – Схема гидридной системы

Иногда вместо диффузного воздушно-арговодородного пламени с гидридной системой используют пламя динитроксид-ацетилен. Это пламя прозрачно в области от 190 нм, что особенно важно, т.к. резонансные линии основных элементов, определяемых с помощью гидридных систем, лежат в коротковолновой области спектра. Это элементы образующие легколетучие гидриды, такие, как мышьяк (193,7 нм), селен (196,0 нм), сурьма (217,6 нм), висмут (223,1 нм), теллур (214,3 нм), олово (224,6 нм).

Предложены и другие устройства для перевода пробы в газообразное состояние. Так, чувствительность определения Si увеличивается на порядок, если он вводится в пламя в виде фторида SiF_4 . Бор также определяется с гораздо большей чувствительностью, если он вносится в пламя в виде фторида BF_3 или в виде триметилового эфира борной кислоты.

При введении в пламя газообразной пробы на выходе атомно-абсорбционного спектрометра возникает пик, который растет с ускорением реакции образования гидрида, после чего вновь падает по мере удаления из системы определяемого элемента и завершения реакции. Площадь под кривой сигнала пропорциональна содержанию определяемого элемента. Гидридные атомно-абсорбционные системы используются при определении Se в сточных водах (международный стандарт ИСО 9965), As в питьевой, поверхностных и грунтовых водах (ИСО 11969) и т.д.

Электротермическая атомизация, использующая атомизатор в виде графитовой трубчатой печи, значительно уменьшает физические и химические ограничения, связанные с процессом пламенной атомизации. В отличие от атомизации в пламени весь дозируемый в графитовый атомизатор объем раствора образца участвует в формировании аналитического сигнала, и, следовательно, потери фактически исключаются. В графитовой трубчатой печи

испарение пробы происходит в квазизамкнутом объеме при ее нагревании электрическим током. Атомный пар определяемого элемента удерживается в полости графитовой печи в течение достаточно длительного интервала времени (до 5 с) в отличие от короткого времени их пребывания в аналитической зоне пламени (10^{-4} с). Это выражается в значительном увеличении чувствительности определения (табл. 1.2).

Другим важным преимуществом электротермической атомной абсорбции является малый расход образца для анализа (5-100 мкл). Пламенные методы обычно требуют 2-5 мл. Разумеется, атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией имеет и некоторые недостатки:

1) Электротермическая атомизация является аналитической техникой одного измерения – фиксированный объем образца анализируется однократно в отличие от пламенной атомизации, где образец распыляется продолжительное время, в течение которого может быть выполнено несколько измерений. Это приводит к ухудшению воспроизводимости.

2) Большая плотность атомных паров ведет к увеличению неселективного (неатомного) поглощения. Помехи в этом случае, как правило, значительнее, чем в пламени. Поэтому при анализе в графитовой печи, в отличие от большинства пламенных анализов, обязательно требуется коррекция фона.

3) Время анализа в несколько раз больше, чем в пламенной атомной абсорбции.

4) Продолжительность одного определения в 10-20 раз больше (1-4 мин), чем у пламенных методов. Электротермические методы имеют выше стоимость одного элемент-определения и требуют более высокой квалификации оператора.

Электротермические атомизаторы, используемые в коммерческих приборах, можно разделить на 2 типа:

- металлические;
- графитовые.

К металлическим атомизаторам относятся вольфрамовые спиральные атомизаторы и графитовые печи, футерованные фольгой различные металлов (тантал, лантан, цирконий и др.). В большинстве отечественных и зарубежных коммерческих приборах реализованы графитовые атомизаторы – печи. Конструкции высокотемпературных печей значительно различаются, однако все они генерируют свободные атомы аналита таким образом, чтобы могла быть измерена атомная абсорбция. Обычно это достигается тремя шагами:

1. Сушка – стадия, на которой удаляется растворитель из образца.
2. Озоление (пиролиз, предварительная термическая обработка) – стадия, на которой удаляются основные компоненты матрицы, а аналит переводится в предатомизационное соединение.
3. Атомизация – стадия, на которой образуются свободные атомы определяемого элемента.

Сигнал поглощения, получаемый на стадии атомизации, имеет форму резкого пика, высота (или площадь) которого связаны с количеством присутствующего определяемого элемента. При анализе многокомпонентных

сложных проб количество стадий значительно увеличивается. Принцип выбора температурно-временной программы нагрева графитовой печи иллюстрирует рис. 1.4.

Проба в виде раствора или взвеси, суспензии (так называемая slurry-техника) с помощью автосамплера (автомата пробоподачи) или дозатора помещается а стенку трубки или на платформу, расположенную внутри графитовой трубки с пиролитическим покрытием длиной 16-28 мм с внешним диаметром 6-7,6 мм (рис. 1.5). Платформа, представляющая собой графитовое корытце, была предложена Львовым Б.В.

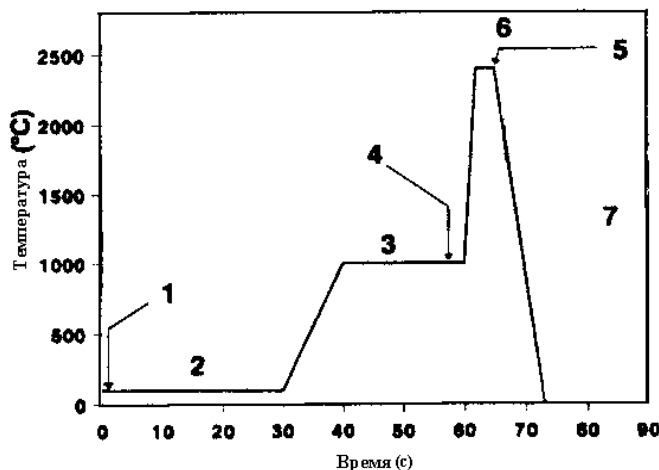


Рисунок 1.4 – Нагрев графитовой печи в электротермической атомной абсорбции:

1 – включение потока аргона; 2 – стадия сушки; 3 – стадия озоления; 4 – отключение аргона; 5 – включение аргона; 6 – стадия атомизации; 7 – стадия охлаждения (кондиционирования печи).

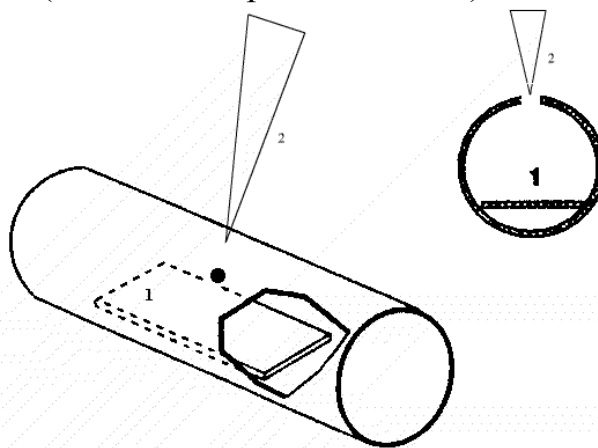


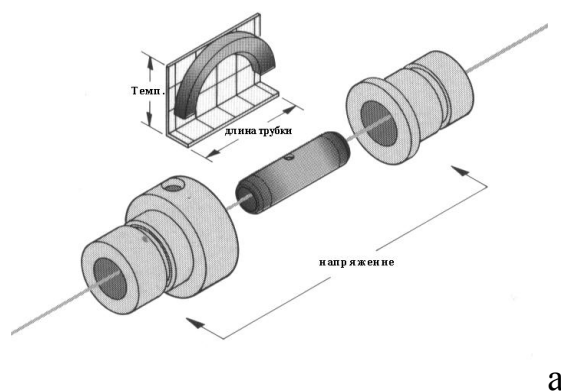
Рисунок 1.5 – Графитовая печь с платформой
1 – платформа; 2 – наконечник дозатора.

Графитовая трубка нагревается при прохождении через нее сильного тока (до 400 А) при низком напряжении. Инертный газ (обычно аргон или азот) протекает через графитовые втулки, удерживающие печку, и защищает внутреннюю и внешнюю поверхность трубки от быстрого окисления. Скорость инертного газа во внутренней полости печи программируется.

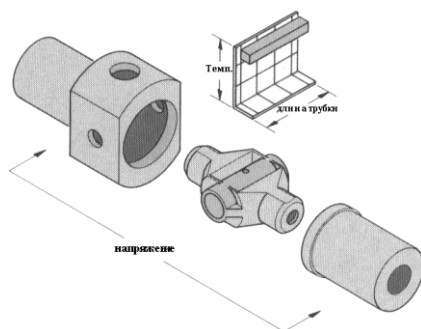
Пиролитическое покрытие, толщина которого около 30 мкм, уменьшает потери аналита вследствие диффузии в поры графита, предотвращает окисление и разрушение графита вследствие химической инертности, снижает вероятность образования карбидов, увеличивает срок службы печи и аналитическую чувствительность определения. Действие платформы заключается в том, чтобы задержать испарение образца до тех пор, пока графитовая трубка не нагреется до постоянной температуры, т.е. до изотермических условий.

Подобные электротермические устройства HGA (heated graphite atomizer) используют не только в атомно-абсорбционном методе. Так, контролируемый компьютером электротермический атомизатор HGA-600MS полностью интегрируется с масс-спектрометром и позволяет менее чем за 1 мин. выполнить определение около 70 элементов пробы объемом 5 мкл. В графитовой печи анализируемая проба высыхает, озоляется и испаряется. Пары транспортируются инертным газом в масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой, для чего дозирующее отверстие в графитовой печи перекрывается. Стадия озоления позволяет частично отогнать матрицу и минимизировать ее влияние на условия образования плазмы.

Современные атомно-абсорбционные спектрометры оснащаются графитовыми печами не с продольным (рис. 1.6, а), а поперечным (рис. 1.6, б) расположением графитовых трубок относительно втулок-держателей.



а



б

Рисунок 1.6 – Сравнение температурных профилей продольно (а) и поперечно (б) расположенных графитовых печей.

Графитовая трубка дополнительно оснащается графитовой платформой. Подобная конструкция атомизатора позволяет выполнить анализ в условиях температурно-стабилизированной печи с платформой Львова (STPF) – в оптимальных условиях при атомно-абсорбционных измерениях концентрированных солевых растворов. В условиях STPF практически не отмечается матричных влияний на результаты измерений, оптимальны процессы образования свободных атомов, отсутствуют потери аналита и конденсация пробы на холодных концах графитовой трубки. Это позволяет во многих случаях устранить химические влияния, имеющие место в продольных атомизаторах. Ниже мы подробно остановимся на STPF-концепции, реализация которой обязательно включает использование химических модификаторов.

Атомно-абсорбционное определение ртути методом «холодного пара».
В 1964 году академиком Полуэктовым Н.С. с сотрудниками показано, что чувствительность пламенного атомно-абсорбционного определения ртути можно значительно повысить при добавлении к раствору хлорида олова как восстановителя. Ртуть, восстанавливаясь в атомарное состояние, полностью переходит в газовую фазу. В результате был разработан принципиально новый непламенный атомно-абсорбционный метод определения ртути, основанный на измерении поглощения света атомами ртути, выделенными из анализируемого раствора (после ее восстановления) потоком воздуха или инертного газа. Этот метод получил название метода «холодного пара».

Многие фирменные спектрофотометры снабжены специальной аппаратурой, необходимой для работы по этому методу.

Предел обнаружения ртути 0,1 нг. Верхняя граница определяемых содержаний данным методом зависит от растворимости элементной ртути и в воде составляет 5,85 мкг/мл. Определению ртути мешают ионы, препятствующие переводению ртути в газовую фазу (Se, Te, S, Ag, Au). Бензол, толуол и другие ароматические углеводороды в газообразном состоянии сильно поглощают в области 253,7 нм и должны отсутствовать.

Распространенность ртути в объектах окружающей среды, высокая токсичность ее соединений, способность к накоплению живыми организмами требуют постоянного аналитического контроля ее содержаний в природных и промышленных объектах. В табл. 1.5 представлены данные по содержанию ртути в некоторых объектах.

Таблица 1.5 – Предельно допустимые и нормативные концентрации ртути во внешней среде, в индикаторных средах и организме человека

№ п/п	Вид соединения ртути и место нахождения	Концентрация
1.	Металлическая ртуть в воде ПДК	0,005 мг/л
2.	Диэтилртуть в воде ПДК	0,0001 мг/л
3.	Неорганическая ртуть в воздухе ПДК	0,05 мг/м ³
4.	Лед Гренландии до 1900 г.	6 нг/кг
5.	Вода незагрязненных источников	до 200 нг/л

6. Вода источников около залежей ртутных уд	до 80мкг/л
7. В заливе Минамата в период массовых отравлений	до 600 нг/л
8. Среднее содержание ртути в атмосфере	20 нг/м ³
9. Пищевые продукты кроме рыбы	до 60 мкг/л
10. В рыбе незагрязненных водоемов	до 200 мкг/кг, в крупных хищниках до 5000 мкг/кг
11. Рыба в заливе Минамата	11 мг/кг
12. Появление первых симптомов отравления метилртутью в Минамата и Ираке при содержании ртути:	
а) в крови;	20-40 мкг/100мг
б) в волосах.	50-60 мг/кг
13. Необходим диспансерный учет при содержании ртути в моче	более 50 мкг/л

В настоящее время задача быстрого, селективного и высокочувствительного определения общего содержания ртути в различных объектах принципиально решается чаще всего атомно-абсорбционным методом в варианте «холодного пара». Метод атомной абсорбции рекомендован как унифицированный при определении ртути в системе Европейского мониторинга. Разработаны ГОСТы и унифицированные методики для определения ртути в различных объектах (табл. 1.6) этим методом.

Таблица 1.6 – Стандартные методики определения ртути методом «холодного пара»

Объект анализа	Диапазон определяемых содержаний	Нормативный документ
Атмосферный воздух	0,16-17 мкг/м ³ 2-70 нг/м ³	РД 52.04.186-89 Ртуть в атмосферном воздухе
Промышленные выбросы в атмосферный воздух	0,1-4 мкг/дм ³	Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. – М.:Химия,1989.
Атмосферные осадки	0,05-10 мкг/дм ³	РД 52.04.186-89. Ртуть в атмосферном воздухе
Питьевая вода	0,1-10 мкг/дм ³	ISO 5666.ч. 2
Природные воды	0,1-10 мкг/дм ³	ISO 5666.ч. 1

	0,08-10 мкг/дм ³	РД 52.24.30-86. Методические указания по определению содержания ртути в природных водах
	0,1-10 мкг/дм ³	Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды /Под ред. Ровинского. Л.:Гидрометеоиздат,1986.
Поверхностные и сточные воды	0,1-10 мкг/дм ³	ISO 5666.ч.1, ч.3
		СЭВ. Унифицированные методы исследования качества вод.–М.; 1983, Т.2, ч.1.
Почвы разных типов	2,5-250 мкг/кг	Сан Пин 42-128-4433-87. Санитарные нормы допустимых концентраций химических соединений в почве.– М., 1988.
Почвы сельхозугодий	2,5-250 мкг/кг	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продуктах растениеводства.–М.,1992.
Пищевые продукты	C _{min} = 5 мкг/кг	ГОСТ 26927-86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути.
		Методические указания по обнаружению и определению содержания общей ртути в пищевых продуктах методом беспламенной атомной абсорбции. –М.,1990.
Поваренная соль	C _{min} = 1 мкг/кг	Кодексный стандарт. Codex Standart for analyses food grade. 150-1985.

Разработано много вариантов аппаратуры и методик, позволяющих определять общее содержание ртути или отдельных ее форм, отличающихся различной чувствительностью, точностью и другими метрологическими характеристиками. Но принципиальная схема всех методик определения ртути атомно-абсорбционным методом холодного пара заключается в следующем:

1. Отбор и консервирование проб для анализа.
2. Разложение исследуемых проб с целью устранения мешающего влияния основы и сопутствующих элементов.
3. Восстановление ртути до атомарного состояния и отдув ее паров в измерительную кювету атомно-абсорбционного спектрометра.
4. Измерение атомно-абсорбционного сигнала паров ртути при длине волны 253,7 нм.
5. Поглощение паров ртути сорбентом на выходе из измерительной кюветы с целью предотвращения попадания ее в окружающую среду.

Некоторые методики включают дополнительную стадию концентрирования или сочетают отбор проб и концентрирование ртути одновременно. Отдельные методики исключают стадию перевода ртути в двухвалентное состояние, в них осуществляется перевод ртути в атомарное состояние непосредственно из твердой пробы.

Рассмотрим одну из наиболее употребительных для определения ртути систем (рис. 1.7).

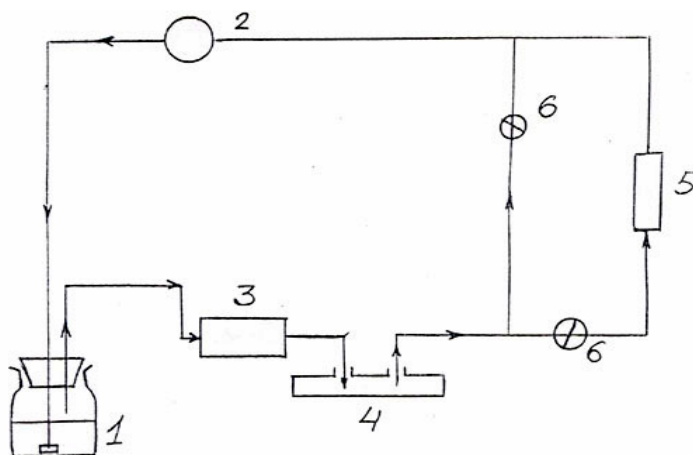
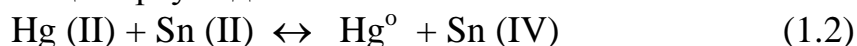


Рисунок 1.7 – Установка для определения ртути методом холодных паров с замкнутой системой коммуникаций:

1 – реактор; 2 – насос; 3 – фильтр; 4 – кювета; 5 – поглотитель; 6 – краны.

Анализируемую пробу предварительно переводят в раствор, в котором ртуть находится в двухвалентном состоянии. Раствор помещают в колбу-реактор (1), куда затем приливают раствор хлорида олова(II), восстанавливающего ртуть до металла:



Затем с помощью циркуляционного насоса (2) прокачивают находящуюся в системе газовую смесь, содержащую выделившиеся пары ртути, через кювету с кварцевыми окнами (4), устанавливаемую на оптической оси

конденсорной системы спектрофотометра вместо горелки или электротермического атомизатора. Для очистки потока газа от частиц аэрозолей служит фильтр (3). Так как система коммуникаций замкнутая, то в ней спустя несколько десятков секунд после начала реакции устанавливается равновесная концентрация паров ртути; при этом атомное поглощение ее аналитической линии (253,7 нм) достигает максимума (рис. 1.8).

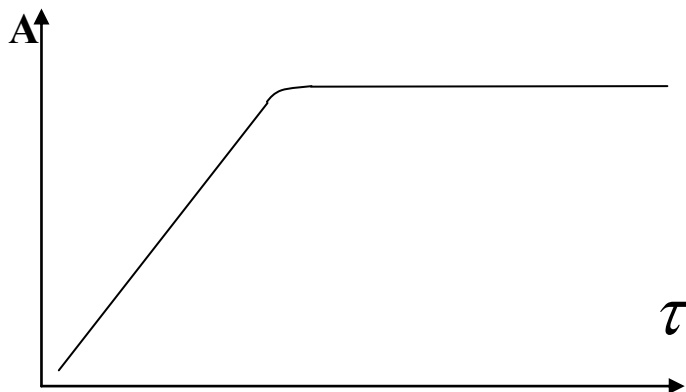


Рисунок 1.8 – Зависимость аналитического сигнала ртути от времени при работе установки методом «холодного пара» с замкнутой системой коммуникаций

Зависимость атомно-абсорбционного сигнала от времени имеет форму кривой с насыщением, причем предел насыщения пропорционален содержанию ртути в раствор пробы. После окончания измерения открывают краны (6) и ртутные пары улавливаются поглотителем (5). В описанных условиях даже при комнатной температуре содержащаяся в растворе ртуть переходит в газообразное состояние, благодаря чему достигаются довольно низкие пределы обнаружения (примерно 1 нг). Для получения градуировочной характеристики, как обычно, используют растворы с известным содержанием ртути. Стандартные растворы ртути готовят из $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ хч, HgCl_2 хч или используют стандартные образцы ГСОПМ-1.

Приставку к атомно-абсорбционному спектрометру для определения ртути методом «холодного пара» легко собрать в лабораторных условиях. Прекрасно зарекомендовали себя установки, приведенные на рис. 1.9, 1.10. Они просты в исполнении, удобны и надежны в работе.

Система коммуникаций не замкнутая. В процессе определения проходящий через систему воздух с парами ртути поступает в аналитическую кювету. Аналитический сигнал возрастает по мере поступления атомов в ячейку, проходит через максимум и уменьшается до нуля после выделения ртути из системы (рис. 1.11).

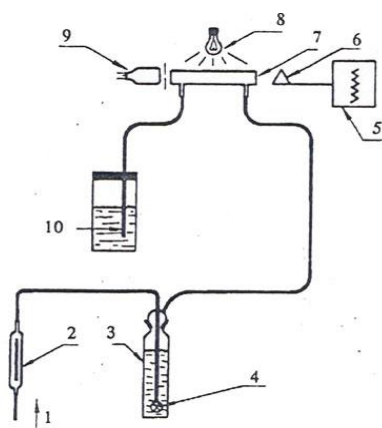


Рисунок 1.9 – Пример установки для определения ртути:

1 – сжатый воздух или инертный газ; 2 – ротаметр; 3 – дегазационная колба; 4 – аэрационная трубка; 5 – самописец; 6 – спектрометр; 7 – кварцевая измерительная камера; 8 – нагреватель; 9 – ртутная лампа; 10 – абсорбер ртути.

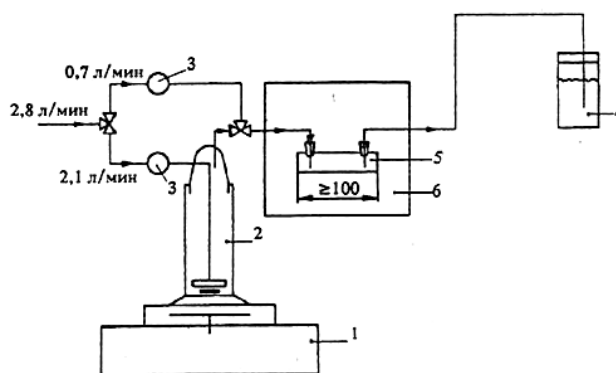


Рисунок 1.10 – Схема газо-проточной системы для определения ртути:

1 - магнитная мешалка; 2 – аэрационная колба; 3 – газовый фильтр; 4 – абсорбер паров ртути; 5 – измерительная ячейка; 6 – атомно-абсорбционный спектрометр.

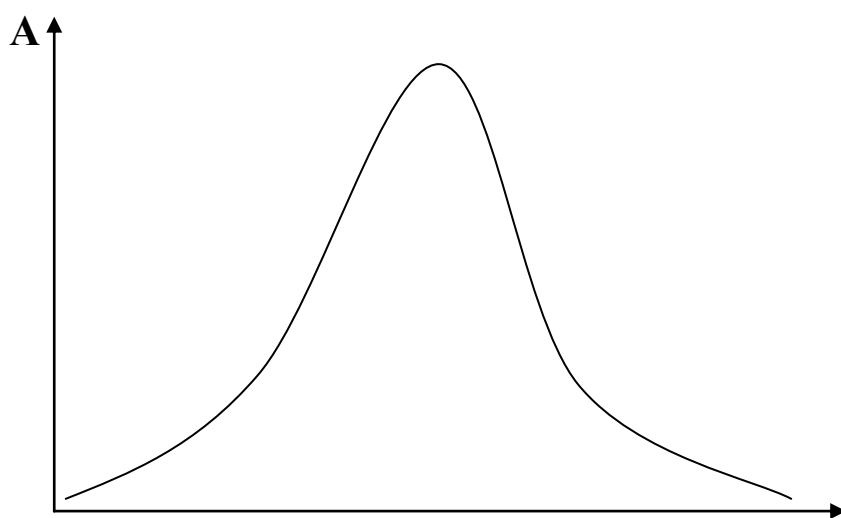


Рисунок 1.11 – Аналитический сигнал при определении ртути методом холодного пара в установках с незамкнутой системой коммуникаций.

Кинетика выделения ртути из раствора описывается следующими уравнениями:

$$A = Va [1 - (1 - K)^{t_1}] \quad (1.3)$$

$$A_{\max} = Va [1 - (1 - K) \frac{U}{V}] \quad (1.4)$$

$$A = Va (1 - K)^{t_2} [1 - (1 - K) \frac{U}{V}] \quad (1.5)$$

Соотношения (1.3) и (1.5) описывают характер изменения поглотительной способности во время прохождения паров ртути в кювете: выражение (1.3) – возрастающую ветвь, выражение (1.5) – убывающую. Уравнение (1.4) позволяет получить значение абсорбционности в максимуме кривой поглощения:

K – доля выделяющегося количества ртути за равные промежутки времени; a – количество ртути, находящееся в растворе; V – коэффициент пропорциональности; t_1 – время с начала заполнения кюветы, с; U – объем кюветы, см³; V – скорость потока воздуха, см³/с; t_2 – время сигнала после максимума на кривой поглощения.

Из приведенных уравнений (1.3) - (1.5) видно, что поглотительная способность газовой фазы в любой точке кривой поглощения определяется содержанием ртути в растворе, скоростью потока воздуха и параметрами кюветы.

Для достижения большей чувствительности определения ртути следует воздух продувать с меньшей скоростью. Эти выводы подтверждены экспериментально и приведены на рис. 1.12.

Аналитический сигнал зависит и от длины кюветы. При увеличении длины от 20 до 40 см поглощение ртути возрастает вдвое, а при изменении длины от 80 до 120 см – всего в 1,3 раза.

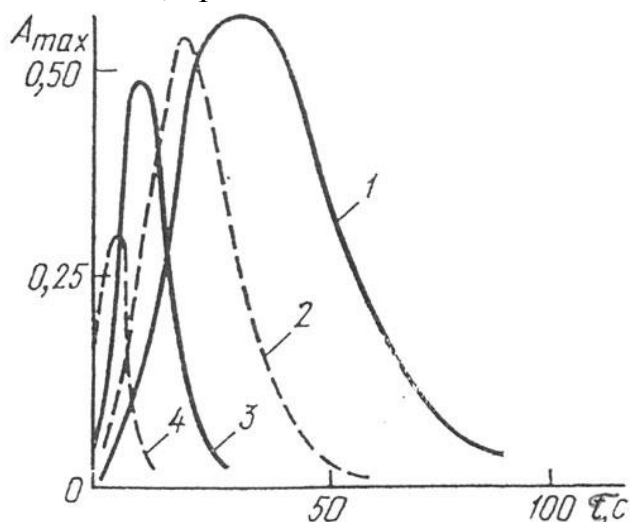
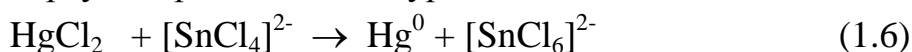


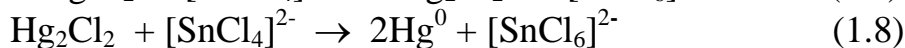
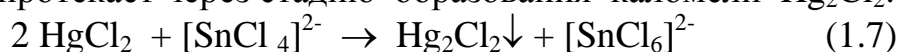
Рисунок 1.12 – Зависимость аналитического сигнала ртути от времени при различной скорости воздушного потока ($V_1 < V_2 < V_3 < V_4$)

В качестве восстановителей при определении ртути методом «холодного пара» используют хлорид олова(II), борогидрид натрия, аскорбиновую и диоксималеиновую кислоты, хлорид германия(II) и другие. Выбор того или иного восстановителя зависит от необходимости определения общего содержания ртути или отдельных ее форм, от состава проб и способа их подготовки. Рассмотрим механизм восстановления ртути некоторыми реагентами.

Хлорид олова(II) в качестве восстановителя ртути(II). Наиболее употребительным восстановителем считается хлорид двухвалентного олова. Восстановление ртути происходит по уравнению:



Реакция протекает через стадию образования каломели Hg_2Cl_2 :



Хлорид олова(II) является удобным восстановителем, однако восстановление ртути хлоридом олова зависит от pH, способа подготовки проб, состояния ртути в анализируемом растворе.

Объективной характеристикой любого восстановителя или окислителя является стандартный редокс-потенциал, который в данной системе равен:

$$E^0_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} = +0,15 \div 0,21 \text{ В}, \quad (1.9)$$

$$E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = +0,85 \text{ В} \quad (1.10)$$

Полнота окислительно-восстановительной реакции достигается при разности потенциалов реагирующих редокс-пар не менее 0,2 В. Сравнение потенциалов пар Sn(IV)/Sn(II) и Hg^{2+}/Hg показывает, что ионные формы ртути Hg^{2+} легко восстанавливаются хлоридом олова.

Применение SnCl_2 практически в одних и тех же условиях позволяет считать $E^0_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}}$ неизменным.

Окислительно-восстановительный потенциал редокс-пар ртути, восстанавливаемых хлоридом олова(II), должен быть не менее 0,41 В:

$$E^0_{\text{HgLn}/\text{Hg}} \geq E^0_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} + 0,20 = 0,21 + 0,20 = 0,41 \text{ В} \quad (1.11)$$

Тогда константы устойчивости соединений ртути, которые будут восстанавливаться хлоридом олова(II), должны быть не более 10^{15} :

$$E^0_{\text{HgLn}/\text{Hg}^{2+}} = E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} - \frac{0,059}{2} \lg \beta_n \quad (1.12)$$

$$\lg \beta_n \leq \frac{2(E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} - E^0_{\text{HgLn}/\text{Hg}})}{0,059} = \frac{2(0,85 - 0,41)}{0,059} = 15 \quad (1.13)$$

Таким образом, соединения ртути(II), имеющие устойчивость $\lg \beta_n \leq 15$ будут восстанавливаться хлоридом олова(II) полностью, а соединения ртути(II), имеющие большие константы устойчивости будут восстанавливаться лишь частично или вовсе не восстанавливаться.

В водных растворах ртути в широком интервале pH возможен ее гидролиз с образованием гидроксокомплексов HgOH^+ , Hg(OH)_2 , Hg(OH)_3^- , которые не восстанавливаются полностью хлоридом олова(II). Рассчитаем $E^0_{\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}}$.

Устойчивость комплекса $\text{Hg}(\text{OH})_2$ характеризуется общей константой устойчивости $\lg \beta_2 = 20,5$.

$$E_{\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}}^{\circ} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \lg \beta_2 = 0,26 \text{ В} \quad (1.14)$$

Потенциалы пар $\text{Sn}(\text{IV})/\text{Sn}(\text{II})$ и $\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}$ отличаются менее, чем на 0,2 В, поэтому восстановительной способности SnCl_2 недостаточно для восстановления ртути из ее гидроксокомплексов.

Обработка гидроксокомплексов ртути солянокислым раствором бромид-броматной смеси ($\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{HCl}$) приводит к превращению их в различные хлоридные и бромидные комплексы ($\lg \beta_{\text{HgCl}^+} = 6,74$, $\lg \beta_{\text{HgCl}_5^-} = 14,17$, $\lg \beta_{\text{HgBr}} = 9,05$). При этом потенциал редокс-пары ртути понижается не столь существенно, как для гидроксокомплексов:

$$E_{\text{HgCl}/\text{Hg}}^{\circ} = 0,66 \text{ В}; E_{\text{HgCl}_3^-/\text{Hg}}^{\circ} = 0,44 \text{ В}; E_{\text{HgBr}^+/\text{Hg}}^{\circ} = 0,59 \text{ В}$$

Поэтому хлорид олова в кислой среде полностью восстанавливает ртуть из образующихся соединений.

В пресных водах ртуть находится в виде гидроксохлоридных комплексов, а также комплексов с высокомолекулярными полифункциональными фульво- и гуминовыми кислотами, причем при рН 7-8 доминируют последние. В присутствии фульво- (ФК) и гуминовых (ГК) кислот ртуть восстанавливается хлоридом олова не полностью. Степень восстановления тем меньше, чем выше концентрация гумусовых веществ в растворе. На степень восстановления ртути ГК влияет больше, чем ФК.

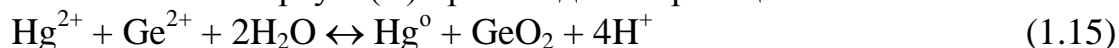
Восстановлению ртути мешает ее комплексообразование с ФК и ГК. В кислой среде восстанавливаемость ртути выше, что можно объяснить протонизацией функциональных групп ФК и ГК и затрудненным в связи с этим их комплексообразованием со ртутью(II).

Как и в случае гидролиза, неполное восстановление ртути из комплексов с ГК и ФК можно объяснить снижением стандартного редокс-потенциала ртути ($E_{\text{Hg}(\text{II})/\text{Hg}}^{\circ} = 0,85 \text{ В}$) в результате появления в растворе новых редокс-пар: $\text{HgФК}/\text{Hg}$ и $\text{HgГК}/\text{Hg}$. Значения потенциалов таких пар в зависимости от $K_{\text{уст}}$ комплексов в случае речных ФК ($\lg K_{\text{уст}} \cdot \text{HgФК} = 11,3$), торфяных ФК ($\lg K_{\text{уст}} \cdot \text{HgФК} = 18,3$), речных ГК ($\lg K_{\text{уст}} \cdot \text{HgГК} = 20,4$) равны соответственно 0,52 В; 0,32 В; 0,26 В. Из приведенных данных следует, что восстановительной способности SnCl_2 недостаточно для восстановления ее из гуматов и фульватов.

Комплексы ртути(II) с Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , цитратами, оксалатами, оксикарбоновыми и аминокислотами, присутствующими в природных водах, имеют $\lg K_{\text{уст}} \leq 15$, поэтому ртуть(II) будет восстанавливаться из таких комплексов хлоридом олова(II). А комплексы ртути с сульфид-ионом и тиосодержащими лигандами ($\lg_{\text{уст}} \gg 15$) не должны восстанавливаться SnCl_2 .

Использование Ge(II) в качестве восстановителя. Из металлов переменной валентности перспективным восстановителем ртути является хлорид германия (II).

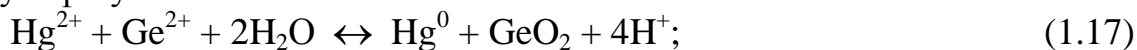
Восстановление ртути(II) происходит по реакции:



$$E_{\text{Ge}^{2+}/\text{GeO}_2, 4\text{H}^+}^0 = -0,15 \text{ В} \quad (1.16)$$

Величина окислительно-восстановительного потенциала реакции восстановления ртути при использовании Ge(II) более чем на 50%, а константа равновесия – на 16 порядков величины выше, чем для реакции с широко используемым Sn(II). Таким образом, соединения Ge (II) более сильные восстановители, чем соединения Sn(II). Неорганические соединения ртути восстанавливаются в кислой среде, $\text{C}(\text{HCl}) = 0,2-8$ моль/л. Органические соединения ртути восстанавливаются раствором германия(II) в щелочной среде в присутствии лимонной кислоты, играющей роль катализатора, при подогреве раствора до 70-80°C.

Ионы большинства металлов (K, Na, Ca, Mg, Cs, Ba, Cu, Al, Pb, Mo, Fe, Ni), а также соли аммония не мешают определению ртути. Ионы металлов, восстанавливающиеся до элементарного состояния и связывающие свободную ртуть в амальгаму (Ag, Au) мешают определению ртути. Фториды и бромиды металлов не оказывают существенного влияния, а иодиды и сульфиды мешают достаточно сильно. При совместном присутствии ртути, селена и теллура со ртутью восстанавливаются и мешающие элементы с последующим образованием селенида (теллурида) ртути, что препятствует выделению ее в газовую фазу:

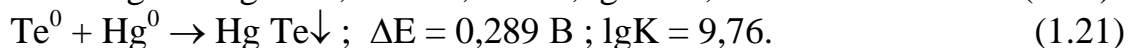
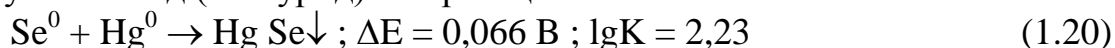


Окислительно-восстановительные потенциалы реакций восстановления ртути, селена, теллура хлоридом германия(II) располагаются в следующей последовательности:

$$E_{\text{Se}} > E_{\text{Hg}} > E_{\text{Te}}.$$

Полученный ряд показывает, что при совместном присутствии Se^{4+} и Hg^{2+} первоначально восстанавливается селен, а избыток восстановителя расходуется на восстановление ртути. В присутствии же Te^{4+} сначала восстанавливается ртуть, а потом теллур с одновременным образованием теллурида.

Восстановленные ртуть и селен (теллур) взаимодействуют между собой, образуя селенид (теллурид) по реакциям:

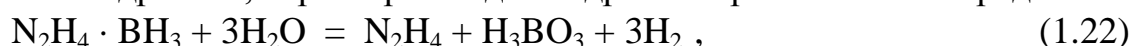


Вероятность образования теллурида на семь порядков величины превышает вероятность образования селенида, чем объясняется более сильное влияние теллура по сравнению с селеном.

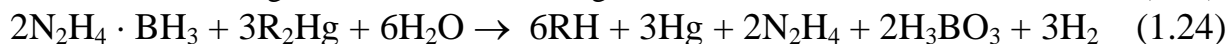
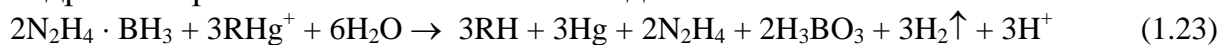
Применение гидразинборана для восстановления ртути(II).

Гидразинборан восстанавливает ртуть(II) из неорганических соединений в кислой и щелочной средах, а из фенильных и алкильных соединений только в кислой среде.

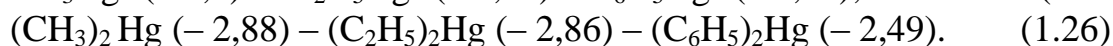
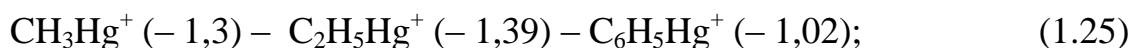
В кислой области гидразинборан является более сильным восстановителем, чем SnCl_2 , который в этих условиях не восстанавливает ртутьорганические соединения. Эти данные находятся в соответствии со значениями окислительно-восстановительных потенциалов SnCl_2 (+ 0,15 В) и гидразинборана (- 0,30 В). Преимущества гидразинборана по сравнению с боргидридом натрия состоят в том, что гидразинборан позволяет дифференцировать фенильные и алкильные соединения ртути, в то время как NaBH_4 полностью их восстанавливает в условиях бурно протекающей реакции. С учетом гидролиза, характерного для гидразинборана в кислой среде



уравнения реакций восстановления органических соединений ртути гидразинбораном можно записать в виде



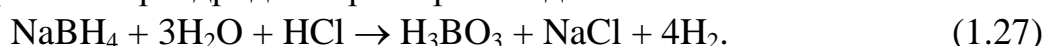
Различную степень восстановления ртути из ее алкильных и фенильных соединений можно объяснить следующим образом. В результате систематических электрохимических исследований установлено, что ртутьорганические соединения легче восстанавливаются при увеличении полярности связи R – Hg. Ниже приведены значения потенциалов полуволн $E^{1/2}$ (В):



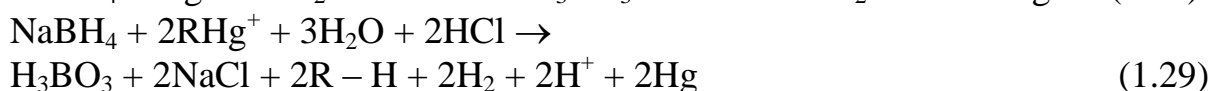
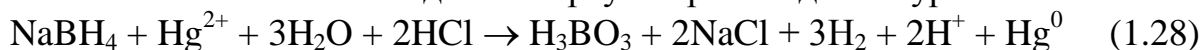
Видно, что в рядах как моно-, так и дизамещенных ртутьорганических соединений легче восстанавливаются фенильные формы, чем алкильные.

Боргидрид натрия в качестве восстановителя ртути(II). Боргидрид натрия NaBH_4 является более сильным восстановителем, чем гидразинборан $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{BH}_3$ и хлорид олова SnCl_2 . Причем NaBH_4 полностью восстанавливает и неорганические и органические формы ртути.

Гидролиз боргидрида натрия происходит по схеме:



Восстановление соединений ртути происходит по уравнениям:

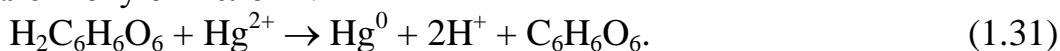


Диметиламиноборан. Диметиламиноборан (ДМАБ) обладает хорошей стабильностью и значительной скоростью восстановления. Восстановление ртути происходит по уравнению:



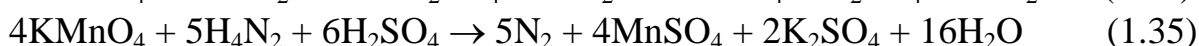
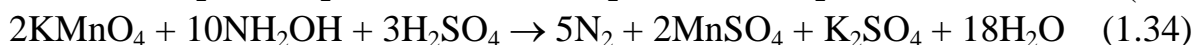
ДМАБ можно использовать в широком диапазоне кислотности – от 5 М H_2SO_4 до 5 М NaOH . Мешают сильные окислители: MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr(III) ; а также ионы металлов, восстанавливающиеся до элементного состояния (Au , Pt) и связывающие свободную ртуть в амальгаму. В щелочной среде исключается влияние Pt , Se , Te .

Для восстановления ртути используют также аскорбиновую, диоксималеиновую кислоты:



Для восстановления избытка окислителя (I_2 , KMnO_4 и др.), остающегося после разложения анализируемых проб используют чаще всего гидросиламин, гидразин, аскорбиновую кислоту.

При этом протекают следующие реакции:

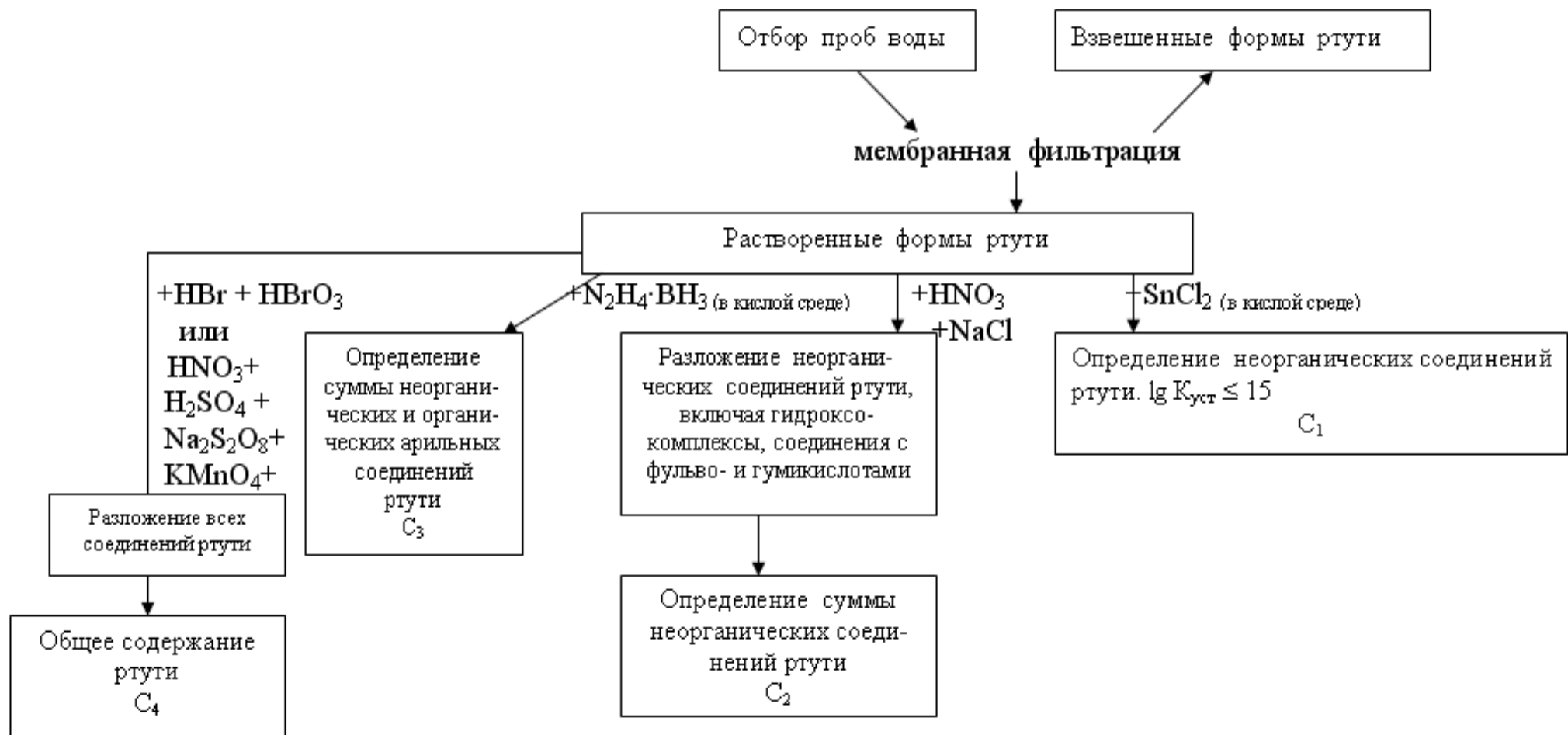


Варьируя различные восстановители и способы обработки проб, можно дифференцированно определять неорганические, фенильные и алкильные формы ртути при их совместном присутствии. Рассмотрим одну из методик определения различных форм ртути в природных водах.

Прямое определение неорганических, арильных и алкильных форм ртути в природных водах. Схема анализа представлена на схеме 1.13. После отбора пробы воды и общепринятой мембранной фильтрации для разделения растворенных и взвешенных форм ртути допускается консервирование воды 0,2 М HNO_3 на срок, не более 7 дней.

Для определения ртути, связанной в комплексы, $\lg K_{\text{уст}}$ которых ≤ 15 (C_1), используют восстановление SnCl_2 в солянокислой среде. Определение суммы неорганических и органических форм ртути, включая ее гидросокомплексы с фульво- и гуминовыми кислотами (C_2), проводят после предварительной обработки смесью $\text{NaCl} - \text{HNO}_3$ с помощью SnCl_2 в сернокислой среде.

С помощью гидразинборана определяют сумму неорганических и арильных соединений ртути (C_3). Разница между C_3 и C_2 соответствует содержанию арильной ртути.



$C_2 - C_1 \rightarrow$ содержание неорганических форм ртути, связанных в комплексы с $\lg K_{уст} \leq 15$ (гидрохсокомплексы, комплексы с фульво- и гуминовыми кислотами), $C_3 - C_2 \rightarrow$ содержание арильных форм ртути, $C_4 - C_3 \rightarrow$ содержание алкильных форм ртути.

Схема 1.13 – Анализ природных вод при определении различных форм ртути

После разрушения пробы воды окислительной бромид-броматной смесью или смесью окислителей ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{KMnO}_4$) со SnCl_2 или гидразинбораном определяют общее содержание ртути (C_4). Разница между C_4 и C_3 соответствует содержанию алкильных форм ртути.

Для отдельного определения суммарного содержания всех неорганических и суммы всех органических форм ртути удобно воспользоваться следующей схемой. Неорганическую ртуть определяют после обработки пробы воды $\text{NaCl} + \text{HNO}_3$ с восстановлением хлоридом олова(II), а общую ртуть определяют после разложения окислительными смесями пробы воды и восстановления всей ртути SnCl_2 . По разности между этими определениями судят о содержании органических соединений ртути.

Но даже при определении общего содержания ртути в водах способ подготовки проб зависит от типа исследуемой воды. Так, ИСО 5666 устанавливает методы анализа общей ртути в воде беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией и состоит из трех частей. Эти части отличаются друг от друга способами подготовки проб для устранения мешающего влияния органических веществ в зависимости от их концентрации в различных типах вод.

Часть 1 устанавливает метод анализа путем минерализации анализируемых проб перманганатом калия в сернокислой среде, а затем персульфатом калия при 95°C с целью удаления всех органических соединений. Метод применим к природным, промышленным, сточным водам и водам, предназначенным для хозяйственно-бытовых нужд.

Часть 2 устанавливает метод анализа путем минерализации ультрафиолетовым облучением (рис. 1.14) с целью разрушения органических веществ и ртутьорганических соединений и приведения всей ртути в двухвалентное состояние. Метод применим к питьевым водам и водам, предназначенным для приготовления напитков и пищевых продуктов.

Часть 3 устанавливает метод анализа путем минерализации бромом при 45°C . Метод применим к пресным, соленым и питьевым водам, а также к другим типам вод, содержащим небольшое количество органических веществ.

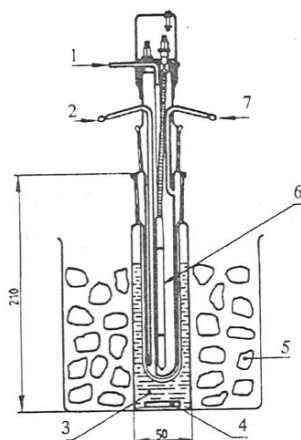


Рисунок 1.14 – Установка для ультрафиолетового облучения вместимостью 100 мл пробы:

1 – выпуск очищенного газа; 2 – подвод охлаждающей воды (необязательный); 3 – анализируемая проба воды; 4 – магнитный стержень; 5 – ледяная баня; 6 – ультрафиолетовая лампа среднего давления; 7 – выпуск воды.

При анализе воды любого типа сразу после отбора проб следует привести рН каждой исследуемой пробы к значению, меньшему или равному 1, добавляя концентрированную азотную кислоту. Если анализ проводят через некоторое время после отбора проб воды, то кроме азотной кислоты, прибавляют один из консервирующих агентов (в зависимости от дальнейшего способа минерализации): перманганат калия, дихромат калия или бром. Если анализ растворимых и нерастворимых соединений ртути проводят отдельно, исследуемые пробы сразу после отбора соответственно разделяют (путем фильтрования через фильтр с порами 0,45 мкм или центрифугированием).

Для определения фонового и надфонового содержания ртути в объектах окружающей среды необходимо ее предварительное концентрирование. Наиболее часто используют амальгамирование и сорбцию в поглотительные растворы.

Амальгамирование. Способность ртути образовывать устойчивые амальгамы со многими металлами успешно используют для ее концентрирования. Применяют как золотую, серебряную, платиновую, родиевую проволоку, так и золото, нанесенное на железо, песок и т.д. При последующем определении атомно-абсорбционным методом холодного пара десорбцию проводят нагреванием коллектора до 800°C. Атомарную ртуть переносят в кювету атомно-абсорбционного прибора током воздуха, азота или гелия.

Исследована сравнительная эффективность улавливания и десорбции ртути древесным углем, серебром и золотом при анализе атмосферного воздуха. По сравнению с углем и серебром золоту отдается предпочтение. Так, сорбция на серебре и угле зависит от скорости потока, времени взаимодействия, природы соединений ртути и присутствия мешающих веществ. Кроме того, термическая десорбция с активного угля не количественна. Доказано, что на золотой проволоке сорбируются все формы ртути, включая металлоорганические. Этот вариант концентрирования используется для накопления ртутных паров из воздуха и газов, из растворов и вод после восстановления ртути, из твердых проб (почва, растения, пищевые продукты, горные породы и т.д.) после пиролиза.

Процесс амальгамирования и десорбции паров ртути в процессе анализа может осуществляться несколько раз. Так, для определения среднесуточной концентрации паров ртути исследуемый воздух аспирируют в течение 24 часов через пробоотборный амальгаматор, представляющий собой кварцевую трубку с посеребренными стеклянными шариками (рис. 1.15). Для определения концентрации ртути пробоотборный амальгаматор присоединяют к измерительному амальгаматору, через систему подают азот и помещают пробоотборный амальгаматор в трубчатую печь, нагретую до 300°C.

Освобождающуюся ртуть потоком азота переносят на измерительный амальгаматор, представляющий собой кварцевую трубку со спиралью из серебряной проволоки. Для проведения анализа измерительный амальгаматор соединяют последовательно с кюветой спектрофотометра, на выходе кюветы устанавливают патрон с активированным углем для поглощения паров ртути после измерения.

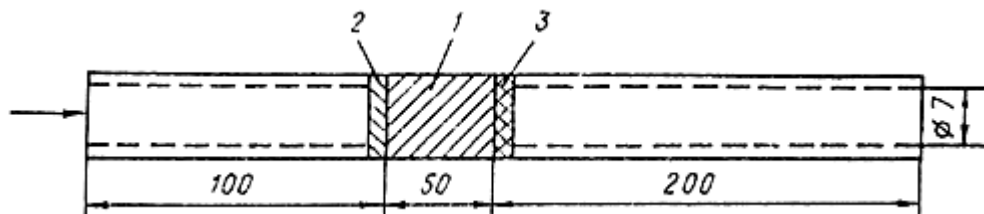


Рисунок 1.15 – Амальгаматор:

1 – сорбент, содержащий серебро; 2 – стекловата; 3 – перегородка из пористого стекла.

Пропускают через систему поток очищенного от ртути воздуха или азота. Вводят измерительный амальгаматор в предварительно нагретую до 500°C трубчатую печь. При нагревании измерительного амальгаматора происходит выделение ртути и поступление ее в кювету спектрофотометра, при этом фиксируется максимальное значение абсорбции. Измерительный амальгаматор градуируют путем внесения в него с помощью шприца дозированных количеств паров ртути. Устройство для градуировки амальгаматора приведена на рис. 1.18. Для градуировки используют насыщенные пары ртути, находящиеся в равновесии с металлической ртутью в замкнутом сосуде при строго фиксированной температуре. Массу ртути, внесенную в амальгаматор, вычисляют, используя данные табл. 1.7.

Таблица 1.7 – Зависимость массовой концентрации (ρ) насыщенного пара ртути в воздухе от температуры (t)

$t, ^{\circ}\text{C}$	$\rho, \text{нг/см}^3$	$t, ^{\circ}\text{C}$	$\rho, \text{нг/см}^3$	$t, ^{\circ}\text{C}$	$\rho, \text{нг/см}^3$
12	6,75	18	11,30	24	18,50
13	7,36	19	12,30	25	20,10
14	8,05	20	13,40	26	21,80
15	8,80	21	14,50	27	23,50
16	9,60	22	15,80	28	25,50
17	10,50	23	17,10	29	29,70

Примечание. Концентрацию насыщенных паров ртути для промежуточных температур рассчитывают путем линейной интерполяции.

Низких пределов обнаружения ртути в объектах окружающей среды позволяет достичь применение универсальной приставки, в комплект которой входит биспиральный золотой коллектор (рис. 1.16-1.17). Метод основан на образовании амальгамы на поверхности золотой проволоки, намотанной на нихромовую спираль, которая помещена в кварцевую трубку, быстрой десорбции ртути прямым импульсным нагревом проволоки до $750\text{-}800^{\circ}\text{C}$ при пропускании через нее электрического тока или разрядом конденсаторов.

Поглощенная ртуть при этом возгоняется и ее пары поступают в измерительную кювету прибора.

Биспиральный золотой коллектор позволяет определять ртуть с большей чувствительностью (рис. 1.19) по сравнению с другими поглотителями на основе благородных металлов.

Аналитические характеристики атомно-абсорбционного метода определения ртути с концентрированием на биспиральном золотом коллекторе:

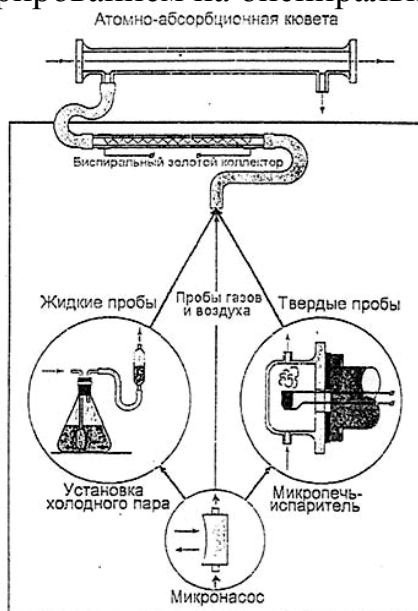


Рисунок 1.16 – Универсальная приставка для определения ртути

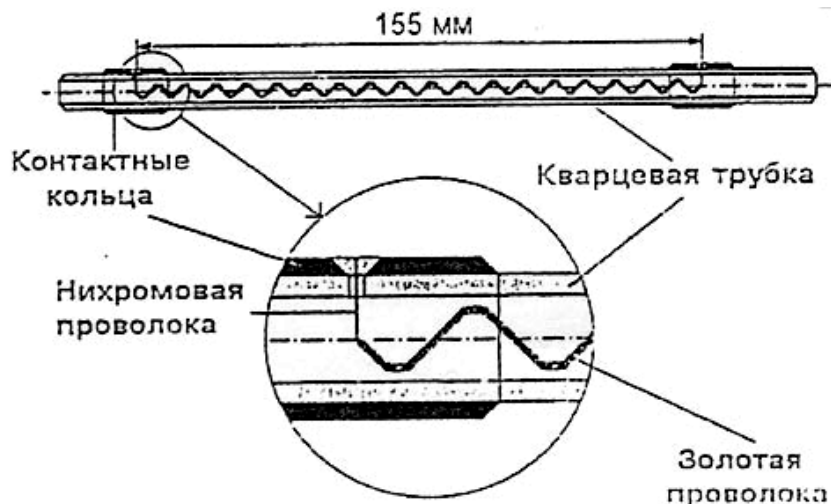


Рисунок 1.17 – Биспиральный золотой коллектор

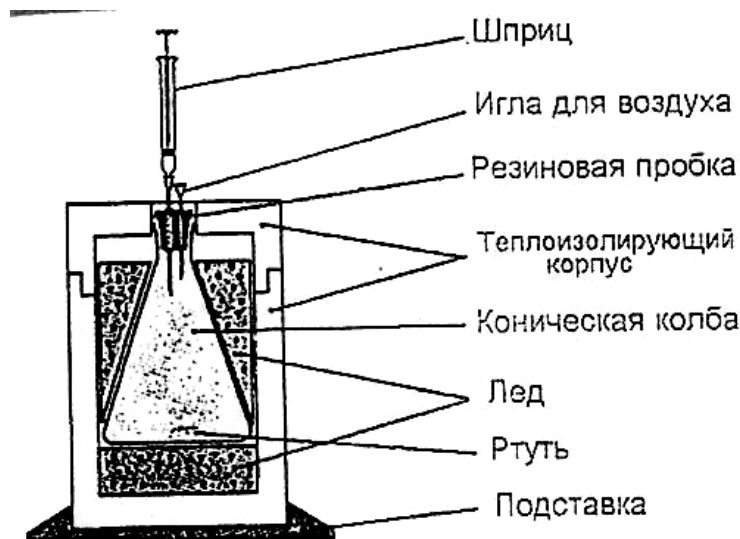


Рисунок 1.18 – Устройство для градуировки амальгаматора

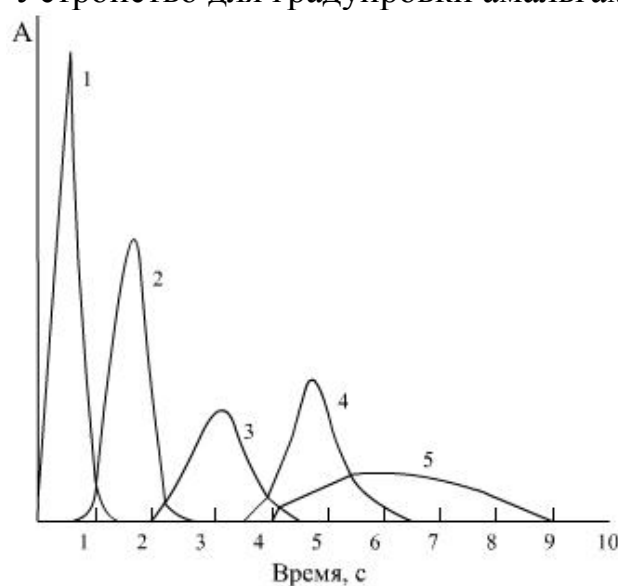


Рисунок 1.19 – Сравнение чувствительности атомно-абсорбционного определения ртути с помощью концентрирования на различных коллекторах: 1 – биспиральный золотой коллектор; 2 – золотой сорбент; 3, 4, 5 – коллекторы с внешним нагревом: серебряный (3), золотой (4), платиновый (5).

Предел обнаружения	$1 \cdot 10^{-12}$ г
Диапазон определяемых содержаний	$3 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-8}$ г
Относительное стандартное отклонение	0,03 – 0,20
Предел определения:	
газы (объем пробы 1 л)	$1 \cdot 10^{-10}$ г/л
жидкости (объем пробы 1 мл)	$1 \cdot 10^{-9}$ г/л
твердые пробы (масса 1 г)	$1 \cdot 10^{-9}$ г/кг

Хемосорбционное концентрирование (концентрирование поглотительными растворами). После восстановления ртути до элементарного состояния ее пары выдувают потоком газа и поглощают небольшим объемом поглотительного раствора. В качестве поглотительных

растворов чаще всего используют подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия или раствор иода в иодиде калия. При этом происходят следующие реакции:

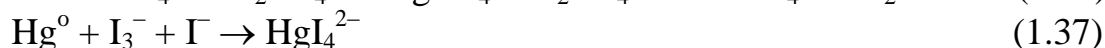
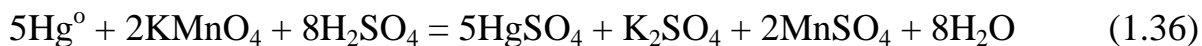


Схема установки для концентрирования ртути приведена на рис. 1.20, 1.21. Поглощенную при концентрировании ртути восстанавливают до элементарного состояния одним из перечисленных выше восстановителей. При определении ртути в воздухе отбор проб включает в себя стадию концентрирования. Исследуемый воздух объемом 60-80 дм³ аспирируют через небольшой объем (5 мл) поглотительного раствора в течение определенного времени (20 мин). Соединения ртути, присутствующие в воздухе, при этом окисляются, переходят в растворимые соединения ртути, концентрируются в поглотительном растворе. Таким методом возможно определение ртути в воздухе в диапазоне 0,16-17 мкг/м³, т.е. на уровне ниже ПДК для неорганической ртути (50 мкг/м³).

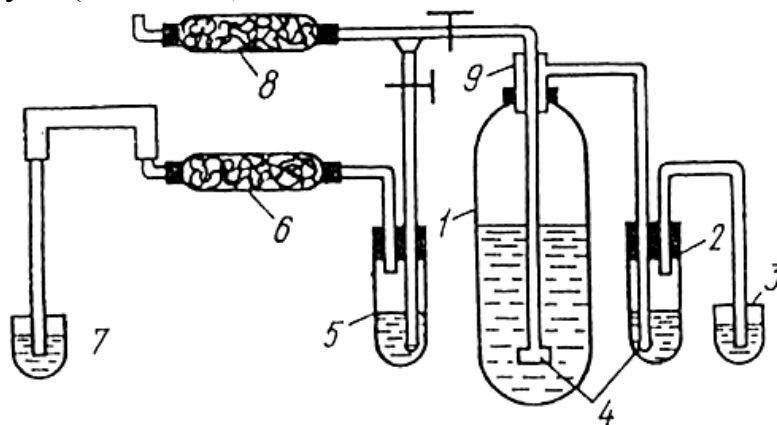


Рисунок 1.20 – Схема установки для концентрирования ртути:

1 - реакционный сосуд; 2,4 - пористые насадки; 3 - поглотительная смесь для паров иода; 5 - пробирки с иодом; 6 - хлоркальциевая трубка; 7- поглотитель паров ртути; 8 - угольный фильтр; 9 - головка со шлифом.



Рисунок 1.21 – Схема аэратора-барботера

Разновидностью данного метода концентрирования является применение сорбционных трубок, содержащих стеклянные шарики или силикагель с нанесенным на них пленочным хемосорбентом – раствором CrO_3 в 40%-ной H_2SO_4 . Хемосорбент наносится путем погружения сорбционных трубок в поглотительный раствор. Операцию отдувки избытка раствора для обработки трубок производят с помощью установки, представленной на рис. 1.22. Для определения разовой концентрации паров ртути исследуемый воздух аспирируют через сорбционную трубку расходом до $4 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в течение 20 минут. Отобранные пробы закрывают заглушками, упаковывают в полиэтиленовый пакет и транспортируют к месту проведения анализа. Срок хранения отобранных проб 30 суток при комнатной температуре.

При выполнении измерений на анализаторах поглощенную ртуть растворяют в сорбционной трубке при помощи серной кислоты. Отбирают аликвоту полученного раствора, определяют концентрацию ртути методом холодного пара и вычисляют содержание ртути в воздухе по формуле:

$$\rho = \frac{m \cdot V_p}{V_a \cdot V_o}, \quad (1.38)$$

где ρ – концентрация ртути в воздухе, $\text{мг}/\text{м}^3$;

m – масса ртути, найденная по градуировочному графику;

V_a – объем аликвоты раствора, взятого на анализ, см^3 ;

V_o – общий объем раствора для анализа, см^3 ;

V_p – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, м^3 .

Диапазон измерения массовой концентрации ртути в атмосферном воздухе может быть значительно расширен путем изменения объема аликвоты раствора, взятой на анализ.

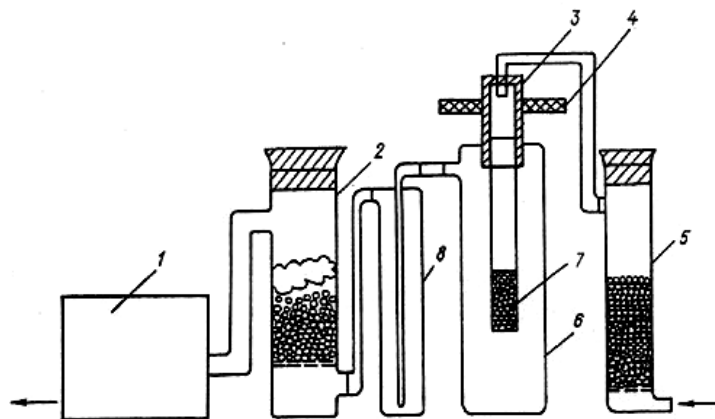


Рисунок 1.22 – Установка для отдувки сорбционных трубок

1 - аспиратор; 2 - аэрозольный фильтр; 3 - резиновая муфта; 5 - фильтр для очистки воздуха; 6 - приемник; 7 - сорбционная трубка; 8 - брызгоотбойник.

При определении содержаний ртути, особенно следовых, в экологических объектах важное значение имеет проведение холостого опыта, так называемый анализ нулевой пробы. Для этого используют сорбционные трубки (поглотительные растворы, коллекторы), обработанные одновременно с трубками (поглотительными растворами, коллекторами), которые применялись

для отбора проб. Их проводят через все стадии анализа, кроме отбора проб. Полученную концентрацию ртути в нулевой пробе вычитают из концентрации ртути в анализируемой пробе.

Пары ртути легко сорбируются на коммуникациях, в связи с чем соединительные шланги от реактора к кювете должны быть выполнены из поливинилхлоридного пластика и иметь минимальную длину. Ввиду того, что поглотительные растворы легко сорбируют пары ртути из воздуха, их хранят в склянках с притертыми пробками. Поглотительный раствор иода более устойчив, чем раствор перманганата калия. Первый из них можно хранить в течение 3-х месяцев, а второй не более трех суток в холодильнике.

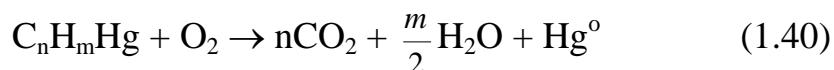
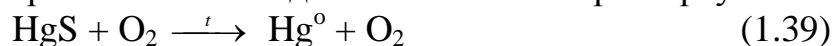
Определение содержания ртути в твердых пробах. При анализе горных пород, почв, твердых пищевых продуктов и различных биологических объектов возможны 2 основных варианта подготовки проб при атомно-абсорбционном определении ртути, различающихся способом разложения проб: мокрая и сухая минерализация.

Мокрая минерализация заключается в кислотной или щелочной деструкции проб с применением окислителей для перевода соединений ртути в нелетучие растворимые формы и устранения мешающего влияния основы. Чаще всего используют смеси или последовательное прибавление H_2SO_4 , HNO_3 , $KMnO_4$. При щелочной деструкции применяют 45%-ный раствор $NaOH$. Для снижения пенообразования применяют н-октанол или н-деканол.

Кислотная минерализация проб характеризуется весьма длительным нагревом, большим расходом реактивов и весьма небезопасна в исполнении. Более простым, экономичным и быстрым является метод Surma-Aho. Важным достоинством этого метода, наряду с возможностью анализа в полевых условиях, является дифференцированное определение неорганических и метилированных форм ртути. Полное разложение биологических тканей происходит в два этапа: щелочной гидролиз при нагреве на водяной бане в течение 30 минут и последующее добавление азотной кислоты и хлористого натрия, приводящее к нагреву реакционной смеси и полному растворению образцов. Весь процесс разложения происходит в обычных стеклянных пробирках. Скорость деструкции зависит от характеристик анализируемых образцов. Так, при анализе мышечных тканей рыб в зависимости от их жирности осветление кислотного деструктора происходит в течение 10-30 минут, при анализе печени – в течение одного часа. Такая же продолжительность кислотной стадии деструкции (1 час) требуется при анализе вяленых образцов мышечных тканей. Необходимым условием для быстрой и эффективной деструкции образцов является их предварительная гомогенизация или тщательное измельчение. Раздельное определение неорганических и органических форм ртути основано на различии в восстановительной способности хлорида олова(II) в кислой и щелочной средах. В кислой среде восстанавливается неорганическая ртуть, а в щелочной среде – неорганическая и органическая.

Основным недостатком мокрой минерализации проб является длительность и возможность загрязнения реактивов ртутью, что требует их дополнительной очистки.

Определение ртути в твердых пробах с термической пробоподготовкой. Термическая деструкция проб практически исключает применение химических реактивов, поэтому устраняется загрязнение проб ртутью, находящейся в реактивах. Метод основан на том, что при сжигании твердых проб образуется неустойчивый при высокой температуре оксид ртути(II), который разлагается с выделением элементарной ртути.



Процесс измерения содержания ртути в твердых пробах состоит из двух операций: 1) термическая возгонка ртути из пробы в печи при 700°C и поглощение паров ртути сорбентом, 2) восстановление химически связанной ртути в сорбенте до металлической, перевод ее в газовую фазу потоком воздуха с последующим прокачиванием воздуха с парами ртути через измерительную кювету. Выполнение определения проводят следующим образом (рис. 1.23).

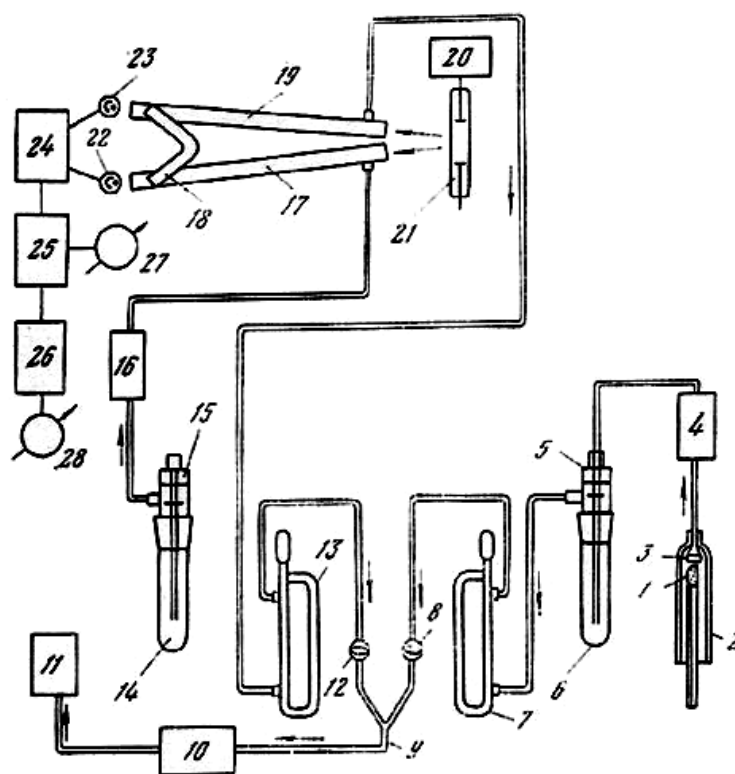


Рисунок 1.23 – Блок-схема РАФ-1М.

авеску пробы 1 в тарированной стальной ложечке помещают в кварцевую трубку печи 2, где происходит возгонка ртути. Пары ртути через фильтры 3 и 4 поступают в сосуд (пробирку) с жидким сорбентом 5. Сорбентом является раствор иода с KI. Из сосуда 6 через реометр 7, кран 8, тройник 9, буферную

емкость 10 воздух выкачивают насосом 11 в атмосферу. Затем в сосуд 6 добавляют восстановитель (двухлористое олово). Восстановленную до металлической ртути из сосуда 14 с потоком воздуха через фильтр 16 прокачивают в измерительную кювету 17.

При выходе из кюветы воздух проходит через поглотитель (оксид серебра) 18 и, свободный от паров ртути, поступает в кювету сравнения 19. Из кюветы сравнения через реометр 13, кран 12, буферную емкость 10 откачивается в атмосферу. Применяемая в приборе измерительная схема сравнения позволяет исключить из схемы монохроматор. Источником излучения с длиной волны 253,7 нм является ртутная лампа ПРК-4, которая питается от высокочастотного генератора 20. От источника излучение проходит по измерительной кювете 17 и кювете сравнения 19. Прошедший через кюветы свет направляется на фотоэлементы 22 и 23 (Ф-1 или Ф-4). Фотоэлементы соединены в мостовую схему, сигнал с которой через преобразователь поступает на усилитель переменного тока 24. Усиленный сигнал измеряется микроамперметром 27, который проградуирован в единицах концентрации ртути. Кроме того, имеется интегрирующий каскад 26 с выходом на микроамперметр 28, проградуированным в весовых количествах ртути.

Вместо жидкостного иодидного сорбента имеется возможность поглощать пары ртути, возогнанной из пробы или из воздуха, на золотом сорбенте. Золотой сорбент выполнен в виде тонкой спирали, намотанной из проволоки диаметром 0,05-0,075 мм на нихромовую спираль, которая помещена в кварцевую трубку. После сорбции паров ртути нихромовая спираль нагревается электрическим током, поглощенная золотом ртуть возгоняется, и ее пары поступают в измерительную кювету прибора. Однако для пищевых продуктов с большим содержанием жира данным методом получаются недостаточно воспроизводимые результаты. Для таких проб применяют термическую минерализацию в токе кислорода в присутствии песка, оксида магния и пентаоксида ванадия (катализатор). Выделяющиеся пары ртути улавливают 0,05 н раствором иода в 1%-ном иодиде калия. Ртуть определяют атомно-абсорбционным методом после ее восстановления. Установка для термической минерализации проб представлена на рис. 1.24.

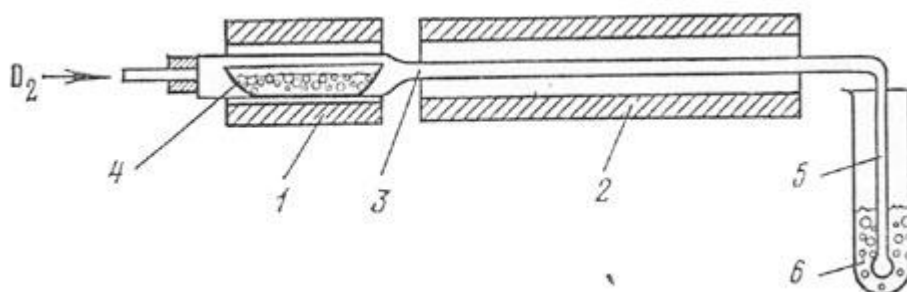


Рисунок 1.24 – Схема установки для термической деструкции проб:

1 - печь для микроанализа СУОЛ- 0,15.06/12 МП; 2 - печь СУОЛ- 0,15.2/12 МП; 3 - кварцевая трубка длиной 60 см; 4 - кварцевая лодочка; 5 - стеклянная трубка с сетчатым концом; 6 - пробирка со шлифом.

Образец сжигают в кварцевой лодочке 7×13 см, помещенной в широкую часть кварцевой трубки длиной 60 см, состоящей из двух частей – широкой (диаметром 1,7 см и длиной 20 см) и узкой (0,6 и 40 см соответственно). Трубку подогревают до 800°С двумя микропечами типа СУОЛ-0,15 длиной 6 и 20 см. Нагреваемая в печи узкая часть трубки служит для дополнительного сжигания твердых частиц (дыма), выделяющихся при нагревании образца. К концу кварцевой трубки присоединяют согнутую под прямым углом стеклянную трубку, заканчивающуюся сетчатым дном. Трубку опускают в поглотительный раствор. В течение всего периода сжигания подается кислород. Поглощенную ртуть определяют атомно-абсорбционным методом “холодного пара”, используя в качестве восстановителя диоксималеиновую кислоту или хлорид олова(II) в щелочной среде. Этот метод применим к анализу объектов животного, растительного происхождения, почв и т.д.

В почвах содержится значительно меньше органических веществ, поэтому термическое выделение ртути значительно упрощается. Отпадает необходимость применения V_2O_5 и MgO . Для полного озоления пробы во время нагревания достаточно пропускания над образцом воздуха, а не кислорода. Отпадает необходимость нагревания узкой части трубки для сжигания. Предел обнаружения ртути данным методом составляет $1 \cdot 10^{-7}$ %. Продолжительность анализа не превышает 10 минут.

1.4. Оптические системы

Оптические схемы атомно-абсорбционных спектрометров подобны атомно-эмиссионным приборам. Коммерческие атомно-абсорбционные приборы – одноэлементные анализаторы. Для выбора аналитической линии используют монохроматор, представляющий собой подвижную плоскую дифракционную решетку (схема Черни-Тернера). Усилия конструкторов направлены на создание многоэлементных приборов с использованием эшелле полихроматоров. В отличие от эмиссионных спектрометров, в атомной абсорбции требуется значительно меньшая дисперсия. Поэтому обычно используют линзы с небольшим фокусным расстоянием (0,25-0,5 м), дифракционную решетку 1800 штрихов/мм и щель шириной 0,2-1 нм.

Все оптические системы делят на однолучевые и двухлучевые. В двухлучевых приборах свет от источника первичного излучения делится с помощью зеркального модулятора на два луча, один из которых проходит через атомизатор, а второй – минует его (рис. 1.25).

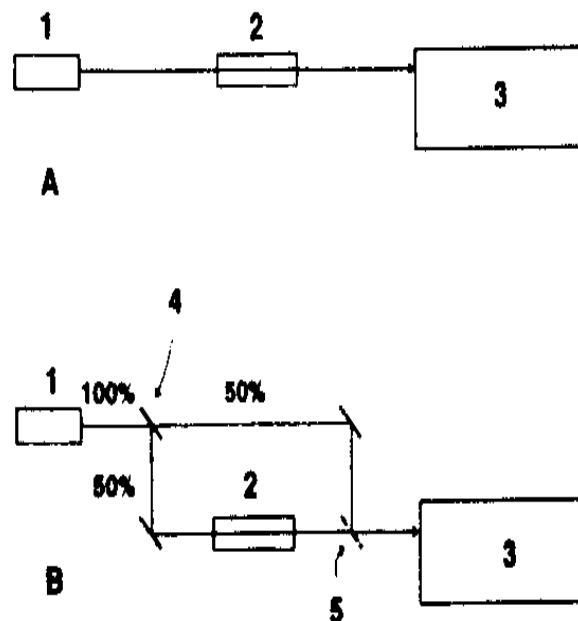


Рисунок 1.25 – Однолучевая (А) и двухлучевая (В) оптические схемы приборов: 1 – источник резонансного излучения; 2– атомизатор; 3 – монохроматор (дисперсионная система); 4 – модулятор; 5 – полупрозрачное зеркало.

Перед входом в монохроматор оба луча сводятся с помощью полупрозрачного зеркала. Двухлучевая схема позволяет устранить неконтролируемые изменения (дрейф) в интенсивности источника первичного излучения. Однако она не компенсирует дрейф чувствительности самого атомизатора. После монохроматора монохроматическое излучение попадает на детектор, в качестве которого в атомно-абсорбционной спектроскопии используется фото-электроумножитель (ФЭУ). В пламенной атомной абсорбции постоянный сигнал интегрируется за период времени несколько секунд. В электротермической атомной абсорбции сигнал имеет вид пика, измерение которого выполняют как по высоте, так и по площади.

1.5. Госповерка атомно-абсорбционных спектрометров

Порядок метрологического обеспечения атомно-абсорбционных спектрометров установлен государственными стандартами, выполнение которых обязательно для любой лаборатории, а особенно, для аккредитованной. Прибор снабжается технической документацией (паспорт, формуляр, свидетельство и т.п.), включающей наименование, обозначение типа и завода изготовителя, заводской номер, а также документа, удостоверяющего его метрологическую пригодность, т.е. свидетельства о госповерке. Спектрометр должен эксплуатироваться в соответствии с требованиями, установленными нормативно-технической документацией, инструкциями по эксплуатации, хранению и ремонту. Госповерка проводится для установления пригодности средства измерения, прошедшего государственные испытания.

Госповерку проводят один раз в год территориальные органы государственной метрологической службы, в частности, областной центр стандартизации, метрологии и сертификации. Периодическая поверка проводится в соответствии с методическими указаниями, разработанными для данного атомно-абсорбционного спектрометра, и включает в себя: проведение внешнего осмотра, определение основной абсолютной погрешности и определение среднеквадратического отклонения случайной составляющей погрешности спектрометра. При проведении поверки применяют набор нейтральных светофильтров с известным пропусканием $T(\%)$, прошедших метрологическую аттестацию в органах государственной метрологической службы, и поверочные растворы. При проведении внешнего осмотра устанавливают полноту комплектации прибора, наличие механических повреждений, неисправностей регулировочных и соединительных элементов, соответствие маркировки спектрофотометра техническому описанию и инструкции по эксплуатации. Определение основной погрешности спектрофотометра по каналу измерений оптической плотности и ее преобразования в электрический сигнал проводят по линии кальция (422,7 нм) или меди (324,8 нм). Для этого устанавливают соответствующие лампы с полым катодом, проводят настройку спектрофотометра по двухлучевой схеме в соответствии с инструкцией. Последовательно вводят в световой пучок рабочего луча аттестованные светофильтры и проводят измерение оптической плотности по цифровому индикатору прибора, учитывая, что $A_{\max} = 0,999$. Пересчитав пропускание светофильтров T на величину оптической плотности ($A = -\lg T$), определяют абсолютную погрешность Δ для каждого светофильтра:

$$\Delta = A_{\text{изм.}} - A_{\text{аттест.}} \quad (1.42)$$

Основная погрешность Δ не должна превышать величины $\pm (0,005 \pm 0,045 A_{\text{аттест.}})$ для всех светофильтров.

Для определения основной абсолютной погрешности спектрофотометра готовят серию градуировочных растворов путем последовательного разбавления стандартного раствора меди(2+) с концентрацией 2,5; 5,0 и 10 мкг/мл, а также четыре анализируемых раствора для проверки основной погрешности с концентрацией 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 мкг/мл. Для приготовления этих растворов можно использовать поверочные растворы государственных стандартных образцов состава водных растворов солей металлов. Настраивают спектрофотометр в соответствии с инструкцией и проводят фотометрирование вначале градуированных растворов, а затем анализируемых. Записывают показания цифрового индикатора прибора и одновременно проводят запись на самописце КСП 4. Обработывают данные измерений методом наименьших квадратов и получают уравнение градуировочного графика $A = a + b \cdot C(\text{Cu}^{2+})$, либо строят градуировочный график на миллиметровой бумаге. По графику определяют концентрацию меди в анализируемых растворах и рассчитывают основную погрешность $\Delta_i = |C_{\text{найд.}} - C_{\text{ист.}}|$, где $C_{\text{найд.}}$ – найденные по графику значения концентрации определяемого элемента в мкг/мл; $C_{\text{ист.}}$ – истинные значения концентрации в мкг/мл. Основная погрешность не должна превышать

значения $\pm (0,01 \cdot C_{\text{ист.}} / A + 0,06 \cdot C_{\text{ст.}})$, где $C_{\text{ист.}}$ – истинная концентрация определяемого элемента; A – оптическая плотность по цифровому индикатору прибора. Аналогично определяют основную абсолютную погрешность для электротермического атомизатора.

И, наконец, проводят определение среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности спектрофотометра. Производят двадцатикратное фотометрирование анализируемых растворов меди, приготовленных, как указано выше и получают последовательность показаний A_{1i} , где A_{1i} – показание оптической плотности, относящейся к i -тому измерению первой серии. Через 0,5 часа снова производят двадцатикратное фотометрирование тех же растворов и получают последовательность показаний A_{2i} . Рассчитывают среднее значение оптической плотности

$$A_{1\text{cp}} = \frac{\sum_{i=1}^{20} A_{1i}}{20} \quad \text{и} \quad A_{2\text{cp}} = \frac{\sum_{i=1}^{20} A_{2i}}{20} \quad (1.43)$$

с точностью до трех знаков после запятой. Находят абсолютную величину отклонения каждого показания первой серии от среднего значения показаний этой же серии по формуле:

$$\Delta_{1i} = |A_{1i} - A_{1\text{cp}}| \quad (1.44)$$

Определяют коэффициенты K по формулам:

$$K_1 = \frac{A_1 - A_0}{C_1 - C_0}, \quad K_2 = \frac{A_2 - A_1}{C_2 - C_1} \quad \text{и} \quad K_3 = \frac{A_3 - A_2}{C_3 - C_2}, \quad (1.45)$$

где C_1, C_2, C_3 – концентрации анализируемых растворов меди(2+), C_0 – нулевой раствор (дистиллированная вода), A_0, A_1, A_2, A_3 – соответствующие значения оптических плотностей, найденные при определении основной абсолютной погрешности.

Далее вычисляют величину среднего квадратического отклонения:

$$S = \frac{1}{K_i} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{20} \Delta_{1i}^2}{19}}, \quad (1.46)$$

где K_i – коэффициент на интервале оптической плотности, соответствующей $A_{1\text{cp}}$.

Если $A_{1\text{cp}}$ точно соответствует границе между интервалами с различными K_i , то выбирается меньший коэффициент K_i . Вычисляют изменение значения сигнала за 0,5 часа следующим образом:

$$\Delta = \frac{|A_{1\text{cp}} - A_{2\text{cp}}|}{K_i} \quad (1.47)$$

Если $A_{1\text{cp}}$ и $A_{2\text{cp}}$ попадают на интервалы с различными K_i , то выбирается меньший коэффициент K_i . Значение среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности должно быть не более 1/3 соответствующего значения основной абсолютной погрешности и значение изменения сигнала за 0,5 часа не более 0,5 от предела допускаемого значения основной погрешности.

Результаты поверки оформляются протоколом. По результатам поверки выдается свидетельство о государственной поверке средств измерения сроком на 1 год.

Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Принцип атомно-абсорбционной спектроскопии.
2. Принцип работы лампы с полным катодом и ее основные преимущества.
3. Почему в атомной абсорбции используют горелки с длинной щелью?
4. Опишите различные стадии электротермической программы.
5. Почему в атомной абсорбции не нужны дисперсионные системы с высоким разрешением ?
6. Можно ли методом атомно-абсорбционной спектроскопии определить одновременно 2-3 элемента в их смеси? Что для этого необходимо?
7. Почему метод атомно-абсорбционной спектроскопии используется для определения щелочных металлов реже, чем пламенная фотометрия?
8. Приведите принципиальную схему атомно-абсорбционной спектрофотометра. Какие марки отечественных приборов вы знаете?
9. Какие элементы можно определять методом атомной абсорбции и в каких количествах? Можно ли использовать этот метод для определения S, N, Cl, C?
10. Почему пламенная атомная абсорбция менее чувствительна, чем электротермическая?
11. Перечислите основные способы определения концентрации в количественном атомно-абсорбционном анализе.
12. Для определения примеси Na в образце методом атомной абсорбции навеску образца 1,0000 г растворили и объем довели в мерной колбе до 100,0 см³. По градуированному графику нашли 11,3 мкг/см³ натрия. Рассчитайте массовую долю натрия в образце (%).
13. Два образца нефти, стандартный и анализируемый, массой по 1,000 г разбавили метилизобутилкетонем и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрометра. Оптическая плотность линии ванадия для стандартного образца с содержанием ванадия 0,01 % составила 0,740 и для образца с неизвестным содержанием 0,520. Вычислить массовую долю ванадия в нефти (%).
14. Альдегиды можно определить косвенным атомно-абсорбционным методом по реакции окисления ионами серебра с образованием 2 молей металлического серебра на каждый моль альдегида. Серебро затем растворяют в HNO₃ и определяют атомно-абсорбционным методом. Интервал определяемых концентраций серебра составляет 2-20 мкг/см³. Определите соответствующий ему интервал количеств альдегида (в микромолях) при условии, что объем пробы составляет 10 мл.

15. Содержание железа в алюминиевом сплаве колеблется в пределах 0,1-0,5%. Какую навеску сплава следует взять для атомно-абсорбционного определения железа, если чувствительность определения этого элемента 10 мкг/см^3 ? Конечный объем раствора сплава для анализа составляет 50 см^3 .

16. Для определения молибдена навеску стали 0,2000 г растворили по ГОСТ и объем довели в мерной колбе вместимостью $100,0 \text{ см}^3$. При атомно-абсорбционном определении для этого раствора получена оптическая плотность $A = 0,250$. Градуировочная зависимость при этом имеет вид $A = 0,020 + 99,8x$; где x – концентрация молибдена, мг/см^3 . Рассчитайте массовую долю молибдена в стали (%).

17. Опишите приготовление градуировочных растворов для атомно-абсорбционного определения железа в цветном сплаве при его содержании 0,1-1,0%, если стандартный раствор железа имеет концентрацию $1,0043 \text{ мг/см}^3$, навески исследуемого сплава 0,2000 г, мерные колбы вместимостью 100 см^3 .

18. Рассчитайте массу добавки для проверки правильности результатов атомно-абсорбционного определения магния в баббите БК–2. Масса пробы 0,5000 г, объем фотометрируемого раствора $50,0 \text{ см}^3$, массовая доля магния в сплаве 0,025%.

Тестовые задания

1. Установите соответствие: определяемый компонент – наиболее рациональный метод анализа:

№	Компонент	Метод
1	Металлы и сплавы	А. Индикаторные трубки
2	Газовые загрязнения атмосферы	Б. Ионметрия
3	Нитраты и другие анионы в воде	В. Фотометрия
4	Микроколичества фосфора и кремния в стали	Г. Атомная абсорбция

2. Природная вода по предварительным данным содержит большое количество солей натрия. Предложите наиболее рациональный метод количественного определения натрия в воде и укажите правильный ответ:

- а) с помощью цинкуранилацетата;
- б) дуговым атомно-эмиссионным методом;
- в) пламенно-фотометрическим методом;
- г) потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

3. Предложите наиболее рациональный метод идентификации металлов в веществах неизвестного состава и укажите правильный ответ:

- а) атомно-абсорбционный;
- б) пламенно-фотометрический;
- в) атомно-эмиссионный;
- г) атомно-флуоресцентный.

4. Установите соответствие факторов, влияющих на величину аналитического сигнала при использовании методов спектрального анализа:
- | | |
|-------------------------|--|
| 1. атомно-эмиссионный | А. Температура пламени источника возбуждения |
| 2. атомно-абсорбционный | Б. Концентрация определяемого элемента |
| | В. Толщина слоя поглощения |
| | Г. Строение атома определяемого элемента |
5. Установите соответствие атомных спектральных методов анализа и используемых источников излучения:
- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1. атомно-абсорбционный | А. Электрическая дуга |
| 2. атомно-эмиссионный | Б. Электрическая искра |
| 3. атомно-флуоресцентный | В. Лампа с полным катодом |
| | Г. Пламя |
6. Установите соответствие метода атомной спектроскопии и способа введения пробы в атомизатор:
- | | |
|---|--|
| 1. дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия | А. Проба помещается в полый катод |
| 2. пламенная фотометрия | Б. Анализируемый раствор распыляется в пламя |
| 3. пламенная атомная абсорбция | В. Анализируемый раствор наносят на нагретую поверхность |
| 4. электротермическая атомная абсорбция | |
7. Сформулируйте принцип атомно-абсорбционного метода. Метод основан на:
- 1) поглощении света молекулами;
 - 2) поглощении света свободными атомами;
 - 3) излучении света возбужденными атомами и ионами.
8. Предложен образец сточной воды химического предприятия. Вам необходимо выбрать наиболее чувствительный метод определения фоновых количеств кадмия в сточной воде и указать правильный ответ:
- 1) пламенная фотометрия;
 - 2) пламенная атомная абсорбция;
 - 3) электротермическая атомная абсорбция.
9. Выберите оптимальный метод атомизации для пламенно-фотометрического определения щелочных элементов:
- 1) электротермический атомизатор;
 - 2) пламя пропан – воздух;
 - 3) пламя закись азота – ацетилен.
10. Выберите метод атомизации для наиболее чувствительного атомно-абсорбционного определения редкоземельных элементов:
- 1) пламя ацетилен – воздух;

- 2) пламя закись азота – ацетилен;
 - 3) электротермический атомизатор.
11. Выберите метод атомизации для определения ртути на фоновом уровне:
- 1) пламя ацетилен – воздух;
 - 2) в холодных парах;
 - 3) электротермический атомизатор.
12. Укажите, какие ионы мешают пламенному атомно-абсорбционному определению кальция:
- 1) PO_4^{3-} ;
 - 2) Cl^- ;
 - 3) NO_3^- .
13. Укажите металлы, которые не мешают атомно-абсорбционному определению ртути методом холодного пара:
- 1) металлы, образующие амальгамы;
 - 2) металлы, образующие комплексные соединения;
 - 3) металлы, не реагирующие с металлической ртутью.
14. Выберите параметр, который используют для качественного атомно-абсорбционного анализа:
- 1) оптическая плотность;
 - 2) частота излучения;
 - 3) интенсивность излучения;
 - 4) частота поглощения.

Раздел 2. Метрологические характеристики атомно-абсорбционного метода

Атомно-абсорбционный анализ принадлежит к числу относительных методов, для которых концентрация определяемого элемента оценивается по калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам (эталонам). В ее основе лежит закон Бугера-Ламберта-Бера $A = klc$, т.е. линейной зависимости величины абсорбционности A от концентрации элемента c в атомных парах и, соответственно, в растворах, вносимых в атомизатор. Графическое отображение этой зависимости – калибровочный (градуировочный) график (рис. 2.1)

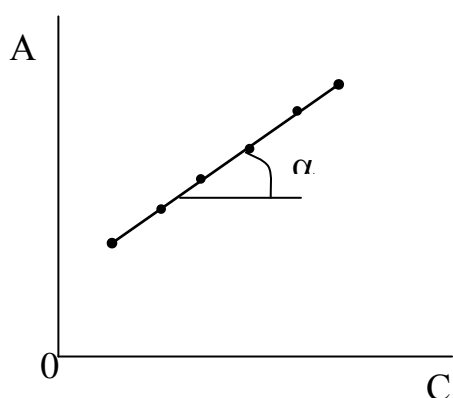


Рисунок 2.1 – Градуировочный график

Чувствительность. Чувствительность метода определяется наклоном линейной части калибровочной кривой $k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{dA}{dc}$. В отличие от молекулярных абсорбционных методов график линеен в пределах $A = 0,1 - 0,4$.

Чем круче ход калиброванного графика, тем больше чувствительность, тем контрастнее изменяется абсорбция при одном и том же изменении концентрации. В пламенной атомной абсорбции для характеристики чувствительности определения введен специфический термин – характеристическая концентрация $C_{\text{хар}}$. Это концентрация элемента в растворе, соответствующая 1% поглощения или 99% пропускания. Абсорбция при этом составляет $A = -\lg T = -\lg 0,99 = 0,0044$. Характеристическая концентрация обычно выражается в мкг/мл. В пламенной атомизации в среднем $C_{\text{хар}} = 0,01 - 10$ мкг/мл.

Чувствительность определения зависит от вероятности данного электронного перехода, от типа атомизатора (пламенный или электротермический), от эффективности атомизации. Вообще, возможности в рамках данного типа и конструкции атомизаторов ограничены. Поэтому значения характеристических концентраций для различных приборов с пламенным атомизатором меняется всего лишь в 2-5 раз, а для приборов с электротермическими атомизаторами – в пределах порядка.

В последнем случае для характеристики чувствительности используют понятие «характеристическая масса». Характеристическая масса элемента, вызывающая сигнал поглотительной способности, равный 0,0044, вычисляется по формуле:

$$m_{\text{хар}} = \frac{C \cdot V \cdot 0,0044}{Q_A}, \quad (2.1)$$

где C – концентрация, г/мл;
 V – объем вводимой дозы, мл;

$Q_A = \int_0^t A(t) \cdot dt$ – интегральное значение поглотительной способности
 (вся шкала – 1,0).

Если регистрирующая система спектрометра не позволяет фиксировать интегральное значение поглотительной способности, то характеристическую массу можно определить по формуле:

$$m_{\text{хар}} = \frac{C \cdot V \cdot 0,0044}{A}, \quad (2.2)$$

где A – показания самопишущего прибора в единицах оптической плотности.

Характеристическая масса обычно выражается в пикограммах. Величина характеристической массы является объективной характеристикой чувствительности. Ее теоретическое значение для большинства элементов рассчитал Б.В. Львов. Так, в электротермических атомизаторах характеристическая масса A_s составляет 14 пг, Cu – 2,4 пг, Cd – 0,45 пг, Hg – 68,8 пг (лучшая чувствительность достигается атомизацией в холодных парах), Pb – 11 пг, Se – 30 пг.

Повышению чувствительности способствуют следующие факторы:

1. Хорошее разрешение аналитической резонансной линии от других близких по длине волны линий (это достигается уменьшением ширины щели монохроматора).
2. Увеличение количества и дисперсности аэрозоля, вносимого в атомизатор в единицу времени (например, добавлением органических растворителей, нагреванием раствора или применением специальных конструкций распылителя и распылительной камеры).
3. Оптимизация условий атомизации – соотношение горючий газ – окислитель, рабочая высота пламени, введение специальных добавок.
4. Использование более узкополосных источников (высокочастотные безэлектродные лампы, лампы повышенной яркости) или применение малых токов при работе с лампой с полым катодом и газоразрядной лампой.

Для некоторых элементов, соединения которых трудно атомизируются в воздушно-ацетиленовом пламени (Ba, Ca, Cr, Mo, Sn) чувствительность можно повысить применением 3-х щелевой горелки или более узкого светового пучка. Иногда при определении высоких концентраций элементов чувствительность необходимо уменьшить или, как говорят, «загрубить» прибор.

Уменьшение чувствительности достигается:

1. Разбавлением раствора. Это будет к тому же устранять матричные эффекты.

2. Использованием нерезонансных более слабых аналитических линий. Эти линии нередко имеют лучшее соотношение сигнал/шум и более широкую область определяемых концентраций, чем наиболее чувствительные резонансные линии. Так, в табл. 2.1 приведена $C_{хар}$ для железа на различных аналитических линиях.

Таблица 2.1 – Чувствительные линии железа

Аналитическая линия железа, нм	248,3	252,3	271,9	302,1	296,7	372,0	386,0	382,4
$C_{хар}$, МКГ/МЛ	0,08	0,3	0,5	0,7	1,0	1,0	2,0	30,0

3. Чувствительность легко можно уменьшить применением более короткой горелки или ее поворотом на 90° . При этом линейность калибровочной кривой, как правило, улучшается, но увеличивается матричный эффект и ухудшается воспроизводимость.

Чувствительность электротермических атомизаторов зависит от некоторых дополнительных факторов:

- конструкции печи (пиролитическое покрытие, скорость нагревания и др.);
- природы, расхода и движения инертного газа;
- температурной программы (температур отдельных стадий и скорости нагревания);
- формы химического соединения определяемого элемента и вводимых добавок;
- объема пробы.

Предел обнаружения. Возможность определения очень малых содержаний ограничивается не только величиной аналитического сигнала, но и уровнем шумов, на фоне которых этот сигнал измеряется. На рис. 2.2 приведены записи двух равных сигналов с хорошим и неблагоприятным соотношением сигнал/шум.

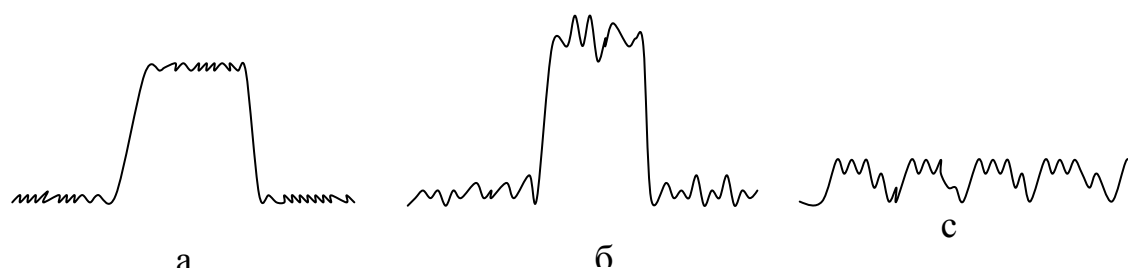
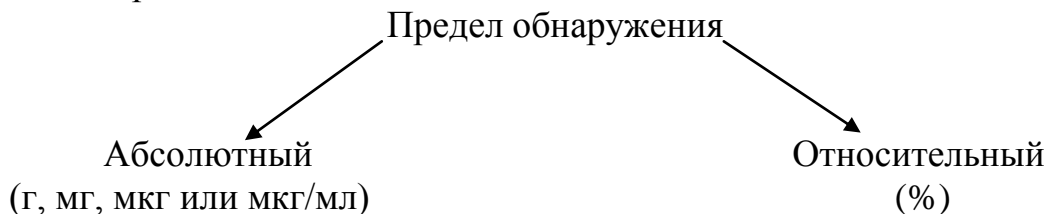


Рисунок 2.2 – Атомно-абсорбционный сигнал:

а – хорошее соотношение сигнал/шум; б – плохое соотношение сигнал/шум; в – сигнал и фон на пределе обнаружения.

Видно, что характеристическая концентрация у сигналов а и б одинакова. Но вот уменьшить концентрацию во 2-ом случае уже нельзя, т.к. соответствующий сигнал неотличим от флуктуаций фона.

Пределом обнаружения называется минимальная концентрация элемента, которую можно определить с заданной статистической достоверностью.



Обычно заданная доверительная вероятность достаточно высока ($P = 0,95$ или $P = 0,99$). Предел обнаружения может быть задан и минимальным аналитическим сигналом y_{\min} , который можно уверенно отличать от сигнала контрольного (холостого) опыта – $y_{\text{фон}}$.

В атомной абсорбции пределом обнаружения считают концентрацию элемента, при определении которой аналитический сигнал равен утроенному значению стандартного отклонения флуктуаций фона S_0 фона. Это так называемый трехсигмовый 3σ – критерий. Трехсигмовый критерий обеспечивает статистическую достоверность обнаружения 0,997.

Способы определения предела обнаружения на «чистых» растворах:

1. Многократное измерение абсорбционного сигнала нулевого раствора. Снимают 15-20 показаний цифрового регистрирующего устройства A_i . Рассчитывают значение стандартного отклонения фона

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{A} - A_i)^2}{n-1}} \quad (2.3)$$

Далее рассчитывают предел обнаружения, как $C_{\min, p} = \frac{3S_0}{S}$, где S – коэффициент чувствительности.

2. В течение 30-60 секунд записывают «шумовую дорожку» на самописце, после чего оценивают предел обнаружения по калибровочной кривой как концентрацию, соответствующую сигналу величиной в три стандартных отклонения сигнала нулевого раствора, или в $\frac{3}{4}$ ширины «шумовой дорожки».

Пределы обнаружения некоторых элементов на атомно-абсорбционном спектрометре Сатурн-3 для безматричных растворов приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2 – Пределы обнаружения спектрометра Сатурн-3

Элемент	Предел обнаружения	
	пламя, мкг/мл	графитовая трубчатая печь, мкг/л
Al	0,15	
V	0,08	
Bi	0,10	3,0
W	2,0	
Ga	0,05	5,0
Ge	0,20	30
Fe	0,015	
Au	0,03	
Ir		40
In	0,07	1,5
Cd	0,007	0,05
K	0,005	
Ca	0,004	
Co	0,025	0,6
Mg	0,0007	
Mn	0,004	0,05
Cu	0,004	0,5
Mo	0,06	
Na	0,0015	
Ni	0,02	4,0
Nb	10	
Sn	1,0	5,0
Pt	0,4	8,0
Pd		1,5
Hg	0,4	
Rh		2,0
Pb	0,05	0,5
Ag	0,004	0,1
Sb	0,06	2,0
Tl	0,06	0,5
Ta	10	
Te	0,45	1,0
Ti	0,4	
Rb	0,01	0,4
Cr	0,005	0,8
Cs	0,006	3,0
Zn	0,004	
Zr	4,0	

Определение предела обнаружения для реальных объектов проводят, построив так называемые скедастические кривые на стандартных образцах или по искусственным смесям. Это зависимости стандартного S и относительно стандартного отклонения S_r сигнала атомного поглощения определяемого элемента от его концентрации.

Для многих аналитических методов, в том числе и для атомно-абсорбционного анализа, графики зависимости S и S_r от концентрации имеют вид, показанный на рис. 2.3.

Видно, что относительное стандартное отклонение S_r в довольно большом диапазоне концентраций имеет почти постоянное значение, близкое к минимальному, которое для современных приборов высшего класса обычно не превышает 0,01-0,02. Этот диапазон называют диапазоном «рабочих концентраций», а его границы указывают в инструкциях и проспектах приборов. При уменьшении концентрации определяемого элемента в растворе S_r возрастает, особенно резко вблизи предела обнаружения. Наиболее выгодно работать именно в диапазоне концентраций, в котором S_r постоянно и близко к минимальному.

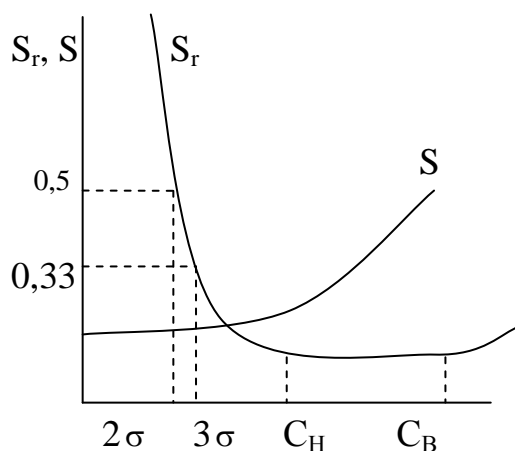


Рисунок 2.3 – Вид зависимости стандартного отклонения S и относительного стандартного отклонения S_r от концентрации определяемого элемента; 2σ и 3σ – концентрации, соответствующие пределам обнаружения по 2σ и 3σ -критерию; C_H и C_B – границы диапазона рабочих (оптимальных) концентраций.

По 2σ -критерию предел обнаружения – это концентрация, сигнал для которой равен удвоенной величине стандартного отклонения S_o . Тогда

$$S_r = \frac{S_o}{2S_o} = 0,5 \quad (2.4)$$

По 3σ -критерию

$$S_r = \frac{S_o}{3S_o} = 0,33 \quad (2.5)$$

Откладывая на оси у значение S_r , равное соответственно 0,5 и 0,33, по скадастической кривой определяют величину предела обнаружения. Видно, что при определении предела обнаружения по 3σ -критерию погрешность ниже (около 33%), т.е. это более надежный критерий.

Способы снижения предела обнаружения:

1. Использование максимальной яркости свечения источника (но без самообращения соответствующей линии).

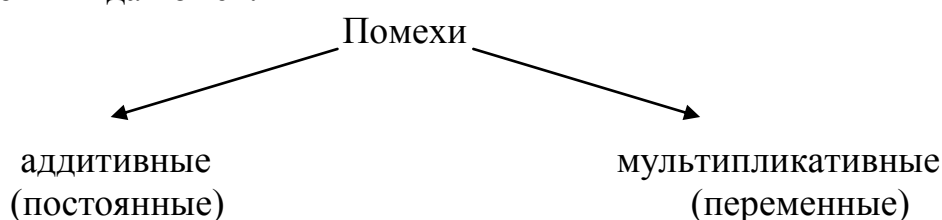
2. Максимально возможная ширина щели, но не приводящая к перекрыванию другими близкими линиями.
3. Минимизация неселективного поглощения.
4. Усреднение сигнала и умеренное подавление шумов (демпферирование).
5. Общая оптимизация соотношения сигнал/шум.

Для спектрометров с большими потерями света (например, двухлучевые с усложненной оптической схемой) снизить предел обнаружения можно, если перейти на однолучевой режим.

Воспроизводимость. Воспроизводимость атомно-абсорбционного метода определяется:

- 1) случайными погрешностями анализа, возникающими на всех предшествующих стадиях аналитического процесса;
- 2) погрешностями, возникающими при атомно-абсорбционных измерениях;

Воспроизводимость зависит от помех различного типа. Любое влияние на аналитический сигнал, вызывающее его ухудшение, называется помехой. Различают 2 вида помех.



Присутствие какого-либо постороннего компонента в пробе приводит к сложению аналитического сигнала с сигналом, обусловленным этим компонентом. Градуировочный график параллельно смещается. Метод добавок не устраняет аддитивные помехи.

Какой-нибудь компонент пробы не дает сам сигнал. Но он усиливает или ослабляет аналитический сигнал. Изменяется угол наклона (чувствительность) градуировочного графика без его параллельного смещения. Мультипликативные помехи могут быть связаны с влиянием основного компонента, смещением равновесия в газовой фазе и т.д. Метод добавок устраняет мультипликативные помехи.

Суммарная воспроизводимость атомно-абсорбционных измерений согласно закону сложения ошибок может быть представлена:

$$S = \sqrt{S_{\text{ист.}}^2 + S_{\text{атом}}^2 + S_{\text{электр.}}^2}, \quad (2.6)$$

где $S_{\text{ист.}}$ – стандартное отклонение флуктуаций источника;
 $S_{\text{атом}}$ – стандартное отклонение флуктуаций атомизатора;

$S_{\text{электр.}}$ – стандартное отклонение электронного регистрирующего устройства.

Причем, как правило, $\sqrt{S_{\text{ист}}^2 + S_{\text{электр}}^2} < S_{\text{атом.}}$, т.е. основным источником шумов является атомизатор. Пламя – это динамическая система, геометрия и стехиометрия которой меняется в известных пределах и для которой характерны локальные температурные перепады, завихрения и т.д. Флуктуации собственного поглощения пропорциональны величине абсорбции пламени и могут быть снижены применением более окислительного пламени, выбором оптимальной рабочей высоты пламени, подходящего растворителя и уменьшением концентрации в растворе основных компонентов пробы. Стабильность атомизации зависит от конструкции горелки, режима горения (наиболее стабильное горение наблюдается у стехиометрического пламени), стабильности работы системы распылитель – горелка и процессов атомизации определяемого элемента. При прочих равных условиях трудноатомизируемые элементы более чувствительны к флуктуациям пламени и определяются с худшей воспроизводимостью.

Флуктуации источника $S_{\text{ист.}}$ зависят от конструкции и питающего тока лампы. Так, лампы с полым катодом из летучих элементов (As, Bi, Te, Se, Sn) работают менее стабильно. Единственный параметр, которым аналитик может управлять – это ток лампы. При более высоком токе воспроизводимость улучшается (в особенности для легколетучих элементов и элементов, соединения которых легко атомизируются – Ag, Cd, Cu, Zn, щелочные металлы.) Но при этом уменьшается время жизни лампы, несколько снижется чувствительность и сужается линейная часть калибровочной кривой.

Для однолучевого спектрометра шум и дрейф светового потока после включения лампы в течение 15-30 минут значительно уменьшается. Для двухлучевых приборов шум источника вообще большой роли не играет. Шум, связанный с нестабильностью электронной схемы $S_{\text{электр.}}$, как правило, низок. Наиболее существенный вклад вносит фотонный шум ФЭУ, пропорциональный корню квадратному из интенсивности светового потока (как от источника, так и от атомизатора). Поэтому шум фоновой эмиссии ФЭУ становится значительным при определении элементов с сильным излучением в пламени (Ca, Ba, Cs, K, Li, Na, Rb) или элементов, чьи линии расположены в области спектра со значительной собственной эмиссией пламени или радикалов, образующихся при пиролизе макрокомпонентов. Например, абсорбционный сигнал нестабилен при определении бария в светящемся сильно восстановительном воздушно-ацетиленовом пламени или при избытке в растворе кальция и лантана из-за значительной эмиссии радикалов CaOH^{\bullet} и LaO^{\bullet} и самого пламени вблизи линии бария с длиной волны 553,6 нм.

Правильность. Правильность аналитического метода характеризуется отклонением среднего результата большого числа определений от истинного (надежно установленного) содержания элемента в пробе. Правильность тем выше, чем меньше систематическая погрешность метода.

Причинами систематических ошибок, специфичных для атомно-абсорбционного анализа, являются:

- временной дрейф нулевой линии (особенно для однолучевых спектрометров);

- временной дрейф чувствительности;

- влияния, вызванные различием валового состава проб и стандартных растворов.

Эффективность атомизации зависит от многих факторов, некоторые из которых могут постепенно и неконтролируемо меняться во времени. Это, в свою очередь, приводит к дрейфу чувствительности измерения.

Интенсивность светового потока, ширина эмиссионной линии, соотношение интенсивностей аналитической и соседних линий заметно дрейфуют в первые 10-30 минут после включения лампы. Электронные блоки также подвержены определенному временному дрейфу. От нагревания постепенно меняются размеры щели горелки и длина волны, на которую настроен монохроматор. В дрейфе этих параметров определенную роль играют и неизбежные вибрации компрессора. При длительном распылении растворов с высоким содержанием солей на щели горелки откладываются соли и углерод; это заметно меняет давление и расход распыляющего газа, а также соотношение горючего газа и окислителя.

Дрейф чувствительности, приводящий к систематической погрешности, следует по возможности исключать. Это достигается рациональной методикой измерения: проведением серии измерений за короткий промежуток времени, частым чередованием измерений пробы, стандартного раствора и растворителя, частым распылением нулевого раствора и проверкой положения нулевой линии.

Для электротермических атомизаторов наблюдается дрейф чувствительности, вызываемый:

- накоплением продуктов пиролиза предшествующих проб (углерод, труднолетучие соли);

- «заражением» печи (особенно для труднолетучих и карбидообразующих элементов);

- ухудшением контакта между графитовой трубкой и токоподводами;

- изменением свойств поверхности печи (пиролизного покрытия, пористости), механическими повреждениями поверхности кончиком дозатора;

- постепенным уменьшением толщины стенок в результате возгонки и окисления графита и др.

Дрейф чувствительности можно исключить, применяя помимо рациональной методики измерения еще и метод стандартных добавок, который типичен при работе с электротермическими атомизаторами. Радикальное решение проблемы воспроизводимости и правильности электротермических методов дает программное управление температурой с обратной связью, регистрация интегральной абсорбции и автоматизация дозировки пробы.

Влияния посторонних компонентов, присутствующих в анализируемых пробах, также могут приводить к систематическим погрешностям.

Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. В чем разница понятий «чувствительность» и «предел обнаружения»?
2. Рассчитайте характеристические концентрации при атомно-абсорбционном определении элементов, используя следующие данные:

Элемент	Концентрация	Измеренные параметры поглощения или пропускания
Ni	10 мкг/мл	$A = 0,292$
Sn	100 мкг/мл	$T = 80\%$
Ag	0,0185 моль/л	$A = 0,151$

3. Вычислите характеристическую концентрацию германия при его атомно-абсорбционном определении, если при концентрации 100 мкг/мл абсорбция германия составляет $A = 0,352$.
4. Характеристическая концентрация марганца при его атомно-абсорбционном измерении в пламени ацетилен-воздух составляет 0,05 ppm. Вычислить молярную концентрацию Mn(II).
5. Вычислить характеристическую массу таллия при его электротермическом АА определении, если при введении 20 мкл раствора таллия(I) с концентрацией $3,75 \cdot 10^{-6}$ г/л интегральная абсорбция составила $Q_A = 0,110$.
6. Перечислите приемы, повышающие чувствительность атомно-абсорбционного определения железа в 0,01 М растворе азотной кислоты в пламени ацетилен-воздух.
7. Как можно уменьшить чувствительность при атомно-абсорбционном определении кальция в питьевой воде?
8. От каких факторов зависит величина предела обнаружения в атомно-абсорбционном методе?
9. Перечислите причины возникновения фона (шума) при пламенном и электротермическом атомно-абсорбционном измерениях.
10. Как количественно можно охарактеризовать правильность и воспроизводимость результатов атомно-абсорбционного анализа?
11. Способы проверки правильности результатов атомно-абсорбционного метода.
12. Перечислите возможные способы снижения предела обнаружения пламенного атомно-абсорбционного определения меди в кислотных минерализатах биологических тканей.
13. Какими приемами устраняются причины систематических погрешностей, специфичных для атомно-абсорбционного анализа?
14. При госповерке атомно-абсорбционного спектрометра была проведена серия измерений стандартного раствора меди (II) и получены следующие значения атомного поглощения A : 0,242; 0,244; 0,238; 0,232; 0,240; 0,246; 0,246; 0,240; 0,230; 0,242. Через полчаса повторили измерение: 0,244; 0,246; 0,250; 0,241; 0,240; 0,252; 0,254; 0,248; 0,240; 0,246. Оцените погрешность измерения сигнала. Является ли разница результатов двух измерений статистически значимой?

15. При атомно-абсорбционном определении массовой доли натрия в стандартном образце предприятия (СОП) баббита кальциевого БК2 с аттестованным содержанием натрия $0,200 \pm 0,007\%$ были получены следующие результаты (%): 0,195; 0,199; 0,206; 0,204. Содержит ли методика систематическую погрешность?

Раздел 3. Повышение точности пламенного атомно-абсорбционного анализа

3.1. Техника и методика работы на атомно-абсорбционных приборах

Общий порядок подготовки прибора к работе, принцип и очередность подготовительных и рабочих операций для приборов разных моделей примерно одинаковы. Процедура подготовки атомно-абсорбционного спектрометра к работе обычно указывается в инструкции к конкретному прибору. При подготовке к работе в первую очередь проверяется подключение прибора к электрическим, газовым сетям, системе водяного охлаждения, наличие вытяжной вентиляции над прибором. При атомизации проб в пламени и в электротермических атомизаторах выделяются токсичные пары и тепло. Вытяжная вентиляция должна удалять газы и пары со скоростью не меньше $0,005 \text{ м}^3/\text{с}$.

После установки в прибор необходимой лампы (источник резонансного излучения – лампа с полым катодом или высокочастотная безэлектродная лампа) прибор включают в электросеть и для стабилизации режима предварительно прогревают схемы питания и источники излучения. Это особенно важно при работе на однолучевых приборах. В зависимости от прибора и лампы время прогрева составляет от 10 до 30 минут. Устанавливают оптимальную величину тока через лампу, которая обычно составляет две трети от максимальной, указанной на лампе. Во время прогрева лампы необходимо установить необходимый размер (ширину) входной щели монохроматора, вывести на входную щель монохроматора аналитическую линию определяемого элемента. Высокая чувствительность и точность измерений обеспечивается при тщательной установке источника резонансного излучения и атомизатора на оптической оси, а изображение источника сфокусировано на входной щели монохроматора. Монохроматор и осветительная оптика обычно отъюстированы при изготовлении, а для юстировки источника резонансного излучения и атомизатора предусмотрена возможность регулировки пространственного положения щели горелки или оси трубки относительно оптической оси прибора. Установка источника резонансного излучения на оптическую ось осуществляется перемещением лампы в двух взаимно перпендикулярных направлениях с помощью регулировочных винтов. Контроль юстировки источника проводят по углу отклонения стрелки на шкале прибора. Когда катод источника резонансного излучения установлен на оптической оси, угол отклонения стрелки максимальный. Если работа проводится с коррекцией фона, необходимо включить в сеть лампу корректора фона, которая обычно отъюстирована при изготовлении прибора. Когда обе лампы прогреются, необходимо сбалансировать их сигналы в соответствии с инструкцией к прибору.

Юстировка щели горелки или трубки электротермического атомизатора осуществляется также путем изменения пространственного положения насадки

горелки или трубки атомизатора с помощью регулировочных винтов. Положение горелки регулируется сначала без пламени, по «зайчику» от источника характеристического излучения с помощью листа бумаги. «Зайчик» должен находиться симметрично над щелью горелки при перемещении вдоль всей длины, а центр «зайчика» – выше среза горелки на 5-7 мм. Окончательно положение горелки относительно оптической оси можно уточнить юстировочными винтами при распылении в пламя раствора, содержащего определяемый элемент. При этом добиваются максимального значения аналитического сигнала.

Подготовка к работе горелки и распылителя. Прежде чем зажечь пламя, целесообразно проверить работу горелки и распылителя. На горелке должна быть насадка, соответствующая составу горючей смеси, с которой предполагается работать. Для работы с пламенем смеси закись азота – ацетилен можно применять только специальную насадку, более короткую, чем для пламени воздух–ацетилен. Высота водяного столба в сосуде гидрозатвора должна быть не меньше 10-15 см.

Характер работы по юстировке распылителя зависит от его конструкции (регулируемой или жесткой). Распылители жесткой конструкции отрегулированы при изготовлении так, чтобы обеспечить оптимальную эффективность распыления. Проверка работы распылителя жесткой конструкции сводится к следующему: проверяется, не засорился ли капилляр, через который подается раствор в распылитель, и не уменьшилась ли эффективность распыления. Распылитель нежесткой конструкции можно регулировать в процессе эксплуатации с целью получения требуемой скорости и максимального сигнала атомного поглощения или только с целью изменения скорости (медленная скорость распыления необходима при анализе небольших объемов раствора).

Если при контроле распылителя обнаружено, что засорился капилляр, то его необходимо прочистить с помощью тонкой проволоки. Распылитель, распылительную камеру и горелку необходимо поддерживать в чистом состоянии. Частота промывки зависит от насыщенности солями анализируемых растворов. Отложения органики, углерода и солей можно удалить струей воды и с помощью мочалок, щеток и нейтральных моющих средств, применяемых для мытья посуды. Нельзя чистить поверхность насадки и щель горелки металлическими предметами, т.к. можно оставить царапины на поверхности, которые нарушают ламинарность газового потока через щель горелки и таким образом ухудшают характеристики пламени. Щель горелки можно чистить кусочком твердой бумаги или картона.

Окончательная проверка работы распылителя и горелки проводится при распылении контрольного раствора в пламя. Прежде, чем зажечь пламя, необходимо установить в подводящей газовой системе требуемое инструкцией давление газов. При этом подают в горелку сначала воздух, а затем горючий газ (в частности, ацетилен). Чтобы предотвратить проскок пламени в горелку, лучше перед поджиганием пламени устанавливать скорость потока газов несколько выше нормальной. Это особенно важно при работе с газовой смесью

закись азота–ацетилен имеющей высокую скорость горения. При гашении пламени также необходимо превышение скорости потока газов над скоростью горения пламени. Поэтому газы включают в определенном порядке: сначала горючий газ, затем газ–окислитель. Если после поджига пламя отрывается от горелки, это означает, что скорость потока газовой смеси высока по сравнению со скоростью горения. С помощью вентиля в газораспределительном блоке следует отрегулировать соотношение скоростей потоков горючего газа и окислителя (воздуха) так, чтобы обеспечить спокойное горение пламени.

Дальнейшую подготовку к работе системы распылитель – горелка лучше проводить при распылении в пламя контрольного раствора, для которого известна величина атомного поглощения при оптимальных условиях распыления и атомизации. Удобно для этой цели приготовить растворы с такой концентрацией определяемого элемента, для которой величина поглощательной способности 20-30% или оптическая плотность 0,1-0,2 и не выходит за пределы прямолинейной части градуировочного графика. Если полученная величина аналитического сигнала меньше контрольной, то проводят контрольную проверку оптимальности выбранных условий (юстировка источника характеристического излучения, горелки, условий распыления, соотношение газов в горючей смеси и др.). Только после такой проверки можно сделать заключение о снижении эффективности распыления в системе распылитель – горелка.

В процессе эксплуатации, когда используется обогащенное пламя и распыляются богатые солями (~ 10 мг/мл) растворы, быстро насыхает осадок солей и копоти на краях горелки. Устранить этот нагар лучше при выключенном пламени.

Атомизация растворов в пламени при полном испарении частиц аэрозоля обеспечивает идентичность состава атомных паров в поглощающем слое и атомного состава растворов. Стабильность сигнала абсорбции достигается за счет динамического равновесия в поглощающем слое, когда скорость поступления атомов из аэрозоля равна скорости выноса их потоком газов в пламени. Время, затраченное на установление динамического равновесия, зависит от конструктивных особенностей системы распылитель – горелка (обычно необходимо 3-5 с). За это время расходуется около 1 мл раствора. Если в одном растворе необходимо измерить концентрацию нескольких элементов, то расходуются большие объемы раствора, т.к. атомно-абсорбционный аналитический сигнал замеряется для каждого элемента последовательно из новой дозы раствора.

При работе в режиме электротермической атомизации необходимо:

–установить атомизатор вместо горелки; с помощью винтов, перемещающих его по горизонтали и вертикали, произвести его юстировку таким образом, чтобы через печь проходило максимальное количество света от источника излучения;

–включить блок управления и ввести необходимую программу. Выбору программы нагрева электротермического атомизатора посвящен раздел 4.6

данной книги;

–открыть баллон с защитным газом и подать на прибор необходимое давление;

–открыть водопроводный кран и установить необходимый расход охлаждающей воды через атомизатор;

–включить блок питания атомизатора;

–произвести прогон программы без включения питания;

–произвести очистку кюветы обжигом при температуре, большей или равной той, которая установлена в программе для атомизации определяемого элемента, до тех пор, пока сигнал при обжиге не станет незначимым;

–из раствора пробы отбирают специальной пипеткой – дозатором аликвоту раствора 20–30 мкл и вводят ее внутрь трубки через отверстие в середине боковой стенки;

–запускают установленную программу нагрева и фиксируют аналитический сигнал.

Если диапазон определяемых содержаний соответствует сравнительно большому сигналу (величина абсорбции от 0,020-0,030 и выше) наиболее удобно считывать показания цифрового вольтметра или регистрировать его показания на цифропечатающем устройстве. В пламенном варианте обычно фиксируют среднее значение сигнала за несколько секунд. Такой способ регистрации позволяет быстро проводить измерения при проведении массовых анализов однотипных проб. При работе с электротермическими атомизаторами важно, чтобы детектор, усилитель и система регистрации показаний имели малую постоянную времени (порядка 0,1-0,2 с).

При определении относительно низких концентраций, когда величина сигнала не превышает 0,010-0,020, более точные измерения можно проводить с использованием регистрации сигнала на ленте потенциометра, причем сигнал может быть «растянут» с помощью делителя напряжения (расширение шкалы). Масштаб выбирается по желанию оператора, причем критерием выбора служит величина флуктуации фона. Расширение шкалы сопровождается повышением уровня шумов. Нет смысла увеличивать масштаб шкалы потенциометра, если уровень флуктуации («шумовая дорожка») более 2-3 мм.

Повышение точности в этом случае можно достигнуть за счет усреднения сигнала: увеличение времени записи и постоянной времени прибора (демпферирование). Увеличение постоянной времени позволяет несколько уменьшить амплитуду флуктуаций, однако при этом снижается скорость записи и увеличивается количество распыляемого раствора.

Наличие микропроцессора (или модуля связи, преобразующего снимаемый со спектрометра сигнал в цифровой код и по последовательному интерфейсу передающего его на ЭВМ) позволяет производить расчет концентраций при произвольной форме градуировочного графика (линейной и нелинейной). Большие возможности имеет микропроцессор при обработке импульсных сигналов, получаемых при работе с электротермическими атомизаторами. Импульсный характер поступления атомных паров в поглощательную ячейку

определяет форму сигнала, и поэтому сигнал при записи на подвижную ленту имеет форму пика с одним или несколькими максимумами. Площадь, ограниченная кривой, определяется абсолютной величиной содержания элементов в анализируемом растворе. Если запись пика имеет малую ширину и одну вершину, то аналитическим сигналом может служить высота пика.

Система регистрации фиксирует интенсивность модулированного излучения, прошедшего через атомизатор в присутствии паров анализируемой пробы I и без них I_0 . Уменьшение интенсивности модулированного излучения после прохождения его через поглощающую ячейку с парами анализируемой пробы обусловлено селективным поглощением света свободными нейтральными атомами, а также не- селективным поглощением света на резонансной частоте другими химическими соединениями и рассеянием излучения на мелких частицах, присутствующих в атомизаторе. Работа по одноручевой схеме с корректором устраняет эти помехи. Чтобы учесть возможные флуктуации интенсивности обоих источников света, в последних моделях атомно-абсорбционных спектрометров предусматриваются двухлучевые осветительные системы для обоих источников.

Регистрация выходного сигнала осуществляется стрелочными приборами, самописцами, цифровыми устройствами с выдачей результата измерения на цифровом табло или на цифropечатающем устройстве. Каждое из этих регистрирующих устройств обладает определенными достоинствами и также не свободно от недостатков.

Наиболее просты в работе стрелочные приборы. Однако во многих случаях невозможно с достаточной надежностью оценить среднее положение стрелки. Это связано с флуктуациями сигнала из-за изменения концентрации газов и паров в пламени, т.к. анализируемое вещество проходит через пламя в виде отдельных частичек. При выполнении измерений с высоким коэффициентом усиления для определения малых концентраций элемента колебания стрелки становятся нерегулярными и значительными по амплитуде. Для уменьшения амплитуды шумов применяют демпфирование регистрирующих устройств. Однако при значительном демпфировании показания прибора искажаются.

Регистрация выходного сигнала с помощью самописцев имеет ряд преимуществ по сравнению со стрелочными приборами. Сигнал при атомизации в пламени или электротермическом атомизаторе имеет динамический характер, и запись на движущейся ленте приобретает вид пиков, форма которых зависит от кинетики атомизации, инерционности самописца, скорости движения ленты, величины сигнала и интервала измеряемого напряжения. При этом фиксируются все колебания сигнала, а также дрейф фона. Обычно применяются малоинерционные самописцы, у которых время пробега шкалы меньше 1с . На самописце имеется возможность менять скорость движения ленты и интервал измеряемых напряжений. Техника регистрации спектров поглощения при импульсном испарении в непламенных атомизаторах сложнее, чем при равновесном, т.к. надо регистрировать быстро меняющийся сигнал. Поэтому для записи сигнала при импульсном испарении

проб применяются самописцы с постоянной пробега шкалы около 0,1 с. Запись сигнала малоинерционным самописцем позволяет проводить исследование формы сигнала при атомизации в электротермических атомизаторах и других случаях импульсной атомизации проб.

Атомно-абсорбционные приборы в ряде случаев снабжены цифровыми вольтметрами с выдачей результата на световом табло или цифропечатающем устройстве. Цифровая регистрация позволяет избежать ошибок неправильного отсчета положения стрелки или высоты пика на ленте. Кроме того, при цифровой регистрации можно получить средний сигнал или провести интегрирование сигнала за определенное время. Процесс усреднения проводится в таком порядке: выполняются десятки или сотни мгновенных замеров величины сигнала в процессе распыления раствора в пламя в течение нескольких секунд. Пересчетное устройство суммирует все результаты замеров и вычисляет среднее. При интегрировании проводится непрерывное суммирование сигнала какое-то определенное время (несколько секунд). Усредненный сигнал поступает на световое табло или на цифропечатающее устройство. Если регистрирующая система имеет мини-ЭВМ, то появляется возможность регистрировать сигнал либо в единицах атомного поглощения, либо в единицах концентрации. Если регистрация проводится в единицах концентрации, то необходимо ввести в память ЭВМ данные об образцах сравнения. Практически все атомно-абсорбционные спектрометры могут работать в эмиссионном варианте, т.е. выделять спектральные линии, излучаемые атомами и ионами в атомизаторе, регистрировать и измерять их интенсивность. Показания измерительных приборов пропорциональны интенсивности излучения и выражены в произвольных единицах. В атомно-абсорбционном спектрометре сигнал с фотоумножителя поступает на специальный усилитель, который работает как синхронный детектор и как линейный усилитель модулированных сигналов. Чтобы использовать его для усиления и регистрации интенсивности излучения пламени или другого атомизатора, необходимо это излучение модулировать до входа в фотоумножитель или после него с такой же частотой, на которую усилитель настроен. Такое преобразование излучения осуществляется специальным модулятором, включающимся в работу при переключении рукоятки на передней панели прибора в положение «эмиссия».

При работе на атомно-абсорбционных спектрометрах в эмиссионном варианте необходимо учитывать, что спектры эмиссии богаче линиями по сравнению со спектрами поглощения атомов и вероятность спектральных наложений в спектрах излучения значительно выше.

Связь между величиной атомного поглощения, измеренного в единицах поглощательной способности A , описывается уравнением $A=klC$. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии относительный и поэтому для установления вида зависимости A от C используют стандартные растворы, в которых концентрация определяемого элемента известна. Концентрация определяемого элемента в стандартных растворах устанавливается в диапазоне ожидаемых изменений содержания его в растворах анализируемых проб. При

введении в атомизатор стандартных растворов измеряют величину сигналов в единицах оптической плотности и строят градуировочный график в координатах показания прибора – концентрация. Обычно ось концентраций (независимые переменные) выбирается в качестве оси абсцисс.

При этом используют следующие основные способы определения концентрации анализируемого элемента в пробе.

1. Метод градуировочного графика.

Он основан на использовании водных градуировочных растворов определяемого элемента, концентрация которых известна (надежно установлена). Если методика предполагает использование буферных добавок к анализируемому раствору, то их вводят и в градуировочные растворы в одинаковой концентрации. Следует также стараться поддерживать одинаковую концентрацию кислоты в пробах и градуировочных растворах. После распыления градуировочных растворов (обычно трех – четырех) проводят измерение растворов проб (8 – 10), после чего проверяют хотя бы одну точку градуировочного графика. Расхождение между величинами сигналов градуировочного раствора не должно превышать утроенного стандартного отклонения для данного уровня концентраций. По окончании измерений проверяют всю калибровочную кривую. Большинство атомно-абсорбционных методик требуют проведения двух измерений. Для исключения возможных погрешностей рекомендуется распылять растворы проб сначала в одном порядке, затем – в обратном. Обычно градуировочный график имеет вид прямой, выходящей из начала координат. Для больших величин поглощений A (порядка 0,3 и более) наблюдается искривление графика – уменьшается чувствительность аналитического сигнала. Иногда градуировочный график отклоняется вверх от оси концентраций. Обычно это связано с ионизацией определяемого элемента.

2. Метод добавки

При анализе нетипичных проб с матрицей неизвестного состава используют метод добавок. В этом случае в качестве стандартных растворов служат анализируемые, которые готовятся к анализу по следующей программе. Берут 3-4 одинаковые порции анализируемого раствора. К каждой порции добавляют объемы раствора – добавки, содержащие различные концентрации определяемого элемента. В первой добавке обычно определяемый элемент отсутствует (C_0 добавки = 0). Во второй его содержание – C_1 ; в третьей C_2 и т.д. Для всех растворов измеряют величину абсорбционности и строят градуировочный график, типичный ход которого показан на рис. 3.1.

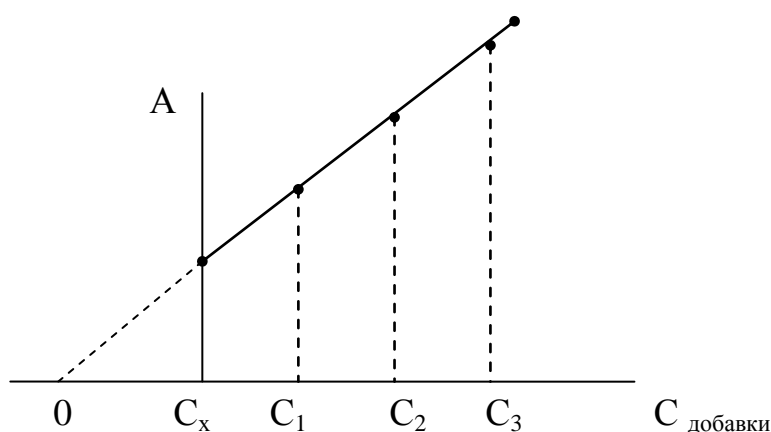


Рисунок 3.1 – Градуировочный график при работе по методу добавок

Через полученные точки проводят прямую до пересечения с осью абсцисс в точке 0. Эта точка будет началом координат, а отрезок 0 – C_x будет соответствовать концентрации определяемого элемента в растворе пробы.

Метод стандартных добавок справедлив при выполнении следующих условий:

- линейность градуировочного графика во всем диапазоне определяемых концентраций;
- влияние матричных эффектов остается постоянным при изменении отношения концентрации определяемого элемента к матрице образца;
- идентичность формы химического соединения определяемого элемента в анализируемом растворе и в добавке;
- определение свободно от спектральных влияний;
- неселективные помехи скорректированы.

Использование метода добавок целесообразно при анализе проб неизвестного состава или со сложной матрицей, а также при проверке правильности вновь разрабатываемых методик при отсутствии стандартных образцов. Недостатками метода является его большая трудоемкость и худшая воспроизводимость – величина относительного стандартного отклонения S_r в 2–3 раза больше по сравнению с методом градуировочного графика.

3. Метод ограничивающих растворов

Для повышения точности результата анализа может быть использован метод ограничивающих растворов. Он заключается в следующем. По методу градуировочного графика определяют содержание элемента в растворе C_x . Готовят 2 градуировочных раствора с меньшим (C_1) и большим (C_2) содержанием аналита, чем определено в исследуемом растворе. Распыляют растворы в такой последовательности: C_1, C_x, C_2 , регистрируя соответствующие им величины абсорбции (A_1, A_x, A_2). Точное содержание элемента в исследуемой пробе определяют по формуле:

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1) \cdot (A_x - A_1)}{A_2 - A_1}$$

Чем ближе будут между собой содержания аналита в градуировочных

растворах C_1 и C_2 , тем точнее будет определено его содержание в пробе. Метод ограничивающих растворов применяется как в пламенном, так и в электротермическом анализе. В последнем случае его использование может позволить сократить количество измерений, продолжительность которых больше, чем для пламенного метода.

3.2. Помехи в пламени и способы их устранения

Если один или несколько посторонних компонентов присутствуют в анализируемой пробе, но отсутствуют в градуировочных растворах, то чувствительность определения элемента может быть неодинаковой. Это явление называют в атомно-абсорбционном анализе помехами (влияниями), и они являются источниками значительного ухудшения точности результатов анализа. При введении в пламя раствора анализируемого образца протекают различные физико-химические и химические процессы, ведущие к формированию аналитического сигнала. Эти процессы подвержены различным влияниям, классификация которых предложена Цалевым Д. На рис. 3.2 приведены основные процессы, происходящие при введении анализируемого раствора в пламя, и возможные помехи, возникающие на определенных стадиях.



Рисунок 3.2

Влияние при получении и переносе аэрозоля. В подавляющем большинстве современных спектрофотометров для получения аэрозолей используют пневматическое распыление.

Средний диаметр капель в аэрозоле обратно пропорционален скорости газа относительно жидкости и зависит от физических свойств распыляемого раствора. Диаметр капель уменьшается от 65 до 10 мкм при изменении скорости газа от 50 до 350 м/с. Вязкость и плотность растворителя незначительно влияют на размер капель; уменьшение вязкости и плотности растворителя приводит к росту скорости потребления раствора и способствует росту атомного поглощения. Различие в величине поверхностного натяжения органических жидкостей и воды проявляется в дисперсности аэрозоля; размер капель для органических жидкостей примерно в 1,5-2 раза меньше, чем для воды. Аэрозоль из метилизобутилкетона содержит 65% фракции капель с размером менее 5 мкм, а водный аэрозоль – 35%. Кроме того, эффективность распыления составляет 18,6% для метилизобутилкетона и 6,8% для воды. Благодаря этим факторам значительно снижается предел обнаружения элементов при распылении в пламя органического растворителя.

Для повышения эффективности распыления используют также другие приемы: нагревают водный раствор или газ-носитель перед их поступлением в распылитель, нагревают непосредственно распылительную камеру. Однако при этом ухудшается воспроизводимость измерений.

Порошок графита, добавленного в анализируемый раствор в виде суспензии или коллоидного раствора при определении железа и кадмия, изменяет форму и размер частиц сухого аэрозоля. В присутствии графита частицы приобретают форму сферы размером ~5 мкм, в отличие от стержней, если раствор не содержал графитового порошка. Кроме того, несколько возрастает доля частиц сухого аэрозоля малого размера (менее 1 мкм), что является причиной увеличения чувствительности. Добавление 0,08% графитового порошка также устраняет влияние SO_4^{2-} -иона на аналитический сигнал Ca, Ba, Mg независимо от того, в какой форме присутствуют сульфат-ионы в растворе (H_2SO_4 , $KHSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$).

Время пребывания аэрозоля в пламени определяется скоростью газовых потоков и составляет 10^{-4} с. При кинетическом режиме испарения скорость испарения капель или частиц сферической формы зависит от их размеров. Время, необходимое для полного испарения, равно

$$t = \frac{d_0^2}{k}, \quad (3.1)$$

где d_0 – первоначальный диаметр капли;

k – константа, характеризующая скорость испарения.

Квадратичная зависимость скорости или времени испарения капель от их размеров обуславливает быстрый рост степени атомизации раствора при повышении эффективности распыления. Процесс испарения капель аэрозоля можно разбить на 2 стадии: сначала идет испарение растворителя, затем

твердого остатка. Размер частиц сухого остатка каплей аэрозоля определяется выражением

$$r = \bar{r}_{\text{капли}} \left(\frac{C}{100\rho} \right)^{1/3}, \quad (3.2)$$

где $\bar{r}_{\text{капли}}$ – средний радиус капли;

C – концентрация растворенного вещества в масс.%;

ρ – плотность растворителя.

Следовательно, чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше размер каплей, крупнее сухие частицы, медленнее идет испарение аэрозоля. Требование полного испарения каплей аэрозоля накладывает ограничения на концентрацию вещества в растворах. Неполное испарение частиц аэрозоля насыщенных растворов приводит к искривлению градуировочных графиков.

Скорость испарения частиц аэрозоля при равных размерах зависит от температуры плавления солей, составляющих частицу, скорости удаления паров от ее поверхности, температуры пламени и режима испарения. В высокотемпературных средах процесс испарения частиц не всегда соответствует кинетическому режиму, возможно термическое разрушение частицы на осколки. При этом пары выбрасываются из частиц в виде отдельных струй. Из капли расплава возможно фракционное испарение, какое наблюдается при испарении из кратера графитового электрода. В ряде случаев возможна сублимация, т.е. испарение из твердого состояния. В наличии такого механизма испарения убеждает присутствие в пламени свободных атомов элементов, которые находятся в частицах аэрозоля в виде термостойких соединений, имеющих температуру плавления выше температуры пламени. Если процесс испарения отличается от кинетического, то время полного испарения частиц определяется уравнением

$$t = \frac{d_o}{k}, \quad (3.3)$$

т.е. значительно меньше. При таком режиме испарения предельная концентрация вещества в растворе может быть больше. В итоге всех процессов испарения в пламени одновременно присутствуют различные соединения, остатки каплей и сухие частицы.

Влияния при переносе устраняются относительно просто. В стандартные растворы обычно вводят макрокомпонент, уравнивая его концентрацию в стандартных растворах и пробах с точностью до 10%. Так, в градуировочные растворы при определении Ca, Na, Zn в кальциевых баббитах по ГОСТ 9519.3-77 вводят фоновый раствор нитрата свинца. Аналогично поступают при определении Ag, Cu, Zn, Bi, Sn, Fe, Mg, Ca в металлическом свинце марок С0, С1, С2, С3С и С3 по ГОСТ 26880.1-86. При анализе биологических жидкостей их разбавляют, а иногда, наоборот, вводят в градуировочные растворы глицерин для уравнивания вязкости анализируемых и калибровочных растворов. Применяют также метод добавок.

Еще одной помехой является неравномерное распределение аэрозоля в пламени. Более 80% свободных атомов сосредоточены в узкой центральной зоне пламени шириной 2-3 мм, краевые же зоны оказываются практически “пустыми”, хотя температура их выше. В ряде случаев это дает выигрыш в чувствительности. Так, в присутствии солей или нелетучих кислот в пламени ацетилен-закись азота капли аэрозоля становятся кинетически более инертными, их поперечная диффузия в пламени уменьшается, при этом увеличивается концентрация аэрозоля (а, следовательно, и свободных атомов) в узкой центральной зоне над осью горелки. Этот механизм, в частности, объясняет повышение чувствительности определения алюминия в присутствии серной кислоты. Подобный эффект отмечается главным образом для пламени закись азота-ацетилен. Это влияние можно устранить методом добавок или уравниванием концентраций макрокомпонента в пробах и стандартных растворах.

Влияние в конденсированной фазе. Основные причины влияний в конденсированной фазе связаны с тем, что время пробега частиц аэрозоля от основания горелки до области оптической оси очень мало (порядка 10^{-3} с). В присутствии мешающих компонентов, которые химически связывают или физически блокируют испарение определяемого элемента, этого времени недостаточно для полного протекания процессов атомизации. Тип помехи можно установить из вида функциональной зависимости “абсорбционность определяемого элемента – концентрация мешающего компонента C_M ”. Наиболее характерные зависимости представлены на рис. 3.3.

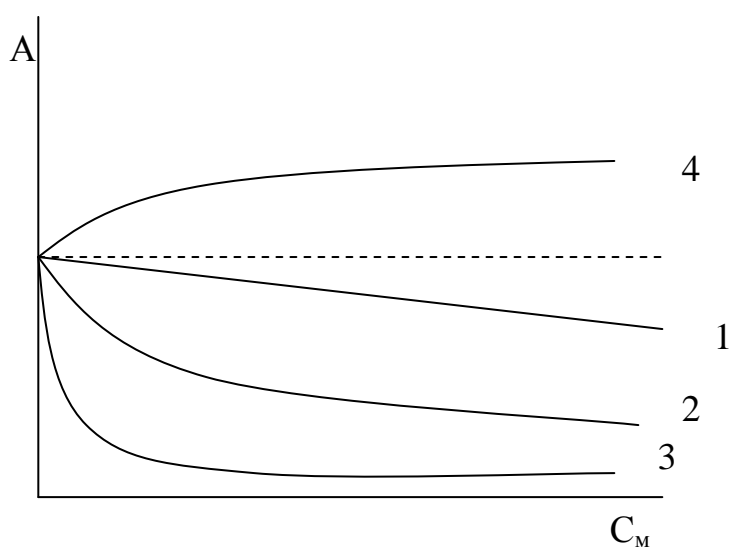


Рисунок 3.3 – Характерные зависимости абсорбционности от концентрации мешающего компонента с различным механизмом влияний в конденсированной фазе:

- 1 - физическая блокировка; 2 - образование труднолетучих сплавов;
- 3 - образование химических соединений; 4 - подавление преждевременного восстановления.

Блокировка – физическое влияние, связанное с изменением скорости испарения определяемого элемента в присутствии большого избытка матрицы. Физическая блокировка приводит к очень медленному монотонному уменьшению абсорбции. Как правило, в присутствии высоких содержаний матрицы скорость испарения и, следовательно, чувствительность определения понижаются по сравнению со стандартными растворами. Например, при определении легко атомизирующихся меди, серебра и свинца в растворе, содержащем 2% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ образуется нелетучая фаза Al_2O_3 , и чувствительность понижается из-за затрудненного испарения определяемых элементов из частиц сухого аэрозоля.

Трудно диссоциирующими соединениями в пламени являются также CaO , MgO , V_2O_5 , Nb_2O_5 , AlPO_4 и др. Блокировку можно в значительной степени подавить рациональным выбором растворителя и оптимизацией аппаратных параметров. Подходящие растворители – кислоты (HCl , HClO_4 , CH_3COOH , HNO_3), а также раствор аммиака, т.к. их соли сравнительно легколетучи. Наоборот, при использовании нелетучих H_2SO_4 и H_3PO_4 , а также едких щелочей, допускается концентрация матрицы значительно ниже. Эффект блокировки можно скомпенсировать уравниванием концентрации макрокомпонентов в пробах и градуировочных растворах. Применяется и метод добавок.

При образовании труднолетучих сплавов или твердых растворов (рис. 3.3, кривая 2) эффект значителен, но кривая не имеет резкого перегиба, характерного для химических влияний. Образование сплавов характерно для платиновых металлов, хрома и молибдена.

Наиболее многочисленны химические влияния (кривая 3, рис. 3.3). Они вызваны образованием в пламени труднолетучих соединений определяемого и мешающего компонента. Кривая при этом имеет четкий перегиб, помеха проявляется уже при малых концентрациях мешающего компонента. Часто место перегиба определяется стехиометрией образующегося труднолетучего соединения. Химические помехи специфичны. В самом общем виде образующееся соединение представляет собой смешанный оксид формулы $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$. Некоторые из подобных соединений изучены методами молярных отношений, изомолярных серий и рентгеноструктурным анализом. В пламени могут образовываться следующие соединения: CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, BaTiO_3 , MgAl_2O_4 , CaSiO_3 , MgZrO_3 , AlLaO_3 , AlV_2O_4 , $\text{CaO} \cdot 2\text{MoO}_3$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$, CaAl_4O_7 . Химическим влияниям подвержены многие элементы (Mg , Ca , Sr , Ba , Al , Y , La , PЗЭ , Sn , Zr , V , Nb , Ta , Cr , Mo). Мешающими элементами обычно являются V , Al , Si , Ti , Zr , P , V , Mo , W .

Уменьшить или устранить влияния в конденсированной фазе можно:

1. Оптимизация аппаратных параметров.

Высота светового пучка над горелкой определяет время пробега частицы, поэтому при большей рабочей высоте пламени влияния уменьшаются. Например, при определении Ni и Ca в пламени ацетилен-воздух влияние многих элементов уменьшается при увеличении высоты светового пучка над горелкой. Кроме того, для многих элементов в окислительном пламени

(избыток воздуха) влияния уменьшаются или полностью устраняются благодаря высокой температуре пламени, отсутствию преждевременного восстановления и карбидообразования в конденсированной фазе. Напротив, в восстановительном воздушно-ацетиленовом пламени наблюдаются химические помехи даже для таких легко атомизирующихся элементов, как Co, Fe, Mn, Ni, Cr и др.

2. Повышение дисперсности аэрозоля. Это может быть достигнуто настройкой распылителя, а также оптимизацией положения импактора (стеклянный или танталовый шарик, установленный в смесительной камере на выходе из распылителя, который обеспечивает дополнительное разбивание более крупных капель аэрозоля на более мелкие). Дисперсность аэрозоля, как отмечалось выше, может быть увеличена добавкой органического растворителя. Например, депрессирующее влияние фосфат-иона на определение кальция можно устранить добавкой 50% ацетона.

3. Использование высокотемпературных пламен. Некоторые депрессирующие влияния, проявляющиеся в низкотемпературных пламенах, можно устранить переходом к пламени закись азота-ацетилен.

4. Введение специальных добавок спектрохимических буферов. Буфер вводят как в растворы проб, так и в градуировочные растворы. По механизму действия буферы делятся на защитные, испаряющие, освобождающие.

Защитные добавки разделяют определяемый и мешающий компоненты в частице аэрозоля. Иногда в качестве защитных добавок используют органические реагенты, которые связывают мешающий элемент в устойчивые растворимые комплексы. В качестве испаряющих добавок используют легколетучие, термически неустойчивые соединения, такие как NH_4Cl , HBF_4 , NH_4ClO_4 , Na_2SO_4 и др., которые испаряются и попадают в пламя даже при низких температурах и по этой причине улучшают дисперсность сухого аэрозоля, либо же взаимодействуют с определяемым элементом, переводя его в летучие соединения (например, в хлориды, хлораты, фториды, сульфиды и т.п.). Освобождающие добавки обладают специфическим химическим действием и прежде всего устраняют причину подавления атомизации определяемого элемента, связанную с образованием между определяемым и мешающим компонентами труднолетучих химических соединений. Резкого разделения между защитными, испаряющими и освобождающими добавками нет, они оказывают комбинированное действие и особенно эффективны при совместном использовании. Смесь позволяет уменьшить общее количество вводимого буфера и, следовательно, снизить величину сигнала холостой пробы. Примеры освобождающих, испаряющих и защитных добавок приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Спектрохимические добавки-буферы

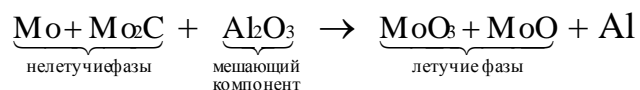
Определяемые элементы	Мешающий компонент	Добавка	Механизм действия добавки
Cr, Mo	Fe и легирующие компоненты стали (Ni, V и др.)	гидроксиламин, гидразин	испаряющая + освобождающая
Mo	Cr, Fe, Ni, Co, V	формамид, мочевины, этаноламин, гидроксиламин	освобождающая
V	компоненты стали	8-оксихинолин	защитная
Cr, Fe, Pb, Au	многие катионы и анионы	KCN	освобождающая
Fe	H_2PtCl_6 , K_2PdCl_4 , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	аминосульфосалициловая и сульфосалициловая кислоты	защитная+ +освобождающая
Mn, Cr, Ni	Mo, Rh, H_3PO_4 , Si, Ge, V, As, Sb	цианоацетиальдегид-гидразон	освобождающая+ защитная
Co, Ni, Cu	W	додецилсульфат натрия	защитная
Rh	ЭДТА, 8-оксихинолин, сульфосалициловая к-та, пирогаллол, глицерин	бутиламин + $HClO_4$	защитная + испаряющая
Ca	лимонная, винная, щавелевая к-ты	HBr , HCl , HI	освобождающая +испаряющая
Mg	Si	$(NH_4)_2MoO_4$ + NH_4VO_3 + HNO_3	
Ca, Mg, Sr, Ba	SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Si, Al, Ti.	$HClO_4$ + глицерин	защитная
Ca, Mg, Sr, Ba	Al, Cr, PO_4^{3-} , Si _k	$SrCl_2$ или $LaCl_3$	освобождающая
Fe, Mn, Cr, Co, Ni	Si, Ca, Mg	Cs + La	освобождающая+ подавление ионизационных помех
Fe, Mn	Si	$CaCl_2$ или $BaCl_2$	освобождающая
Mo, V	Ca	$AlCl_3$	освобождающая
Sr	Al, Si, PO_4^{3-}	ЭДТА	защитная
Cr, Mo	Ca, Fe	1-2 % NH_4Cl	испаряющая
Cr, Mo, W	многие элементы	Na_2SO_4	испаряющая

Ca	оксикарбоновые кислоты	HI	испаряющая
Ca	W	диэтилен триаминпента-укусная к-та + NH ₄ OH	испаряющая + защитная
Sr	Cu, Ni, PЗЭ	ЭДТА + CsCl + NH ₄ Cl	испаряющая + защитная
Yb	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄	Сульфосалициловая кислота + додецилсульфат Na	защитная
Os, Pt, Ru	благородные металлы	Na ₂ SO ₄ + Cd SO ₄ + глицерин	защитная
Mg, Al	Si	HBF ₄	испаряющая + освобождающая
Mo	Ca + PO ₄ ³⁻ + SO ₄ ²⁻	NH ₄ Cl + AlCl ₃	испаряющая + освобождающая
Cr	Многие элементы	NH ₄ HF ₂ + Na ₂ SO ₄	Испаряющая + защитная
PЗЭ	Взаимные влияния	NH ₄ ClO ₄	Испаряющая + защитная

Из данных табл. 3.1 следует, что химическим влияниям подвержены многие элементы (Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Y, La, PЗЭ, Sn, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Fe, благородные элементы). Мешающими элементами обычно являются В, Al, Si, Ti, P, Zr, V, S, Mo, W. Введение значительного количества 0,5-2% освобождающей добавки может само по себе создать нежелательный матричный эффект или другие методические осложнения (высокие сигналы холостой пробы, недостаточная растворимость реагента в применяемом растворителе, засорение щели горелки, увеличение стоимости анализа и др.). Поэтому особенно эффективно применение смесей различных по действию добавок – спектрохимических буферов.

И, наконец, еще один тип помех в конденсированной фазе – косвенные влияния (рис. 3.3, кривая 4). В восстановительном воздушно-ацетиленовом пламени и пламени ацетилен - закись азота возможны влияния, при которых трудно атомизируемые элементы увеличивают абсорбционность других элементов. Предложено следующее объяснение этого влияния. Элементы, более трудно летучие в металлическом состоянии или в форме карбидов, чем в виде оксидов, определяются в восстановительном пламени с низкой чувствительностью. Это связано с тем, что еще в твердых аэрозольных частицах происходит восстановление элемента до нелетучих продуктов. Присутствие оксидов других элементов способствует процессу окисления определяемого элемента до более летучего оксида. В этом случае испарение аэрозольных частиц преобладает над процессом восстановления и получения нелетучих фаз.

Так, в присутствии кислородных соединений алюминия в восстановительном пламени повышается чувствительность определения Ti, V, Mo и др. благодаря протеканию следующего высокотемпературного процесса:



Отдельно рассматриваются в пламенной атомной абсорбции влияния в газовой фазе. В их основе лежат сравнительно легко учитываемые равновесные процессы, а именно – влияние на диссоциацию в пламени соединений определяемого элемента, влияние на образование определяемым элементом новых молекулярных соединений в газовой фазе (ассоциация), влияние на равновесие процесса ионизации. Действие первых двух процессов ограничено, оно проявляется главным образом при определении щелочных и щелочноземельных элементов в низкотемпературном пламени. В этом случае избыток в пробе галоген- и гидроксил-ионов сдвигает равновесие между галогенидами и гидроксидами металлов в пламени. Наличие влияний в газовой фазе доказано экспериментально методом двух распылителей; они проявляются как при раздельном, так и при совместном внесении в пламя определяемого и мешающего компонента.

Для достижения максимальной чувствительности и правильности анализа необходимо, чтобы степень ионизации определяемого элемента была минимальна и постоянна как в анализируемых пробах, так и в стандартных растворах. Степень ионизации зависит от температуры пламени, потенциала ионизации и концентрации определяемого элемента, а также от концентрации электронов. Последняя зависит от содержания посторонних компонентов (прежде всего – от легкоионизируемых металлов), от стехиометрии и рабочей высоты пламени. Ионизационные помехи возможны в следующих случаях :

- в воздушно-пропановом пламени при определении Cs и Rb;
- в воздушно-ацетиленовом пламени – для всех щелочных металлов, а также для Ba и Sr;
- в пламени ацетилен - закись азота для всех элементов.

В последнем случае полностью или в значительной степени ионизированы щелочные и щелочноземельные металлы, частично – алюминий, галлий, индий, таллий и редкоземельные элементы и слабо (до 10-15%) большая часть остальных элементов, в частности, Cu, Mg, Si, Ti, Pb, V, Cr, Mo, Mn и др. В окислительной части пламени (внутреннего конуса ацетилен-воздушного пламени) концентрация электронов значительно выше, чем в восстановительном. Это ведет к сдвигу равновесия процесса ионизации $M \leftrightarrow M^+ + e^-$ влево. Так, для стронция степень ионизации составляет 7% в восстановительном пламени и 20% в окислительном.

Ионизацию можно подавить добавлением в анализируемые и стандартные растворы ионизационного буфера. Для этой цели используют хлориды калия, цезия, лития и лантана в концентрации 0,1-1%.

Спектральные помехи. Спектральные влияния при атомно-абсорбционных измерениях возникают вследствие:

- 1) наложения линий;
- 2) близкого расположения линий;
- 3) неселективного поглощения света.

Из-за малой спектральной ширины абсорбционных линий и их небольшого количества вероятность наложения линий довольно мала. Эти влияния в атомно-абсорбционной спектроскопии незначительны в сравнении с эмиссионными методами. Все же некоторые совпадения резонансных аналитических линий со слабыми линиями мешающих элементов возможны, например, Al 308.216 нм – V 308.211 нм; Fe 271.903 – Pt 271.904; Au 242.79 нм – Fe 242.82 нм; Ga 403.307 нм – Mn 403.307 нм; Zn 213.856 нм – Fe 213.859 нм; Hg 253.652 нм – Co 253.65 нм.

Эти помехи дают о себе знать только при значительном избытке мешающего компонента. Спектральных помех можно избежать переходом на другую линию поглощения или химическим отделением мешающего компонента.

Близко расположенные линии. При использовании некоторых многоэлементных ламп или широких щелей монохроматора, а также ламп с недостаточно чистым материалом катода спектральные влияния, аналогичные описанным выше становятся более вероятными. Так, при атомно-абсорбционном определении хрома в растворах, содержащих железо, с многоэлементной (Ag, Cr, Ni, Ca, Fe) лампой с полым катодом могут быть получены неверные данные вследствие спектральных помех. Многоэлементная лампа излучает спектр железа. Известно, что рядом с линией хрома 357,9 нм расположена линия железа 358,1 нм. При широкой щели монохроматора свет от линии железа 358,1 нм попадает на фотокатод, и поэтому результаты определения хрома зависят от концентрации железа в растворе. При работе с одноэлементной лампой и более узкой щелью монохроматора (0,2 нм) присутствие железа в растворе до 2 мг/мл не влияет на результаты определения хрома, т.к. исключается спектральная помеха – поглощение атомов железа на линии 358,1 нм. Некоторое снижение результата определения хрома с одноэлементной лампой в присутствии 4 мг/мл железа объясняется образованием и неполным испарением крупных частиц сухих остатков после высыхания капель раствора с большим содержанием железа.

Вообще спектральные помехи чаще наблюдаются при определении элементов, дающих многолинейчатые спектры. Спектральная помеха приводит к завышению результатов анализа, как в рассмотренном случае определения хрома, когда атомы сопутствующего элемента поглощают излучение с длиной волны, близкой к резонансной линии определяемого элемента. Если близко к аналитической линии определяемого элемента расположены линии или полосы излучения сопутствующих элементов, то результаты анализа будут занижаться в зависимости от концентрации сопутствующих элементов. Такой эффект наблюдается при регистрации атомного поглощения никеля по линии 232,0 нм с широкой щелью, т.к. при этом не отделяется излучение нерезонансных линий никеля 231,1 и 232,1 нм. Только узкая щель монохроматора выделяет

резонансную линию никеля 232,0 нм. В табл. 3.2 приведены некоторые данные о спектральных помехах при атомно-абсорбционных измерениях.

Таблица 3.2 – Спектральные помехи при атомно-абсорбционных измерениях

Элемент	Аналитическая линия, нм	Спектральная помеха, элемент, длина волны, нм	Рекомендации по устранению
Ba	553,6	полоса поглощения молекулы CaOH	узкая щель, корректор фона, выбор оптимальной области пламени, удаление большого количества кальция
Co	240,7	Co 241,0 неабсорбционная линия	узкая щель, корректор фона
Si	251,6	Fe	удаление Fe, корректор фона
Li	670,6	молекулярная полоса поглощения в присутствии Sr, рассеянный свет	узкая щель, корректор фона, светофильтр до 600 нм
Mn	279,5	279,98 и 280,1 Mn слабые абсорбционные линии	узкая щель, корректор фона
Cu	324,7	Fe 324,8 Ni 324,85	одноэлементная лампа, узкая щель, корректор фона
Ni	232,0	Ni 231,7 и 232,1 неабсорбционные линии	узкая щель, корректор фона
Rb	780,0	Рассеянный свет	корректор фона, светофильтр до 700 нм
Pb	217,0	Pb 217,6 неабсорбционная Cu 217,8; 216,5 Ar 217,5	узкая щель узкая щель, одноэлементная лампа наполнение лампы неоном
Ag	328,1	Cu 327,1	узкая щель, одноэлементная лампа
Sb	231,5 217,58 217,02	Ni 231,096 Pb 217,0	узкая щель, корректор фона, одноэлементная лампа
Cr	357,9	Fe 358,1	узкая щель, одноэлементная лампа, корректор фона
Zn	213,86	Fe 213,8 Cu 213,85	одноэлементная лампа узкая щель, корректор

			фона
Cs	852,1	Рассеянный свет	светофильтр до 700 нм, узкая щель

Характер спектральных помех от близко расположенных резонансных линий одного элемента зависит от ширины щели монохроматора. Например, раздельная регистрация линий резонансного триплета марганца возможна только с узкой щелью, как это показано на рис. 3.4.

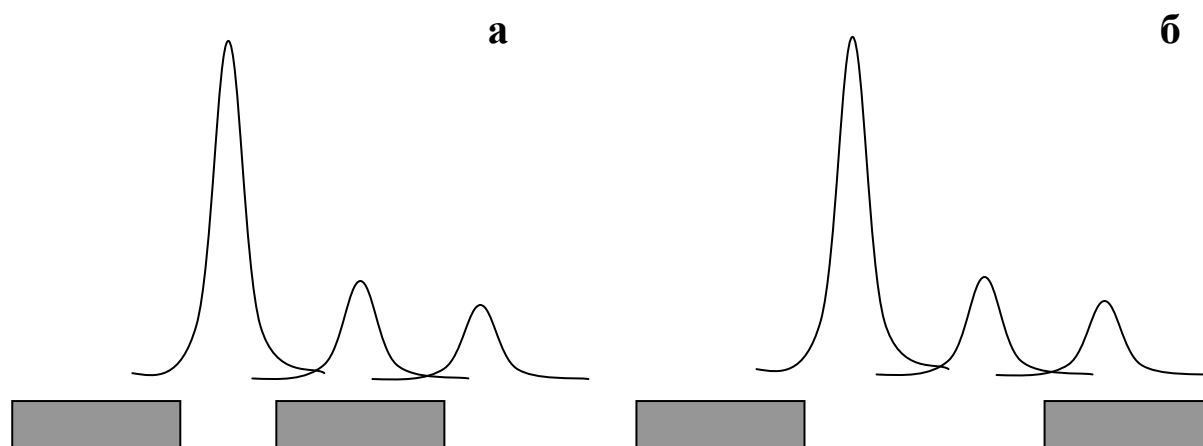


Рисунок 3.4 – Выделение резонансной линии марганца 279,4 нм монохроматором с узкой (а) и широкой (б) щелями.

Низкий предел обнаружения марганца обеспечивается при работе по наиболее сильной в поглощении линии 279,4 нм из триплета: 279,4; 279,8 и 280,1 нм. Но воспроизводимость результатов измерений плохая из-за сильного ограничения светового потока узкой щелью. Расширение щели повышает воспроизводимость аналитического сигнала, но одновременно снижается коэффициент чувствительности, т.к. широкая щель монохроматора пропускает излучение слабых в поглощении линий триплета 279,8, 280,1 нм (рис. 3.4, б).

Неселективное поглощение (background) – основная спектральная помеха в атомно-абсорбционном анализе. Неселективное поглощение (неатомное, фоновое) представляет собой сумму нескольких эффектов. Это поглощение и рассеяние света атомами, молекулами и мелкими частицами в поглощающем слое. В коротковолновой части спектра значительную роль играет рассеяние света, которое завышает результаты измерения атомно-абсорбционного сигнала. При наличии рассеяния света градуировочные графики смещаются вверх относительно оси абсцисс. Для исключения влияния рассеянного света необходимо использовать растворы с низкой концентрацией солей и выравнивать состав градуировочных растворов с анализируемыми.

Молекулярное неселективное поглощение, играющее основную роль в неселективном поглощении света, связано с электронными переходами в молекулах и радикалах, являющихся продуктами пиролиза матрицы SO^* , SO_2 , SO_3 , PO^* , NO^* , CaO , $CaOH^*$, $MgOH^*$, $NaCl$, KBr , KI и др. Молекулярная

абсорбция сильно зависит от длины волны (спектры поглощения). Особенно значительна величина неселективного поглощения в электротермических полузакрытых атомизаторах вследствие их малого объема и высокой плотности паров матрицы. Основные явления, приводящие к фоновому поглощению, это – рассеяние излучения дымом (туманом), возникающем при пере конденсации матрицы в холодных зонах графитовой трубки электротермического атомизатора, рассеяние излучения частицами графита, поступающим со стенок графитовой трубки при температуре 2000-3000°С, поглощение молекулами, которые испаряются или образуются в период атомизации образца. Неселективная абсорбция электротермических атомизаторов отличается, к тому же, плохой воспроизводимостью сигнала и поэтому особенно нуждается в автоматической корректировке. Для пламенных методов допускается последовательное измерение суммарного и неселективного поглощения. Неселективная абсорбция может ухудшить не только правильность, но и воспроизводимость, и предел обнаружения. Поэтому при подборе условий анализа неселективное поглощение необходимо минимизировать. Это достигается разбавлением растворов, рациональной подготовкой проб и оптимизацией аппаратных параметров. Под рациональной подготовкой в данном случае понимается введение испаряющихся добавок, растворение в относительно летучих кислотах, надлежащая обработка пробы для изменения ее состава. Из аппаратных параметров неселективное поглощение зависит от рабочей высоты пламени, стехиометрии и температуры пламени. Для электротермических методов характерно еще и влияние температуры, а также времени пиролиза и атомизации, расхода инертного газа, вводимые добавки и др.

Измеряемый абсорбционный сигнал складывается из двух величин – селективное (атомное) и неселективное (неатомное) поглощение. Все аппаратные методы коррекции основаны на измерении суммарного абсорбционного сигнала и вычислении (ручном или автоматическом) величины атомной абсорбционности как их разности. Величину неселективного поглощения можно измерять следующими способами:

1) при помощи “нулевого” раствора, не содержащего определяемого элемента, но содержащего все компоненты, создающие неселективную абсорбцию и влияющие на нее, это – наилучший, но практически трудно осуществимый метод;

2) по соседней нечувствительной линии. После измерения суммарного поглощения по резонансной линии измеряется неселективное поглощение соседней нерезонансной линии определяемого элемента, инертного газа или другого элемента. Если подходящая линия в спектре лампы отсутствует, неселективное поглощение можно измерять с другой лампой с полым катодом. Линия для коррекции должна быть нечувствительна, достаточно стабильна и вызывать такое же по величине неселективное поглощение, как и резонансная линия;

3) последовательной или автоматической регистрацией аналитического или фонового сигнала с источником непрерывного спектра;

- 4) при помощи эффекта Зеемана;
- 5) при помощи эффекта Смита-Хифти;
- 6) другими методами.

При работе со сплошным источником через пламя или графитовую печь поочередно пропускают резонансное излучение и излучение сплошного спектра. В первом случае измеряется суммарное (резонансное и неселективное) поглощение, а во втором – неселективное, и в качестве результата выдается их разность. В области длин волн 190-350 нм в качестве источника сплошного спектра используется дейтериевая лампа, в области 350-770 нм – галогенная лампа. При использовании корректора фона необходима точная юстировка обоих световых пучков, обеспечивающая их прохождение через одну и ту же область атомизатора. Существует предельная величина неселективной абсорбции, выше которой компенсация с помощью дейтериевого корректора невозможна. Эта величина разная для различных типов приборов, например, для прибора “Сатурн – 3П1” она порядка 30% шкалы. При работе с корректором фона возрастает шум, ухудшаются воспроизводимость и предел обнаружения. При компенсации неселективной абсорбции с тонкой структурой спектра возможны систематические погрешности. Автоматический корректор компенсирует усредненное значение неселективной абсорбции в данном спектральном интервале, которое может не совпадать с ее значением на длине волны резонансной линии. Так, при определении золота в хлориде индия автоматический дейтериевый корректор “перекомпенсирует” неселективную абсорбцию. Правильность работы корректора можно проверить, производя измерения со щелями различной ширины: значения атомной и неселективной абсорбции при этом не должны меняться.

Ряд трудностей, возникающих при работе с дейтериевым корректором может быть успешно преодолен при использовании для компенсации неселективных помех эффекта Зеемана (рис. 3.5).

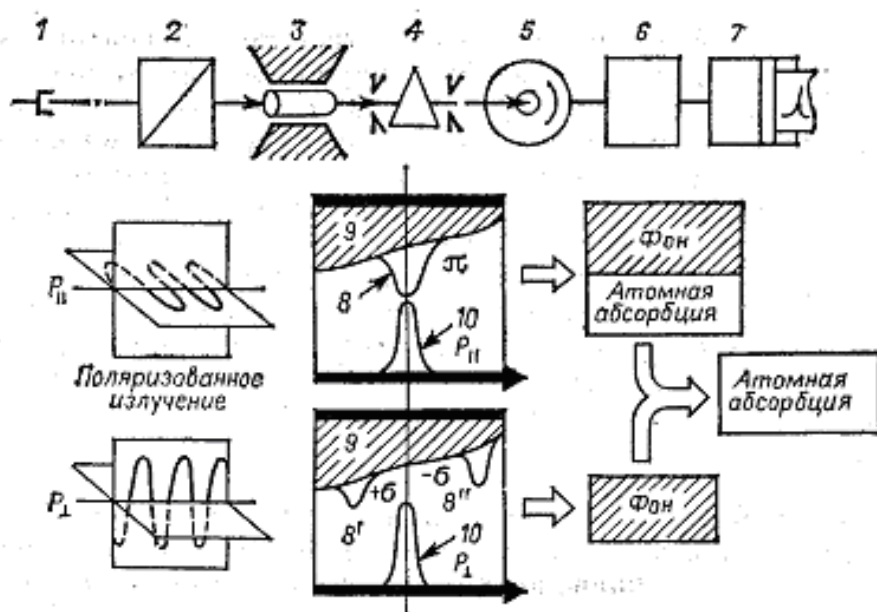


Рисунок 3.5 – Схема учета неселективного поглощения на основе эффекта Зеемана:

1 – лампа с полым катодом; 2 – вращающийся поляризатор; 3 – атомизатор между полюсами магнита (5-15 кГс); 4 – монохроматор; 5 – фотоумножитель; 6 – усилитель; 7 – регистрирующее устройство; 8 – контур π -компоненты линии поглощения; 8', 8'' – контуры $\pm\sigma$ -компонент линии поглощения; 9 – неселективное поглощение; 10 – контур эмиссионной линии.

В постоянном магнитном поле абсорбционная линия расщепляется на три компоненты: π ($\Delta M=0$) и $\pm\sigma$ ($\Delta M = \pm 1$), причем π -компонента не смещается относительно центра линии, но поляризована в направлении, параллельном направлению магнитного поля, а $\pm\sigma$ компоненты смещены относительно центра линии и поляризованы перпендикулярно магнитному полю. Соответственно, когда с помощью вращающегося поляризатора на атомизатор от лампы с полым катодом поступает излучение, поляризованное параллельно магнитному полю, будет регистрироваться суммарное поглощение π -компоненты и фона, а когда поступает излучение, поляризованное перпендикулярно магнитному полю, в атомизаторе фиксируется только неселективное поглощение, причем строго на той же длине волны, что и сигнал атомной абсорбции. Разность этих двух измерений дает значение полезного сигнала.

В последнее время предпочтение отдают продольному Зеемановскому корректору. Поперечная Зеемановская система коррекции использует магнитное поле, направленное перпендикулярно оптической оси (на рис. 3.5 направление магнитного поля показано жирными стрелками). В результате для блокирования π -компоненты при измерении неселективного поглощения через атомизатор дополнительно пропускают поляризованное излучение (параллельное \rightarrow и антипараллельное \uparrow магнитному полю). Это значительно снижает количество света в системе, что, в свою очередь, ухудшает аналитические характеристики. Продольная Зеемановская система коррекции (рис. 3.6, б) использует магнитное поле, направление которого параллельно оптической оси. Из рис. 3.6 видно, что расщепление абсорбционной линии упрощается. Отсутствие π -компоненты устраняет необходимость использования поляризаторов, уменьшающих световой поток. При включенном магнитном поле на резонансной линии измеряется только неселективное поглощение. При этом достигается не имеющее аналогов соотношение сигнал/шум.

Зеемановская коррекция фона позволяет компенсировать неселективное поглощение до уровня 2,0 единиц поглощения. Кроме того, она обеспечивает коррекцию как непрерывного фонового поглощения, так и линейчатого. Преимуществом этого способа коррекции является то, что обеспечивается условие равенства интенсивностей и юстировки 2-х лучей, возможна компенсация неселективного поглощения во всем диапазоне длин волн, компенсируются большие величины неселективного поглощения, в том числе в спектрах поглощения с тонкой структурой.

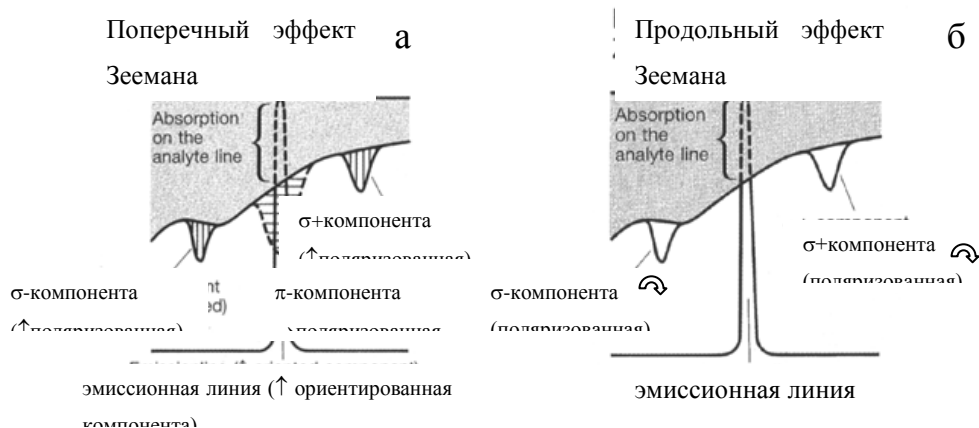


Рисунок 3.6 – Поперечный (а) и продольный (б) эффект Зеемана

Возможно, единственным недостатком использования эффекта Зеемана для коррекции фонового поглощения является небольшое ухудшение линейности градуировочных кривых и незначительная потеря чувствительности для некоторых элементов. Это, однако, компенсируется точностью фоновой коррекции и значительным улучшением соотношения сигнал/шум по сравнению с коррекцией с помощью источника непрерывного спектра. Результатом этого является улучшение воспроизводимости, правильности и пределов обнаружения для реальных образцов.

Корректор Смита-Хифти связан с так называемым “эффектом самообращения” резонансной линии, который выражается в том, что при достаточно большом парциальном давлении атомов исследуемого элемента в колбе лампы испущенное возбужденными атомами излучение поглощается невозбужденными атомами, причем в большей степени поглощается центральная часть спектральной линии излучения. Поэтому форма спектральной линии резонансного излучения, выходящего из лампы в условиях самообращения, имеет провал (минимум) на центральной частоте резонансного перехода и максимумы слева и справа от этой частоты. Ширина и глубина центрального минимума зависят от величины тока питания лампы. При этом используют импульсное питание источника резонансного излучения токами различной величины. При достаточно больших токах можно достичь того, что в некоторой окрестности центральной частоты интенсивность выходящего излучения будет равна нулю. Это является необходимым условием использования эффекта самообращения для учета неселективного поглощения.

Достигается это следующим путем. На лампу с полым катодом попеременно подают то слабый (обычно от нескольких мА до 30 мА), то сильный ток (до 150-300 мА). При слабом токе форма спектральной линии выходящего из лампы резонансного излучения имеет обычный вид с максимумом на центральной частоте атомного перехода. Поэтому фотоприемник регистрирует суммарный сигнал абсорбции, обусловленный резонансным поглощением определяемого элемента и неселективным фоновым поглощением. При сильном токе в лампе в атомизаторе абсорбируется излучение, в спектре которого из-за эффекта самообращения интенсивность

равна нулю как раз в некоторой окрестности центральной частоты атомного перехода. Если ширина этой частоты спектра больше спектральной ширины линии резонансного излучения, возникающего при слабом токе, то фотоприемник в этом случае регистрирует сигнал абсорбции, соответствующий только неселективному фоновому поглощению. Измерительная система прибора выдает разность сигналов, соответствующих слабому и сильному току, т.е. сигнал, связанный с абсорбцией только атомами определяемого элемента. Этот способ коррекции фона имеет те же плюсы, что и эффект Зеемана, однако здесь эффективность коррекции зависит от качества источника излучения. Кроме того, при такой работе ламп с полым катодом значительно сокращается время их жизни, особенно для легколетучих элементов, таких как свинец, кадмий, цинк и др.

Таким образом, в этом разделе были рассмотрены основные причины ухудшения точности результатов атомно-абсорбционного измерения, а также помехи, ведущие к появлению систематических и случайных погрешностей. В реальных условиях аналитический сигнал испытывает влияния не одной, а целого ряда помех, которые принято называть матричным эффектом.

Матричный эффект – это влияние валового состава анализируемого вещества на абсорбционный сигнал определяемого элемента. Матричный эффект – это совокупность нескольких различных по своей природе эффектов: переноса вещества, ионизации, химических влияний и др. Например, при распылении 1-2%-ных растворов солей возникает опасность спектральных помех – рассеяния и молекулярного поглощения. Независимо от этого может проявиться эффект блокировки и химические влияния, а также сдвиги равновесия реакций ионизации в пламени. Обобщая вышеизложенные данные о способах устранения отдельных видов помех в пламенной атомной абсорбции, перечислим методы повышения точности метода в порядке их усложнения:

1. Разбавление раствора – ослабляет действие всех мешающих влияний, кроме ионизационных, однако неэффективно при сильных химических влияниях.

2. Уравнивание концентрации основного компонента в градуировочных растворах и пробах. Применяют для учета влияния матричного эффекта в том случае, когда известен состав матрицы проб.

3. Оптимизация аппаратных условий. В первую очередь это относится к стехиометрии пламени, рабочей высоте наблюдения. Важным параметром является ток лампы, спектральная ширина щели монохроматора.

4. Введение освобождающих спектрохимических буферов, испаряющихся и защитных добавок и их смесей. Это основной метод устранения влияний в конденсированной фазе.

5. Использование высокотемпературного пламени ацетилен – закись азота. Метод относится к элементам, определяемым в воздушно-ацетиленовом пламени с относительно низкой чувствительностью и большими влияниями (Ca, Sr, Ba, Cr, Mo, Sn), а также к элементам, определяемым в низкотемпературном пламени с сильными мешающими эффектами (платиновые металлы, магний, мышьяк, селен). В некоторых случаях высокая

температура полностью устраняет влияния, однако чаще приходится использовать и другие рассмотренные средства.

6. Метод добавок.

7. Добавление органических растворителей. При рациональном включении этого метода в аналитическую процедуру можно сравнительно простыми средствами добиться значительного эффекта. Часто используют 20-50%-ный раствор ацетона, 8-50% раствор этанола, 2%-ный раствор глицерина и различные смеси.

8. Буферирование. Ионизационные буферы используют, как правило, при атомизации в пламени ацетилен – закись азота.

9. Химическое разделение.

В табл. 3.3 приведены примеры различных типов помех и способы их устранения. В табл. 3.4 указаны оптимальные условия определения элементов.

Таблица 3.3 – Некоторые помехи при пламенном атомно-абсорбционном определении химических элементов и способы их устранения

Элемент	Тип пламени	Помеха	Устранение
Ag	воздух-пропан и воздух-ацетилен	H_2SO_4 и H_3PO_4 снижают абсорбцию Ag вследствие изменения вязкости анализируемых растворов.	приводят в соответствие содержание кислот в пробах и градуировочных растворах.
Al	ацетилен-закись азота	ионизация	добавляют 2000 мг/л KNO_3 . Можно использовать La.
As	воздух-ацетилен	Al, Cr, Mn, Mo, Pb, Sn понижают абсорбцию на 8-10 %.	приводят в соответствие матрицы эталонов и растворов.
B	ацетилен-закись азота	влияние Na при очень высоком отношении Na : B	регулируют пламя до нейтральной стехиометрии (красный конус высотой 1 см) с последующей потерей чувствительности
Ba	ацетилен-закись азота	ионизация	добавляют 2000 мг/дм ³ KCl или NaCl в градуировочные растворы и в пробу
Ba	воздух-ацетилен	полоса CaOH в присутствии большого количества Ca.	используют пламя $C_2H_2 - N_2O$ или измеряют абсорбцию по ионной линии Ba 455,4 нм.
Ba	воздух-ацетилен	PO_4^{3-} , Si, Al понижают абсорбцию	добавляют 2000 мг/л La во все пробы и эталоны или используют пламя $C_2H_2 - N_2O$
Be	ацетилен-закись азота	Na и Si в концентрации 1000	добавляют 1,5 г/л фторида

		мг/л сильно снижают абсорбцию Be, Al снижает абсорбцию Be на 25 %. Азотная, серная, тетрафторборная и уксусная кислоты увеличивают абсорбцию Be.	
Ca	воздух-ацетилен	Na, K, Li, Mg увеличивают абсорбцию Ca на 5-10 %. Al, Be, Cr, Fe, Ti, Zr, V, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCl, HNO_3 , HF снижают абсорбцию Ca	добавляют Sr до концентрации 5000 мг/л или La (10000 мг/л).
Ca	ацетилен-закись азота	ионизация Ca (10-20 %)	добавляют более легко ионизируемый элемент, например, K^+ (2000-5000 мг/л). Пламя закись азота - ацетилен предпочтительно
Cd	воздух-ацетилен	минимальные	
Co	воздух-ацетилен	минимальные. Fe при концентрации 1% увеличивает абсорбцию Co на 25% при его содержании 10 мкг/мл.	
	воздух-пропан	многочисленные	
Cr	воздух-ацетилен	Co, Ni и особенно Fe понижают абсорбцию Cr	используют окислительное пламя воздух-ацетилен, предпочтительно закись азота-ацетилен. Можно добавить NH_4Cl . Вводят соединения Ca
	то же	PO_4^{3-} понижают абсорбцию хрома	Вводят соединения Ca
Cr	закись азота-ацетилен	второстепенные межэлементные влияния	
Cu	воздух-ацетилен	никаких существенных помех не наблю-	применяют окислительное воздушно-ацетиленовое пламя

		дается. Очень большой избыток некоторых элементов, например, Fe и Zn снижают абсорбцию Cu.	или закись азота-ацетилен.
Fe	воздух-ацетилен	Si понижает абсорбцию Fe. Лимонная кислота при концентрации 200 мг/л понижает абсорбцию Fe на 50%.	добавляют CaCl ₂ Добавляют H ₃ PO ₄ , выбирают оптимальную высоту горелки. Используют пламя закись азота-ацетилен.
K	воздух-ацетилен	ионизация	добавляют Na, Li или Cs
Li	воздух-ацетилен	ионизация. Щелочные металлы влияют на абсорбцию	добавляют избыток K.
Mg	воздух-пропан воздух-ацетилен закись азота-ацетилен то же	многочисленные и взаимозависимые Al, Ti, Zn, SiO ₃ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SeO ₃ ²⁻ понижают абсорбцию, Mg, Li – повышают. щелочные металлы увеличивают абсорбцию Mg на 15%. Ti понижает абсорбцию	работают с другими пламями вводят избыток буфера, например, Sr (1000-5000 мг/л) или La (10000 мг/л). добавляют Sr. добавляют La.
Mn	воздух-ацетилен воздух-ацетилен	помехи редки. Влияют Fe, Ni, Co, PO ₄ ³⁻ , ClO ₄ ⁻ Si понижает абсорбцию	работают в окислительном пламени воздух-ацетилен или в пламени закись азота-ацетилен добавляют Ca
Mo	воздух-ацетилен	Cu, Sr, SO ₄ ²⁻ и особенно Fe понижают абсорбцию Mo	добавляют NH ₄ Cl или AlCl ₃ , применяют пламя закись азота-ацетилен, в котором исчезает влияние Fe, а другие влияния

			исключают введением Al (1000 мг/дм ³)
Na	воздух-ацетилен воздух-пропан	ионизация сильные минеральные кислоты понижают абсорбцию Na.	добавляют KNO ₃ или KCl (2000 мг/л); применяют воздушно-пропановое пламя.
Ni	воздух-ацетилен	помехи незначительны; Fe, Co, Cr в растворах HCl и HClO ₄ понижают абсорбцию Ni (на 5%)	применяют окислительное пламя воздух-ацетилен или пламя закись азота-ацетилен.
Pb	воздух-ацетилен	помехи незначительны; влияет большое количество Fe (1% и более)	
Sb	воздух-ацетилен	помехи незначительные; минеральные кислоты снижают абсорбцию Sb.	градуировочные растворы готовят с учетом содержания ионов в исследуемых растворах.
Si	закись азота-ацетилен	HF, H ₃ BO ₃ и K в значительных количествах понижают абсорбцию	используют менее восстановительное пламя с красным конусом высотой 0,5 см.
Se	воздух-водород	Ba, Pb, Li, Na, Sr понижают абсорбцию Se на 25,55,12.6 и 15 %, соответственно.	применяют пламя воздух-ацетилен (влияние Na и Sr не устраняется) или пламя закись азота-ацетилен (в этом случае уменьшается чувствительность)
Sn	воздух-ацетилен	возможны	применяют пламя закись азота-ацетилен
Sr	воздух-ацетилен то же	Al, P, Si влияют на абсорбцию высокие концентрации многих анионов и катионов понижают абсорбцию Sr	добавляют Ca или La применяют пламя закись азота-ацетилен, а в пробы вводят ионизационный буфер.

	закись азота-ацетилен	ионизация Sr (до 84%)	вводят ионизационный буфер
Ti	закись азота-ацетилен	ионизация	вводят KNO ₃ или KCl до концентрации калия 2000 мг/л во всех растворах или применяют воздушно-ацетиленовое пламя
V	закись азота-ацетилен	Al, Ti, Fe и некоторые распространенные элементы усиливают абсорбцию V.	готовят градуировочные растворы с учетом содержания в пробах основных ионов
Zn	воздух-ацетилен	несущественны; Si слабо понижает абсорбцию Zn	

Таблица 3.4 – Условия определения элементов методом пламенной атомной абсорбции (условные обозначения: В – воздух, А – ацетилен, Д – динитроксид, окисл. – окислительное, восст. – восстановительное).

Элемент	Длина волны, нм	Ширина щели монохроматора, нм	Другие линии, нм	Тип пламени	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Предел линейности графика, мкг/мл	Энергия диссоциации монооксида, эВ	Энергия ионизации, эВ
Ag	328,1	0,5	338,3	В-А, окисл.	0,06	до 4	1,4	7,57
Al	309,3	0,5	308,2 394,4	Д-А, восст.	0,8	до 50	4,99	5,98
As	193,7	0,5	197,2 189,0	В-А, слегка восст.	0,8	до 50	4,9	9,81
Au	242,8	0,5	267,6 274,8	В-А, окисл.	0,2	до 2	9,22	
Ba	553,6	0,1-0,2	455,4	В-А, восст. Д-А	7,0 0,4		5,95	8,29
Be	234,9	0,5	-	Д-А, восст.	0,02	до 15	4,6	9,32
Bi	223,1	0,2	222,8 306,8 227,7	В-А, окисл.	0,4	до 20	3,65	7,29
Ca	422,7	0,5	239,9	В-А, Д-А, окисл.	0,06 0,03	до 4	5,0	6,11
Cd	228,8	0,5	326,1	В-А, окисл.	0,02	до 2	3,77	6,11

Ce	520,0	0,14	569,7	Д-А	30			6,91
Co	240,7	0,1-0,2	242,5 252,1 341,3	В-А, окисл.	0,08	до 5	3,80	7,86
Cr	357,9	0,2	360,5 425,4	В-А, окисл.	0,05	до 2	4,2	6,76
Cs	852,1	0,5	455,5	В-А, окисл.	0,5	до 15	3,00	3,87
Cu	324,8	0,15	327,4 217,9 222,6 249,2 244,2	В-А, окисл.	0,04	до 4	4,9	7,72
Fe	248,3	0,1	252,3;271,9 302,1;296,7 372,0;386,0 344,1;382,4	В-А	0,08	до 5	4,19	7,87
Ga	287,4	0,2	294,4 417,2 403,3	В-А, окисл.	2,3	до 100	2,5	6,0
Ge	265,2	1,0	259,3 271,0 275,4	Д-А, восст.	1,5	до 65	6,5	7,88
Hg	253,7	0,2	-	метод холодного пара	0,4 нг			10,43
In	303,9	0,5-1,0	325,6 410,5	В-А, окисл.	0,9 0,10		1,1	5,78

			271,0	Д-А, ОКИСЛ.				
K	766,5	1,0	769,9 404,4	В-А, ОКИСЛ.	0,04	до 2	2,9	4,34
La	550,1	0,1	418,7 357,4 392,7	Д-А, ВОССТ.	40	до 2500	7,0	5,61
Li	670,7	0,5	323,3	В-А, ОКИСЛ.	0,03	до 1,5	3,34	5,39
Mg	285,2	0,2	279,6 202,5	В-А	0,005	до 0,4	4,3	7,64
Mn	279,5	0,2	403,1 222,2 321,7	В-А	0,025	до 3	4,11	7,43
Mo	313,3	0,5	317,0 379,8 320,8	В-А, ВОССТ. Д-А, ВОССТ.	0,5 0,2	до 20	4,98	7,10
Na	589,0	0,5	330,2	В-А, ВОССТ.	0,02	до 0,8	2,6	5,14
Ni	232,0	0,1	234,6;341,5 346,2;352,5 339,1;247,7	В-А, ВОССТ.	0,1	до 5	4,1	7,61
Pb	217,0 283,3	0,2 0,5	261,4	В-А, ОКИСЛ.	0,12 0,2	до 15	4,1	7,42
Pd	247,6	0,15	244,8 276,3	В-А, ОКИСЛ.	0,5			8,33
Pt	265,9	0,2	306,5;217,5 299,8	В-А, ОКИСЛ.	2,5	до 30		9,0

Rb	780,0	0,5	794,8 420,2	В-А, ОКИСЛ.	0,5	до 10	2,6	4,18
Sb	217,6	0,2	231,2	В-А, ОКИСЛ.	1,1	до 50	3,2	8,64
Sn	224,6	0,2	286,3 270,6 303,4	В-А, ВОССТ.	2,5		5,1	7,34
Sr	460,7	0,5	407,8	В-А	0,12	до 2,0	4,85	5,69
Tl	276,8	0,5	377,6 238,0	В-А	0,2	до 100		6,11
Y	410,2	0,05	412,8;407,7 414,3	Д-А, ВОССТ.	3,0	до 50	7,0	6,51
Yb	398,8	0,05	346,4;246,5	Д-А	0,25	до 20		6,22
Zn	213,9	0,5	307,6	В-А	0,012	до 1,0	3,94	9,39

Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Нарисуйте блок-схему атомно-абсорбционного спектрометра и охарактеризуйте назначение каждого блока. Чем эта схема отличается от блок-схемы кварцевого спектрографа?

2. В каких единицах измеряют аналитический сигнал в атомно-абсорбционном методе? Укажите способы регистрации сигнала.

3. Перечислите основные способы определения концентрации, применяемые при количественных атомно-абсорбционных определениях.

4. Преимущества и ограничения метода добавок.

5. При электротермическом атомно-абсорбционном определении кадмия в шахтной воде (X) методом добавок были получены следующие данные:

C (мкг/л)	X	X+1	X+3	X+5
A	0,025	0,075	0,18	0,29

Вычислите концентрацию соединений кадмия в воде и сравните с ПДК.

6. Почему состав стандартов, используемых в атомно-абсорбционном анализе, должен быть максимально приближен к составу анализируемых проб?

7. При атомно-абсорбционном определении железа в растворе по методу ограничивающих растворов были приготовлены 2 градуировочных раствора с концентрацией Fe(III) 9 мкг/мл и 14 мкг/мл, для которых абсорбционность составила $A=0,14$ и $0,23$, соответственно. Определите концентрацию железа в исследуемом растворе, если измеренное значение абсорбционности железа для него составила $A=0,15$.

8. Зачем при атомно-абсорбционном анализе алюминиевых сплавов по ГОСТ в градуировочные растворы вводят фоновый раствор алюминия?

9. Перечислите основные процессы, ведущие к формированию аналитического сигнала в пламенной атомной абсорбции.

10. Объясните, почему железо уменьшает абсорбционность Cr(III) в пламени ацетилен-воздух, но мало влияет на сигнал Cr(VI). Как устранить мешающее влияние железа при определении хрома?

11. Железо в больших количествах мешает атомно-абсорбционному определению золота на длине волны линии золота 242,8 нм. Укажите возможные причины этого влияния и способы его устранения.

12. Сравните эффективность современных способов коррекции неселективного поглощения.

Раздел 4. Повышение точности электротермического атомно– абсорбционного метода

4.1. Особенности электротермического способа атомизации

Пламенные способы атомизации дают прекрасные результаты, они просты и широко распространены, позволяют быстро провести измерения. Однако пламенной атомизации присущи некоторые недостатки, ограничивающие её применение при определении фоновых концентраций элементов:

- эффективность пневматической системы распыления обычно не превышает 10%;

- степень атомизации в пламени зависит от его температуры, от взаимодействия между газами пламени, компонентами матрицы и аналитом – определяемым элементом, от химических влияний в пламени;

- зона пламени, в которой обычно имеет место абсорбция, очень незначительна по сравнению со всем пламенем. Следовательно, эффективность абсорбции зависит от той части атомов в основном состоянии, которая находится на пути светового луча в данный момент времени. Время пребывания атома в световом потоке чрезвычайно мало ($\sim 10^{-4}$ с) и зависит от скорости газов пламени;

- число атомов, участвующих в генерировании аналитического сигнала, очень мало по сравнению с общим количеством распыленного элемента;

- газы пламени также дают соответственные полосы поглощения и эмиссии, которые могут вызывать влияние и фоновые шумы.

Электротермическая атомизация, использующая атомизатор в виде графитовой трубчатой печи, нагреваемой электрическим током, значительно уменьшает физические и химические ограничения, связанные с процессом пламенной атомизации. В отличие от атомизации в пламени весь дозируемый в графитовый атомизатор объем раствора образца участвует в формировании аналитического сигнала и, следовательно, потери фактически исключаются. Атомный пар определяемого элемента удерживается в полости графитовой печи в течение достаточно длительного интервала времени (несколько секунд). Общий эффект от приведенных выше факторов состоит в значительном увеличении чувствительности при использовании электротермической атомизации.

Другим важным преимуществом электротермических атомизаторов является малый расход образца для анализа. Определение обычно может быть выполнено с использованием 5 мкл (0,005 мл) образца, максимум – 100 мкл (0,1 мл); пламенные методы обычно требуют 2-5 мл.

Наряду с этим следует отметить и недостатки электротермической атомизации:

- она не пригодна для определения тугоплавких элементов (вольфрам, тантал, цирконий);

– электротермическая атомизация является аналитической техникой одного измерения. Фиксированный объем образца анализируется однократно в отличие от пламенной атомизации, где образец распыляется продолжительное время и в течение периода распыления может быть выполнено несколько измерений. Это приводит к ухудшению воспроизводимости измерений при электротермической атомизации по сравнению с пламенным вариантом;

– при анализе в графитовой печи, в отличие от пламени, обязательно требуется коррекция фона;

– время анализа в несколько раз больше, чем в пламенной атомной абсорбции, увеличивается и стоимость элемент–определения;

– процесс разработки методик и использование метода электротермической атомной абсорбции требует более высокой квалификации оператора.

4.2. Формирование аналитического сигнала в электротермической атомной абсорбции

В электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии связь между аналитическим сигналом и массой определяемого элемента является многоступенчатой и включает по крайней мере 4 промежуточные ступени. В процессе термической атомизации проба переходит в газовую фазу со скоростью $S(\tau)$ ат·с⁻¹ и переносится в объеме атомизатора, формируя нестационарный поглощающий слой с числом атомов $N(t)$. Просвечивание образовавшегося облака атомов линейчатым излучением того же элемента дает на выходе меняющуюся абсорбционность $A(t)$, которая затем в системе регистрации спектрофотометра преобразуется в аналитический сигнал $U(t)$:

$$m \xrightarrow{\text{Атомизация}} S(t) \xrightarrow{\text{Перенос}} N(t) \xrightarrow{\text{Абсорбция}} A(t) \xrightarrow{\text{Регистрация}} U(t) \quad (4.1)$$

Независимо от конструкции атомизатора процессы испарения, выноса атомов из аналитической зоны, прохождения сигнала через регистрирующий тракт прибора представляют собой последовательность стадий, каждая из которых описывается системой дифференциальных уравнений. Тогда, независимо от типа атомизатора сигнал абсорбции A , пропорциональный концентрации атомов определяемого элемента в газовой фазе $N(t)$, описывается интегральной сверткой (4.2)

$$A(t) = \alpha N(t) = \alpha \int_0^t S(\tau) R(t - \tau) d\tau, \quad (4.2)$$

где α – коэффициент пропорциональности между $A(t)$ и $N(t)$;

$S(\tau)$ – функция поступления паров, выражающая количество атомов, выходящих с поверхности испарения в единицу времени. Ее также называют функцией источника или функцией испарения.

$R(t-\tau)$ – функция переноса, описывающая изменение числа атомов в аналитической зоне при мгновенном импульсе испарения.

При реализации соответствующих условий функций $S(\tau)$ и $R(t-\tau)$ могут быть исследованы независимо. Теорию переноса атомов в поглощающем слое, позволяющую установить связь между конструкцией атомизатора и характеристическими параметрами аналитического сигнала, можно считать в общих чертах сформулированной для атомизаторов как открытого, так и полужакрытого типов.

Было показано, что для электротермических атомизаторов с протоком Ar форма сигнала абсорбции определяется в основном функцией испарения $S(t)$, а для атомизаторов с диффузионным выносом пара, например, печь Массмана в режиме “газ-стоп” – функцией отклика атомизатора $R(t)$. При использовании ряда упрощающих допущений была получена зависимость, описывающая сигнал абсорбции от функции переноса $R(t)$:

$$A(t) = \frac{\alpha N_0}{S} R(t) = \frac{\alpha N_0}{S} \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{2k-1} \exp\left[-\left(\frac{(2k-1)\pi}{l}\right)^2 D^\Gamma t\right] \quad (4.3)$$

где N_0 – полное количество атомов в пробе;

α – коэффициент, связывающий измеряемую абсорбционность с концентрацией металла в поглощающем слое;

S – площадь поперечного сечения внутренней полости печи;

D^Γ – коэффициент диффузии атомов металла в атмосфере постороннего газа;

t – время; l – длина печи.

В свою очередь:

$$D^\Gamma = D_0^\Gamma \left(\frac{T}{T_0}\right)^m \frac{P_0}{P}, \quad (4.4)$$

где P, T – давление и температура постороннего газа;

m – показатель степени, величина которого для различных комбинаций металл - инертный газ составляет 1,5-2;

D_0^Γ – коэффициент диффузии при температуре T_0 и давлении инертного газа P_0 .

При очень больших интервалах времени t формула (4.3) трансформируется:

$$A(t) = \frac{\alpha N_0}{S} R_\alpha(t > 0.15\tau_\alpha) \quad (4.5)$$

$$\tau_\alpha = \frac{l^2}{\pi^2 D^\Gamma}, \quad (4.6)$$

где τ_α – время пребывания атомов в поглощающей зоне, обусловленное диффузией.

Таким образом, аналитический сигнал определяется величиной τ_α . Из выражения (4.5) следует, что $R(t) = 1^{\tau_\alpha}$ при $t < 0,15 \tau_\alpha$, при этом величина $A(t)$ оказывается постоянной. Таким образом, начало реального абсорбционного сигнала определяется только кинетикой испарения, причем если проба испаряется за время τ_s , меньше чем $0,15\tau_\alpha$, то $A_{\max} = (\alpha N_0)/S$, что подтверждает правильность принятой ранее амплитудной методики измерений для графитовой кюветы. Следует также учитывать, что вынос атомного пара из объема полукоткрытого атомизатора может происходить не только через концы печи, но и через дозировочное отверстие, а также за счет диффузии через графит. Среднее время пребывания атомов металла в графите:

$$\tau_b = b^2/\pi^2 D^T, \quad (4.7)$$

где b – толщина стенки печи;

D^T – коэффициент диффузии металла в твердом веществе.

$$D^T = D^T_0 \exp(-E_d/RT), \quad (4.8)$$

где E_d – энергия активации процесса диффузии определяемого металла в графите; T – температура.

Испарение и вынос паров анализируемых веществ происходят при переменной температуре печи и, следовательно, аналитической зоны. В этом случае время пребывания атомов в печи предложено оценивать как

$$\tau_c = d(t_0)/(dT/dt) t_0, \quad (4.9)$$

где $T(t_0)$ – температура, соответствующая моменту (t_0) поступления пара в аналитическую зону.

Для полукоткрытых атомизаторов с протоком Ar на величину τ может повлиять также изменение скорости газа при нагреве атомизатора. Для оценки этого фактора предложено использовать следующую формулу:

$$\tau_d = 300NV/FT, \quad (4.10)$$

где V – объем печи;

F – начальная скорость газа (холодного);

N – коэффициент, зависящий от способа введения газа в печь.

Для печей объемом в несколько cm^3 величина τ_d оценивается в $0,05-0,1$ с. Эффективное время пребывания атомов в аналитической зоне определяется суммарным воздействием перечисленных выше факторов. Его можно рассчитать:

$$\frac{1}{\tau_{эф}} = \sum_p \frac{1}{\tau_p}, \quad (4.11)$$

где τ_p соответствует каждому отдельно взятому процессу.

Функция $S(\tau)$ описывает испарение металла. При испарении или сублимации скорость поступления частиц в аналитическую зону пропорциональна удельному потоку (j) и поверхности испарения (σ), т.е. для $S(\tau)$ можно записать :

$$S(\tau) = j \cdot \sigma \quad (4.12)$$

В вакууме мольный поток j описывается формулой Герца-Кнудсена

$$j = \frac{\alpha P}{(2 \pi MRT)^{1/2}}, \quad (4.13)$$

где P – равновесное давление пара при температуре T ;

M – атомная масса паров;

R – газовая постоянная;

α – коэффициент испарения, для чистых металлов близкий к единице.

В условиях атомной абсорбции процесс лимитируется газовой диффузией в Ar . Над поверхностью испарения существует равновесный слой пара толщиной, приблизительно равной длине свободного пробега атомов. Из этого слоя происходит вынос атомов за счет концентрационной диффузии. С учетом этого, функция поступления атомов S зависит от

– площади испарения;

– равновесного давления пара металла P ;

– конструкции атомизатора (градиента давления паров между диффузионным слоем и областью на некотором расстоянии от поверхности);

– скорости диффузии.

Рассмотрим эти факторы более подробно. Если поверхность испарения представляет собой чистый металл, то величина P соответствует давлению его насыщенных паров (P^0) при данной температуре. В некотором приближении, выражая P^0 через изменение энтальпии ΔH^0_T при испарении, можно считать, что

$$\ln P^0 \approx -\Delta H^0_T/RT + \text{const.} \quad (4.14)$$

Зависимость $\ln P^0 = f(1/T)$ для большинства металлов в широком интервале температур представляет собой прямую линию. Что касается площади испарения и градиента концентрации атомов, то для изотермического полуоткрытого атомизатора при большой площади образца, сравнимой с площадью поверхности печи, концентрация пара в аналитической зоне приближается к равновесной. При значительном уменьшении поверхности равновесное давление пара устанавливается только в диффузионном слое над поверхностью испарения площадью σ . Тогда функция поступления паров

$$S = 2\sigma D^T_0 P/RTl, \quad (4.15)$$

где l – длина трубчатой печи; σ – площадь испарения.

В электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии поверхностью испарения является, как правило, сухой остаток раствора, распределенный по подложке. Естественно, что структура остатка и состояние поверхности испарения также влияют на функцию поступления паров. Раствор пробы высыхает в виде мелких кристаллов, распределенных на некоторой площади. Отсюда следует значимость таких факторов, как плотность раствора, коэффициент поверхностного натяжения исследуемого металла, смачиваемость, шероховатость поверхности. Большую значимость имеют диффузионные процессы при испарении. Раствор за счет капиллярных сил пропитывает некоторый поверхностный слой и распределяется в порах. При нагреве происходит вынос металла из пор в аналитическую зону, причем в

зависимости от пористости механизм выноса различен. Поверхностная диффузия происходит в слое толщиной, близкой к длине свободного пробега атома. Для пористого тела с размером пор < 5 нм этот механизм является определяющим. Но средний радиус пор графита, используемого для изготовления атомизаторов, составляет 2500-1400 нм. При таком радиусе пор основными механизмами, формирующими поток атомов, являются испарение и свободная диффузия. Энергия активации диффузионного процесса определяется тепловым эффектом взаимодействия $\Delta H_{f,T}$ металла с материалом подложки. Таким образом, независимо от того, рассматривается ли механизм смачивания или растекания, формирование микроструктуры поверхности испарения определяется взаимодействием металла с подложкой. Поскольку при нагреве пробы в атомизаторе одновременно могут изменяться удельный поток вещества за счет изменения температуры и площадь испарения за счет изменения структуры образца и убыли массы при испарении, в дальнейшем функцию поступления стали разделять на два сомножителя:

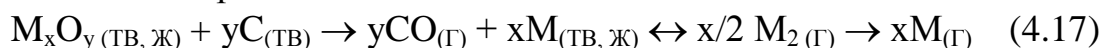
$$S(t,T) = k(T) \cdot N_{\sigma}(t), \quad (4.16)$$

где $k(T)$ – функция, описывающая только температурную зависимость, постоянная при определенной температуре для данного процесса;

$N_{\sigma}(t)$ – количество вещества на поверхности испарения в данный момент времени.

Решающую роль в процессе атомизации играют химические реакции на стадии атомизации. При этом следует учитывать не только реакции атомизации, ведущие к появлению свободных атомов. К различным реакциям приводит наличие O_2 в инертном газе, взаимодействие паров металла со стенкой графитовой печи, влияние продуктов пиролиза, взаимодействие элементов друг с другом и с компонентами матрицы и т.п. Вышеупомянутые факторы свидетельствуют о многообразии и сложности химических процессов. Возможные доминирующие схемы процессов при атомизации веществ не раз обсуждались в литературе, однозначной трактовки механизма атомизации многих элементов в литературе нет.

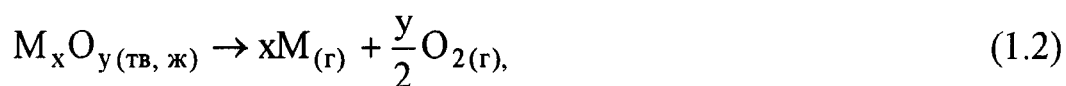
1. Проба термически разлагается до оксидов металлов, после чего происходит восстановление оксида углеродом на поверхности печи с последующим испарением металла, происходящим зачастую через стадию образования димера



Этот механизм отмечается при испарении достаточно больших количеств пробы (10^{-7} - 10^{-5} г).

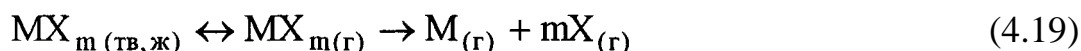
2. Механизм атомизации, происходящий посредством разложения оксидов по реакции

$$(4.18)$$



что обычно отмечается при небольших количествах дозируемой в печь пробы 10^{-8} - 10^{-10} г. Ряд авторов полагает, что процесс восстановления углеродом при прочих равных условиях протекает значительно быстрее, чем процесс термической диссоциации оксидов. Механизм углетермического восстановления оксида сводится к конденсации пара углерода в объеме частицы. По прошествии индукционного периода начинается реакция восстановления.

3. Механизм атомизации, характерный для систем, в которых присутствуют галогениды металлов:



4. В системах с высоким содержанием азота возможна атомизация посредством разложения цианидов по реакции



5.

Атомизация путем непосредственного испарения металлов



Можно выделить две основные химические модели, пригодные для количественного описания протекающих химических процессов:

- термодинамическое описание;
- кинетическое описание.

Авторы работ первого направления предположили, что температура появления импульса абсорбции соответствует температуре начала восстановления оксида металла углеродом, рассчитываемой для реакции

$MO_{(тв)} + C_{(тв)} = M_{(г)} + CO_{(г)}$ из условия $\Delta G^\circ = 0$, где G° – энергия Гиббса. При определенной температуре ΔG° становится отрицательной. Выше этой температуры реакция термодинамически осуществима. Можно рассчитать для этой температуры ΔG° реакции

$$\Delta G^\circ_{реакции} = \Delta G^\circ_f M_{(г)} + \Delta G^\circ_f CO_{(г)} - \Delta G^\circ_f MO_{(тв)} - \Delta G^\circ_f C_{(тв)} \quad (4.22)$$

Эта температура соответствует минимальной температуре, при которой наблюдается существенная популяция атомов в графитовой печи. Рассчитаны диапазоны температур, при которых ΔG° становится отрицательной, и температуры появления для 18 элементов. Делались попытки связать возможный механизм атомизации с соотношением энергий возгонки и диссоциации оксидов в газообразном состоянии. Если термодинамическая вероятность диссоциации газообразного оксида мала, т.е. теплота возгонки меньше теплоты диссоциации, то его переход из твердого состояния в газообразное совершается практически без диссоциации $MeO_{(тв)} \rightarrow MeO_{(газ)}$.

Суть кинетического метода исследования заключается в экспериментальном определении кажущейся константы скорости атомизации элемента (χ) в достаточно широком интервале температур, построении графика Аррениуса $\lg \chi = f(1/T)$ и определении из наклона этого графика энергии активации изучаемого процесса E_a . Найденная величина E_a сопоставляется с величинами тепловых эффектов ΔH°_T наиболее вероятных процессов, ведущих к переходу элемента в газообразное атомарное состояние. Наилучшее согласие экспериментальной величины E_a с одним из расчетных значений ΔH°_T , является критерием выбора того или иного механизма процесса атомизации.

Более надежным представляется метод анализа абсолютных скоростей процессов атомизации, т.к. при сопоставлении E_a с расчетными величинами ΔH°_T упускается из вида, что величину E_a надо сравнивать с суммарным тепловым эффектом результирующего процесса атомизации, а не с энергией отдельных его звеньев (энергией диссоциации газообразных оксидов или димеров металлов и т.п.). Предлагаемый метод сводится к сопоставлению экспериментальных значений энергии активации E_a и частотных факторов χ_0 для констант скоростей изучаемых процессов с расчетными величинами этих параметров для предполагаемых схем атомизации. Метод применен для уточнения механизма атомизации кислородсодержащих соединений 15 элементов. Установлено, что механизм процесса в значительной степени определяется соотношением температуры плавления оксида металла и температуры атомизации. К группе испаряющихся металлов отнесены Ag, Au, платиноиды, Co, Cu, Fe, Ni, Pb и Sn; к группе термически диссоциирующих карбидов – Mo, V, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Th; к группе термически диссоциирующих оксидов – Ca, Cd, Mg, Zn, Al, Cr, Be, Sr, Ba, Y, Sc, лантаноиды. Кинетические модели различной степени сложности описывают поступление и вынос атомов из печи системой линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Однако сложная функция поступления атомов в печь вряд ли может быть полностью описана константой скорости первого порядка. Тем более, что атомы исследуемого элемента на поверхности атомизатора энергетически неоднородны. Следует отметить, что в литературе практически не рассмотрены высокотемпературные процессы на стадиях предварительной термической обработки. В то же время на этих стадиях происходит формирование тех соединений, из которых впоследствии происходит образование свободных атомов.

4.3. Термодинамическое моделирование процессов атомизации в атомно-абсорбционной спектроскопии

При компьютерном моделировании возможных процессов образования свободных атомов при высокой температуре используют термодинамическое моделирование термохимических процессов, которое заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом. Под термодинамической системой понимают условно выделенные материальные области, взаимодействие которых с окружающей средой

сводится к обмену теплом и работой. Моделирование позволяет прогнозировать состав и свойства сложных гетерогенных, многоэлементных, мультифазных систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений. Это даёт возможность эффективно изучать термохимические процессы в существующих высокотемпературных установках. Систематизировать теоретическую и экспериментальную информацию, оптимизировать условия проведения необходимых процессов, прогнозировать результаты высокотемпературных взаимодействий, проводить более результативное обучение студентов и специалистов.

Расчет термодинамического равновесия произвольных систем (определение всех равновесных параметров, термодинамических свойств, химического и фазового состава) осуществляется путем минимизации изобарно-изотермического потенциала или максимизации энтропии системы S при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ q . Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики:

1. Из всех допустимых значений молей Mq индивидуальных веществ в термодинамической системе те из них, которые минимизируют термодинамический потенциал системы, соответствуют равновесным значениям;

2. Из всех допустимых значений энергии U_i , вносимой каждым независимым компонентом (атомом), те из них, которые максимизируют суммарный вклад энергии отдельных атомов в систему, соответствуют равновесным значениям.

Одной из наиболее эффективных программ, реализующих такие расчеты, является программный комплекс Астра-4. При создании алгоритма расчета приняты следующие допущения математической модели: рассматриваются закрытые и изолированные термодинамические системы, в которых границы непроницаемы для обмена веществом, теплом и работой с окружающей средой; анализируются системы в состоянии внешнего и внутреннего термодинамического равновесия (полного или локального); считается, что исследуемая система является гетерогенной, состоящей из нескольких однородных частей (фаз), отделённых видимыми границами; присутствие газовой фазы в системе обязательно; все газообразные индивидуальные вещества (атомы, молекулы, атомарные и молекулярные ионы, электронный газ) входят в состав одной газовой фазы; газовая фаза описывается уравнением состояния идеального газа; поверхностные эффекты на границе раздела фаз не учитываются, растворимость газов в конденсированных (жидких и твердых) фазах отсутствует; конденсированные вещества могут отсутствовать; конденсированные вещества образуют однокомпонентные несмешивающиеся фазы либо включаются в состав идеальных конденсированных растворов; индивидуальные вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но входящие в различные фазы, считаются разными компонентами; вещества с

одинаковой химической формулой, находящиеся в различных полиморфных модификациях, кристаллическом или жидком состоянии, рассматриваются как один компонент, у которого изменение свойств происходит скачкообразно при температурах превращений; объем конденсированных компонентов пренебрежимо мал.

Равновесие подобных систем в соответствии со вторым законом термодинамики характеризуется максимумом энтропии относительно термодинамических степеней свободы, к числу которых относятся концентрации компонентов равновесной смеси (M_i , моль/кг), температура T и давление P . Удельный объем V , как и внутренняя энергия U , при этом остаются независимыми переменными, т.к. условия равновесия системы относительно окружающей среды могут быть выражены с помощью равенств:

$$dV = 0 \text{ и } dU = 0 \text{ или } V = \text{const и } U = \text{const},$$

$$S = \sum_{i=1}^k [S_i^o - R_o \ln(R_o T M_i / V)] M_i + \sum_{r=1}^R S_r^o M_r +$$

$$+ \sum_N \left\{ \sum_{m=1}^{Nm} [S_m^o - R_o \ln(M_m / M_{Nm})] M_m \right\} \rightarrow S_{\max}, \quad (4.23)$$

где M_i, M_r, M_m, S_m^o – число молей и стандартная энтропия (при температуре T и давлении 0,1 МПа) в газовой (i), конденсированной (r) фазах и в растворе (m) соответственно;

k, R, N – количество газообразных, конденсированных компонентов и растворов в термодинамической системе соответственно;

M_{Nm} – количество молей вещества в m -м конденсированном растворе; R_o – универсальная газовая постоянная

U и V также связаны с концентрацией компонентов термодинамической системы, с P и T при помощи соотношений:

$$U - \sum_{i=1}^k U_i M_i - \sum_{r=1}^R U_r M_r - \sum_N \sum_{m=1}^{Nm} U_{Nm} M_{Nm} = 0 \quad (4.24)$$

$$\text{и } V - (R_o T / P) \sum_{i=1}^k M_i = 0, \quad (4.25)$$

где U_i, U_r, U_{Nm} – полная внутренняя энергия индивидуальных веществ, отнесенная к 1 молю и включающая в себя энтальпию образования

$$U = \int_{T_o}^T C_{v\varepsilon} dT + \Delta H_r^o(T_o), \quad (4.26)$$

где $\varepsilon = i, r, m$.

Эти уравнения могут рассматриваться как ограничения или связи, накладываемые на область допустимых значений переменных при установлении химического и фазового равновесия при достижении максимума энтропии S_{\max} системы. Дополнительно накладываются следующие связи (уравнения), ограничивающие условия существования системы: постоянство массы химических элементов и закон сохранения

заряда (электронейтральности) всей системы. Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом перечисленных связей путем использования функции Лагранжа. Для вычислений используется метод Ньютона (метод последовательных приближений), который обеспечивает высокую скорость сходимости результатов на конечных стадиях итерационного процесса.

Программный комплекс Астра-4 предусматривает следующие возможности:

– задание условий равновесия термодинамической системы с окружающей средой любой парой значений термодинамических параметров из числа следующих шести величин: P (давление), V (удельный объем), T (температура), S (энтропия), I (энтальпия), U (внутренняя энергия);

– проведение расчета термодинамической системы произвольного элементного состава;

– включение в число ожидаемых компонентов равновесного состава любых индивидуальных веществ за счет изменения только исходных данных;

– определение равновесного фазового состава системы без предварительного указания термодинамически допустимых состояний.

Таким образом, для определения конкретных параметров состояния системы необходимо задать две её характеристики (например: P и T , V и T , I и P и т.д.), массовые содержания химических элементов в рабочем теле, список потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ с их термодинамическими функциями – энтропией и энтальпией.

В программном комплексе Астра-4 предусмотрена также возможность учета некоторых неидеальностей: исключение из числа компонентов равновесия любых индивидуальных веществ; возможность назначать (фиксировать) концентрации одного или нескольких веществ с последующим расчетом равновесия по оставшейся части системы; рассмотрение неидеальных конденсированных растворов путем задания избыточной энергии Гиббса; учет собственного объема, занимаемого конденсированными веществами.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ. База данных является составной частью программного комплекса. Основу информации в базе данных составляют термодинамические, теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ, систематизированные в Институте высоких температур РАН, национальном бюро стандартов США, опубликованные в ряде справочников, а также рассчитанные в Московском государственном техническом университете по молекулярным, калориметрическим и спектроскопическим данным. База данных сделана открытой для пользователей и допускает расширение и корректировку информации.

Термодинамическое моделирование в приложении к задачам изучения термохимических процессов в источниках атомизации – пламёнах, позволяет определять адиабатическую температуру горения и равновесный состав пламён, устанавливать эффективность атомизации и ионизации элементов, степень их связывания в различные молекулярные соединения, переходить к зависимостям аналитического сигнала от стехиометрии пламён, устанавливать относительные пределы обнаружения элементов и др. При моделировании пламёна рассматриваются как квазиравновесные термодинамические системы со стационарным расходом горючего газа, окислителя и анализируемого раствора, что позволяет задавать исходный состав термодинамической системы численно равным массовой (г/мин) скорости расхода компонентов. Основные допущения: отсутствие поступления кислорода из окружающего воздуха; давление $P=0,101$ МПа (или заданное); равномерное распределение равновесных компонентов по пламени.

Например, с целью оптимизации процессов атомизации соединений кадмия в пламени ацетилен–воздух было проведено термодинамическое моделирование высокотемпературных процессов превращения кадмия. В исходный файл были включены следующие данные: расход воздуха – 1270 л/час и химический состав воздуха; расход анализируемого раствора – 1,7 мл/мин; химический состав введенной пробы – $Cd(NO_3)_2$; расход ацетилена. В результате расчета получены данные температуры ацетилен-воздушного пламени и содержание различных компонентов аналита в молях, приведенное к 1 кг аналитической зоны, под которой понимается пламя, имеющее одинаковый химический состав, температуру и свойства. Полученные данные представлены в табл. 4.1.

Видно, что степень атомизации кадмия в наших условиях приближается к 100%. Об этом свидетельствует содержание различных форм кадмия в зоне атомизации. Преобладающим компонентом являются свободные атомы кадмия. Содержание других частиц – димера Cd_2 , оксида CdO , гидрида CdH^+ , гидроксидов – на 3-5 порядков меньше. Степень атомизации незначительно изменяется при увеличении расхода ацетилена от 115 до 530 л/час, что свидетельствует о том, что для соединений кадмия в очень широком интервале температур наблюдаются оптимальные условия переведения пробы в атомарное состояние.

Таблица 4.1 – Результаты термодинамического моделирования процесса атомизации соединений кадмия в пламени ацетилен – воздух

Расход ацетилена, л/час	115	220	350	440	530
Расчетная температура пламени, К	2398	2184	1959	2004	2058

Содержание компонентов, моль/кг

Cd	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
Cd ₂	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
CdO	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
CdH ⁺	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$8,2 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
CdOH ⁺	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$
Cd(OH) ₂	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$

Исходя из этих результатов можно предположить, что способы повышения чувствительности, описанные в разделе 3.2, будут незначительно влиять на степень атомизации соединений кадмия и на чувствительность его определения в пламени ацетилен-воздух. Это предположение подтверждают данные термодинамического моделирования процессов атомизации соединений кадмия в 50%-ных водно-органических растворах при расходе ацетилена 530 л/час (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Моделирование процессов атомизации соединений кадмия в присутствии органических растворителей

Компоненты аналитической зоны	Содержание компонентов, моль/кг		
	H ₂ O	ацетон : вода=1:1	этанол : вода=1:1
Cd	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
Cd ₂	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
CdO	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CdOH ⁺	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$
CdH ⁺	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
Cd(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$7,4 \cdot 10^{-13}$

Из данных табл. 4.2 видно, что введение органического растворителя, способствующее получению мелкодисперсного аэрозоля и его эффективному испарению, мало влияет на долю свободных атомов кадмия в пламени. При этом в водно-органических растворах уменьшается, по сравнению с водными, доля кислородосодержащих соединений кадмия CdO, CdOH⁺ и Cd(OH)₂, что, учитывая механизм атомизации, должно привести к увеличению аналитического сигнала. Следует отметить, что присутствие этанола и ацетона незначительно изменяет содержание кадмия в свободном атомарном состоянии.

Термодинамическое моделирование позволяет проследить особенности поведения в пламени соединений определяемого элемента в различных степенях окисления. Так, термодинамический расчет содержания свободных атомов хрома в аналитической зоне пламени позволяет проследить влияние окислительно-восстановительных характеристик пламени на степень атомизации соединений хрома(III) и хрома(VI). В табл. 4.3 приведены результаты моделирования.

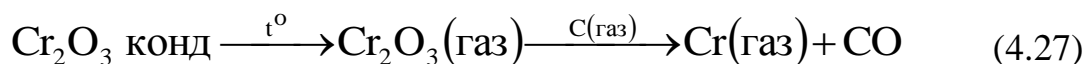
Видно, что наблюдается зависимость температуры пламени и количества свободных атомов хрома, а, следовательно, и степени атомизации

соединений Cr(III) и Cr(VI), от расхода горючего газа C₂H₂. Наблюдается максимум концентрации свободных атомов при 220 л/ч независимо от степени окисления хрома в распыляемом растворе.

Таблица 4.3 – Содержание свободных атомов хрома (X) в аналитической зоне пламени ацетилен – воздух в моль/кг расход воздуха – 600 л/ч

Расход ацетилена, л/ч	180	220	270	300
Температура пламени, К	2229	2116	1992	1941
X при введении в пламя растворов Cr(VI)	0,0184	0,0711	0,0401	0,0225
X при введении в пламя растворов Cr(III)	0,0089	0,0157	0,0131	0,0112

Как показало моделирование, с увеличением расхода C₂H₂ температура пламени снижается, однако доля свободного углерода растет. Следовательно, увеличиваются восстановительные свойства пламени. Баланс этих двух процессов и определяет степень атомизации. Моделирование показало также наличие в пламени значительного количества термостойкого трудно диссоциирующего оксида Cr₂O₃ в виде конденсированной фазы, в то время как значительных количеств карбидов хрома расчет не показал. Следовательно, рост аналитического сигнала с увеличением расхода C₂H₂ можно связать со следующим механизмом атомизации соединений хрома:



Последующее уменьшение аналитического сигнала при увеличении расхода обусловлено, по-видимому, уменьшением сублимации Cr₂O₃ в конденсированной фазе на первой стадии атомизации.

Моделирование позволяет предсказать влияние вводимых добавок на величину аналитического сигнала без предварительного экспериментального исследования. Так, моделирование показало, что при атомизации как соединений хрома(III) так и хрома(VI) серная кислота оказывает депрессирующее влияние на содержание свободных атомов хрома в аналитической зоне, т.е. на степень атомизации (табл. 4.4).

Влиянию серной кислоты более подвержен процесс атомизации соединений хрома(III). Депрессирующее влияние H₂SO₄ проявляется значительнее при повышенном расходе ацетилена в восстановительном пламени. Как показывает расчет, оно связано с появлением новой термостойкой конденсированной фазы CrS, доля которой, очевидно, будет расти с увеличением добавки H₂SO₄. Однако, несмотря на появление новой конденсированной фазы, механизм атомизации не меняется, что подтверждает неизменность положения максимума на зависимости аналитического сигнала от расхода ацетилена.

Таблица 4.4 – Влияние H_2SO_4 на атомизацию соединений Cr(III), Cr(VI) в пламени ацетилен-воздух

расход воздуха – 600 л/ч

Расход ацетилена, л/ч		180	220	270	300
Содержание атомов хрома (моль/кг) при введении в пламя растворов Cr(VI)	без H_2SO_4	0,0185	0,0710	0,0401	0,0227
	в присутствии 0,1 М раствора H_2SO_4	0,0188	0,0300	0,0129	0,0126
Содержание атомов хрома (моль/кг) при введении в пламя растворов Cr(III)	без H_2SO_4	0,0089	0,0157	0,0131	0,0112
	в присутствии 0,1 М раствора H_2SO_4	0,0091	0,0142	0,0042	0,0032

Моделирование позволило выявить причину депрессирующего влияния – как показал расчет, оно обусловлено появлением новой термостойкой конденсированной фазы CrS. Однако механизм атомизации не меняется.

Проведенные экспериментальные исследования абсорбции хрома в присутствии H_2SO_4 и Na_2SO_4 подтверждают результаты расчетов. Для соединений Cr(III) и Cr(VI) 0,04 М раствор H_2SO_4 снижает величину аналитического сигнала в 1,5-2 раза. Депрессирующее влияние Na_2SO_4 имеет аналогичную зависимость, хотя и выражено несколько слабее.

Термохимические процессы, происходящие с конденсированной пробой на поверхности электротермического атомизатора, в первую очередь определяют температуру стадии пиролиза изучаемого элемента и форму его основных потерь на данной стадии. При термодинамическом моделировании подобной системы можно применять модель тонкого граничного слоя Ленгмюра, в котором за короткий промежуток времени устанавливается равновесие. При проведении моделирования используют следующий алгоритм.

1. Разбивают граничный слой на зоны, контактирующие и не контактирующие с поверхностью атомизатора, что моделирует присутствие достаточно толстого слоя аналита на поверхности электротермического атомизатора. Состав поверхностного слоя: состав пробы (матрица и изучаемые примеси или просто аналит в оксидной форме), приведенные к условному молю, и моль инертного газа аргона. Состав слоя, контактирующего с поверхностью атомизатора: состав пробы (в оксидной форме), приведенный к условному молю плюс моль инертного газа плюс 10 молей элемента (вещества) материала атомизатора.

2. Выполняют расчет в соответствии с последовательностью термических преобразований вещества конденсированной пробы: если выясняется, что при каких-то температурах меняется форма существования аналита на поверхности атомизатора (например, оксид элемента преобразуется в карбид или металл), то

для расчета равновесного состава системы при более высокой температуре необходимо задавать исходный состав системы с учетом возможных термических преобразований.

3. По результатам расчетов строят графические зависимости $\lg [m_{\text{газ}}(\Sigma \text{Me})/\Sigma \text{Me}]$ от температуры, где $m_{\text{газ}}(\Sigma \text{Me})$ – содержание изучаемого элемента в газовой фазе. Выбранную по этим графикам наименьшую температуру термодинамической системы, при которой уровень содержания элемента Me в газовой фазе достигает $(0,01-0,0001)\Sigma \text{Me}$, можно принимать за прогнозируемую температуру стадии пиролиза, т.к. это соответствует минимально обнаруживаемому уровню снижения сигнала поглощения. Выясняют, из какого слоя пробы и в какой основной форме идут потери определяемого элемента на стадии пиролиза.

4. Подбором химического модификатора, изменением материала поверхности атомизатора или атмосферы устанавливают с помощью термодинамического моделирования условия пиролиза, сдвигающие температуру стадии до необходимого значения.

Так, в табл. 4.5 приведены данные, иллюстрирующие влияние химических металлокомплексных модификаторов – комплексонов Fe(III), Bi(III), Ni(II) – на химический состав конденсированной фазы пробы при электротермическом атомно-абсорбционном определении свинца(II), кадмия(II), а также, бериллия(I) в обычном температурном диапазоне стадии пиролиза при pH=3.

Таблица 4.5 – Термодинамическое моделирование процессов пиролиза соединений Pb(II), Cd(II), Be(I)

Элемент	Химический модификатор	Температура начала пиролиза, °С	Состав конденсированной фазы в начале пиролиза	Температура конца пиролиза, °С	Состав конденсированной фазы в конце пиролиза
Pb	–	300	PbO, KNO ₃ , KOH, K ₂ CO ₃	1000	PbO, KNO ₃ , KOH, K ₂ CO ₃
	FeЭДТА ⁻	300	FeOOH, PbO ₂ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	1000	PbO, NaFeO ₂ , K ₂ CO ₃
	BiЭДТА ⁻	300	Bi, Pb, Na ₂ CO ₃	1000	Bi, Pb, Na ₂ CO ₃
	NiЭДТА ²⁻	300	Ni(OH) ₂ , PbO ₂ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , KNO ₃	1000	Ni, PbO, Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃
Cd	–	300	CdO, KNO ₃ , KOH, K ₂ CO ₃	1000	KNO ₃ , KOH, K ₂ CO ₃
	FeЭДТА ⁻	300	FeOOH,	800	Fe ₂ O ₃ ,

			Cd(OH) ₂ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , KNO ₃		CdO, NaFeO ₂ , KOH, K ₂ CO ₃ , KNO ₃
	BiЭДТА ⁻	300	Bi, Na ₂ CO ₃ , Cd(OH) ₂	800	Bi, Cd
	NiЭДТА ²⁻	300	Ni(OH) ₂ , Cd(OH) ₂ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , KNO ₃ .	800	NiO, CdO, Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , KNO ₃
Be		300	Be, BeSO ₄ ,	1000	BeO
	FeЭДТА ⁻	300	FeS ₂ , BeO, Na ₂ SO ₄	1000	FeS, BeO, Na ₂ S
	BiЭДТА ⁻	300	Bi ₂ O ₃ , Be(OH) ₂ , BeSO ₄ , Na ₂ SO ₄	1000	BeO, Bi ₂ O ₃ , Na ₂ SO ₄
	NiЭДТА ²⁻	300	NiO, Be(OH) ₂ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , K ₂ SO ₄	1000	Ni, BeO, NaOH, KOH, K ₂ SO ₄

При формировании массива исходных данных учитывали, что свинец и кадмий вводили в раствор пробы в виде нитрата, а бериллий – в виде сульфата. Использовали динатриевую соль ЭДТА. Необходимое pH создавали, подщелачивая пробу раствором KOH или подкисляя раствором HNO₃.

Из данных табл. 4.5 следует, что модификатор в ряде случаев изменяет характер предатомизационного соединения, т.е. изменяет физико-химические процессы, ведущие к образованию свободных атомов определяемого элемента. Так, BiЭДТА⁻ переводит по завершении пиролиза свинец и кадмий в металлическое состояние, а не в оксид. Присутствие модификатора ведет к образованию на стадии пиролиза, наряду с простыми предатомизационными соединениями аналита, продуктов высокотемпературного разложения модификатора – оксидов Bi₂O₃, NiO, Fe₂O₃, металлов – Bi, Ni, более сложных соединений – например, ферритов NaFeO₂ и др. Основное действие химических модификаторов – термическая стабилизация аналита и разделение аналита и матрицы – может быть хорошо объяснено образованием смешанных оксидов, интерметаллидов и других соединений, например, ферритов, на предварительной стадии атомизации. Сопоставление экспериментальных данных с данными табл. 4.5 свидетельствует, что увеличение максимально допустимой температуры пиролиза и прирост сигнала наблюдается только в том случае, когда предатомизационные соединения модификатора и аналита представляют собой родственные соединения, т.е. металл-металл, оксид-оксид, а иногда и сульфид-оксид (в случае Be-Fe ЭДТА⁻), но не металл-оксид. Можно

предположить, что это объясняется физическими факторами (степень дисперсности, смачиваемость вещества расплавами и т.д.), обуславливающими взаимодействие предатомизационных соединений аналита и модификатора. В тех случаях, когда физические факторы способствуют их высокотемпературному взаимодействию, наблюдается выраженный аналитический эффект. В этом случае модификатор эффективен.

Таким образом, термодинамическое моделирование высокотемпературных процессов пиролиза, атомизации и др. в пламени и электротермических атомизаторах позволяет прогнозировать поведение соединений определяемых элементов, выбирать оптимальные условия определения, способствует поиску более эффективных химических модификаторов.

4.4. Влияния в атомно-абсорбционной спектрометрии с графитовой печью

Физические влияния в графитовой печи. Влияние физических свойств растворов на правильность результатов в атомно-абсорбционной спектрофотометрии с графитовой печью менее существенно, чем в пламенном анализе. Однако, вязкость растворов может влиять на процесс его дозирования в графитовую трубку: растворы с большей вязкостью (например, с высокой концентрацией кислоты) могут оставаться в наконечнике дозатора, не достигая печи. Наоборот, растворы с малой вязкостью могут вытекать из наконечника, не достигая печи. Эти проблемы решаются разбавлением растворов с высокой вязкостью и правильной техникой инъекции раствора в графитовую печь. Поверхностное натяжение и вязкость раствора могут сказываться на воспроизводимости его распределения внутри графитовой трубки, влиять на степень разбрызгивания образца на стадии сушки.

Испарение аналита из различных положений на продольной оси графитовой трубки может влиять на измеряющий сигнал в результате двух факторов. Во-первых, время пребывания атомов в графитовой печи сильно зависит от того, как далеко от центра трубки происходит процесс испарения, атомы, испаряющиеся ближе к концам трубки, в процессе их удаления из трубки должны будут «пройти» меньшее расстояние до её концов, чем те, которые испаряются в центре трубки. Этот эффект будет замечен при остановке инертного газа на стадии атомизации, т.к. при этом будет отсутствовать конвекционный поток, приводящий к выносу атомов из трубки через её центральное отверстие. Во-вторых, в зависимости от конструкции атомизатора в графитовых трубках в большей или меньшей степени имеет место градиент температур. Обычно центральная часть трубчатого атомизатора приблизительно изотермична в течение шагов подъема и поддержания температуры атомизации. Поэтому небольшое растекание образца, заключенного в центральную часть трубки, не оказывает существенного влияния на воспроизводимость результатов.

Соответствие физических свойств образца и градуировочного раствора является важным условием в электротермической атомной абсорбции. Состав

градуировочных растворов должен насколько возможно соответствовать составу образца, чтобы уменьшить разницу в таких свойствах, как поверхностное натяжение и вязкость.

Для многих элементов нет значительной разницы в отклике между градуировочными растворами, приготовленными на дистиллированной воде и на водных растворах, содержащих несколько процентов минеральных кислот. Различия в сигнале становятся заметными с увеличением концентрации кислоты. При более высоких концентрациях кислоты можно контролировать сигнал подходящим выбором условий сушки. Они должны быть выбраны таким образом, чтобы получить сравнимое поведение десольватации для градуировочных растворов и образцов. Для введения образца желательно пользоваться автоматическим дозатором (автосамплером), т.к. при этом достигается лучшая воспроизводимость положения образца в трубке. Если графитовый атомизатор укомплектован автодозатором, то приготовление градуировочных растворов и анализ образцов могут быть выполнены автоматически. Для этого автодозатор программируют на смешивание различных объемов градуировочных растворов и растворов образца с холостым раствором для получения одинаковых общих объемов раствора, насколько это возможно.

Химические влияния. Химические влияния требуют, как правило, большего внимания для обеспечения точности результата анализа. Они имеют место, когда компоненты матрицы оказывают влияние на эффективность атомизации аналита.

Химические влияния можно условно классифицировать следующим образом.

1. Образование аналитом летучих соединений, приводящее к его потере при сравнительно низких температурах (возможно, на стадиях сушки или озоления) до стадии атомизации. Например, многие металлы образуют стабильные ковалентные хлориды, и в присутствии большого избытка хлорид-иона металл может улетучиваться в виде хлорида еще до того, как произойдет атомизация. Это характерно, например, для таких элементов, как свинец, олово и цинк. Испарение аналита в виде хлорида может привести к большим его потерям.

Наиболее подходящим способом устранения этого эффекта является добавление определенных химических веществ – модификаторов. Учитывая значимость вопроса химического модифицирования высокотемпературных процессов атомизации в настоящий момент, ему будет посвящен отдельный раздел.

2. Образование одного или нескольких относительно устойчивых соединений аналита с элементами матрицы. Это может приводить как к снижению эффективности атомизации, так и к появлению нескольких пиков атомизации, поскольку температура их появления зависит от природы промежуточных химических форм аналита.

Некоторые элементы при взаимодействии с графитом трубки образуют стабильные карбиды, которые трудно разложить даже при высоких

температурах атомизации. Образование карбидов приводит к снижению чувствительности определения, к появлению значительного сигнала памяти, т.е. сигнала, получаемого при последующей атомизации без добавления образца. Карбидообразующие металлы, которые еще можно анализировать в графитовой печи, это Ва, V, Мо, Ti. Однако образующие устойчивые карбиды металлы Та, W, Zr не могут успешно анализироваться в графитовых печах. Химические влияния могут быть до некоторой степени снижены путем тщательного выбора параметров стадии пиролиза, чтобы уменьшить количество матрицы, остающейся к началу атомизации. Эти влияния часто уменьшаются при использовании повышенной температуры атомизации, а поскольку атомизация с платформы позволяет значительно увеличить температуру этой стадии для многих элементов, то использование пиролитической платформы может принести большую пользу в практических анализах.

Наиболее распространенным эффективным способом устранения химических влияний является химическая модификация образца, т.е. добавление вещества или смеси веществ, которые оказывают влияние на летучесть компонентов пробы (матрицы или аналита).

Спектральные влияния. Спектральные влияния в электротермическом атомизаторе имеют ту же природу, что и в пламенном. Свет поглощают не только атомы определяемого элемента (селективное поглощение), но и молекулы или атомы не анализируемого элемента (неселективное фоновое или неатомное поглощение). Результирующее поглощение зависит также от теплового излучения нагретой печи.

Спектральные влияния, вызванные другим элементом, имеют место, когда спектральные линии мешающего и анализируемого элементов перекрываются. К счастью, этот тип влияний достаточно редок при работе с графитовой печью из-за узости используемых спектральных линий. Кроме того, разработка подходящих температурных программ и использование ламп высокой спектральной чистоты в качестве источника света может минимизировать возможность проявления влияний этого типа.

Фоновое (неселективное) поглощение обычно вызвано или молекулярным поглощением солей, которые, испарившись, попадают на оптический путь, или рассеянием света на отдельных частицах вещества при испарении матричных компонентов на стадии атомизации. Рассеяние света обычно играет небольшую роль, в то время как широкополосное поглощение молекулярными частицами более существенно. Полосы молекулярного поглощения могут простираться на несколько сотен нанометров, увеличивая тем самым вероятность спектральных влияний. Именно такой тип спектральных влияний наиболее распространен при анализах с графитовой печью. Использование химических модификаторов, селективного испарения и корректоров фона – это все попытки исключить нежелательное нерезонансное поглощение. Величина нерезонансного (фонового) поглощения может сильно изменяться в зависимости от типа образца. Поэтому эффективность фоновой коррекции прибора может зависеть

как от использованной длины волны определяемого элемента, так и от природы и величины влияний.

При анализе в графитовой печи неселективное поглощение может быть значительным на длинах волн до 340 нм, и фоновый сигнал может превосходить 1,0 поглощения. Существует три способа борьбы с этим явлением:

- коррекция фона;
- подходящее программирование температуры;
- химическая модификация.

Как уже отмечалось ранее, коррекцию фона следует применять всегда при анализе в графитовой печи. Во-первых, чтобы получить достоверный аналитический результат. Во-вторых, чтобы установить, действительно ли имеет место фоновое поглощение, и измерить фоновый сигнал, если это необходимо. В-третьих, чтобы проверить эффективность других мер.

Серьезную проблему при анализе сложных матриц составляет наличие структурированного фона, т.е. ряда узких молекулярных полос около линии аналита. Так, при определении следов As, Se, P в матрице FeCl₃ наблюдается структурированный фон. Наиболее радикально проблема учета такого фона решается с помощью зеемановской коррекции. Дейтериевый корректор в этих случаях может давать неправильный результат. Преимуществом зеемановской коррекции фона является также возможность учета неселективных помех во всем диапазоне длин волн спектрометра, в то время как действие дейтериевого корректора распространяется лишь на ультрафиолетовую область (до 400 нм).

Добавка на стадии пиролиза к инертному газу другого (дополнительного) газа, например, кислорода для органических матриц или водорода для галогенидных матриц, может способствовать значительному снижению неселективного поглощения и химических влияний в газовой фазе. В первом случае кислород способствует более быстрому и эффективному удалению органической составляющей пробы, во втором – удалению галогенид-иона и устранению его влияния на аналит.

Значительно снизить величину неселективного поглощения может выбор температурно-временной программы нагрева атомизатора. Цель программирования температуры при наличии фонового поглощения состоит в том, чтобы:

- удалить вещество матрицы, вызывающее фоновое поглощение, до стадии атомизации без потери аналита;
- создать между сигналом фона и сигналом аналита такой временной промежуток, чтобы эти два сигнала наблюдались и измерялись по отдельности.

Если это практически неосуществимо, необходимо использовать химические модификаторы. Неизотермичность атомизатора создает условия для образования молекул и увеличивает неселективное поглощение. Поэтому одним из способов борьбы с неселективными помехами является атомизация при изотермических условиях.

Атомизация с платформы при максимальной скорости повышения температуры на стадии атомизации ($\geq 2000^\circ\text{C}/\text{с}$) способствует снижению

неселективного поглощения, однако при этом появляется другая трудность – необходимость компенсации неселективных помех при резком (быстром) выходе аналитического сигнала, что требует наличия в спектрометре системы быстрой обработки сигнала (быстродействующего корректора).

Остановимся на эффекте засвечивания от печи. В нормальных условиях свет, испускаемый стенками трубки печи и достигающий детектора, не будет вызывать никаких проблем, т.к. является стационарным по природе. Он увеличивает постоянную составляющую сигнала и легко может быть скорректирован электроникой прибора. Однако, может случиться, что излучение от печи, достигающее фотоумножителя, настолько интенсивно, что постоянно действующий сигнал (постоянная составляющая сигнала) эффективно «затопляет» цепь усилителя детектора и постоянное напряжение смещения не может быть приложено для получения правильной коррекции. В этом случае может наблюдаться смещение нулевой линии, соответствующее ошибке в коррекции. Фототок, возникающий в фотоумножителе, соответствует приблизительно длине волны 500 нм при температуре печи 2700°C. Поэтому вероятность вклада в абсорбцию излучения от печи наиболее велика для элементов, основные абсорбционные линии которых лежат в районе 500 нм и которые требуют высокой температуры атомизации. Это такие элементы, как РЗЭ (Dy, Er, Eu, Tb), а также Ba и Ca.

Атомизатор всегда должен быть установлен таким образом, чтобы минимальное количество излучения от печи достигало фотоумножителя. Обычно это может быть достигнуто регулировкой высоты печи таким образом, чтобы через нее проходил максимум света от лампы с полым катодом. Кроме того, может быть использована уменьшенная (редуцированная) высота щели в тех случаях, когда это требуется. Перед началом анализа необходимо провести холостой обжиг печи (без образца) для того, чтобы быть уверенным, что нет смещения нулевой линии вследствие эмиссии.

Систематические погрешности. Помимо матричных влияний, связанных с различиями между составом градуировочных растворов и реальных образцов, на различных стадиях анализа могут возникать и другие проблемы, которые способны оказывать влияние на точность и правильность результатов. Основными потенциальными источниками ошибок являются:

- а) загрязнение трубки (графитовой печи);
- б) загрязнение посуды и растворов (реагентов, контейнеров, модификаторов);
- в) память трубки.

В новых графитовых атомизаторах могут присутствовать следы некоторых элементов как следствие процесса изготовления. Трубки могут быть легко очищены в процессе 2-3 холостых обжигов (без внесения образца) при температуре 2700°C, при которой удаляется большинство примесей. Для элементов, температура атомизации которых выше 2700°C, трубка должна очищаться при рекомендованной температуре атомизации. Необходимо повторять этот процесс до тех пор, пока не будет получен постоянный уровень сигнала от холостого раствора.

До начала анализов должно быть удалено загрязнение любых реагентов, химического модификатора или посуды. В графитовой печи высокая степень очистки использованных реагентов и посуды очень важна. Всегда необходимо проводить анализ холостых растворов (blank). При этом необходимо готовить и контролировать следующие холостые растворы.

Калибровочный холостой раствор – фоновый раствор, использующийся для приготовления и разбавления градуировочных растворов (чаще всего 0,1-1% раствор азотной кислоты). Калибровочный холостой опыт – это нулевой градуировочный раствор, используемый для автоматической установки нуля в атомно-абсорбционном спектрометре. По величине сигнала абсорбции калибровочного холостого можно судить о загрязнении использованных реагентов (вода, кислоты) определяемым элементом. В случае, если методика предполагает использование модификаторов, при анализе калибровочного холостого раствора добавляется необходимое количество модификатора. Нередко высокий сигнал поглощения калибровочного холостого связан с загрязнением модификатора определяемым элементом.

Лабораторный холостой опыт должен содержать все реагенты в тех же самых объемах, которые используются при обработке образцов. Он должен готовиться по полной схеме обработки образцов, включая разложение.

Ополаскивающий холостой раствор – раствор, используемый для промывания системы автоматического дозирования при использовании автомата пробоподачи. Обычно для этих целей используют бидистиллированную или деионизированную воду с добавлением небольшого количества азотной кислоты (1:1000) или поверхностного активного вещества Triton-X 100 (при работе с органическими растворами).

И, наконец, об эффектах памяти графитовой трубки. Ряд элементов – Ti, Sr, Mo, V и др. – образуют стабильные тугоплавкие карбиды внутри графитового атомизатора, в результате чего часть определяемого элемента остается в графитовой трубке после атомизации. В связи с этим во время следующего определения проявляется остаточный сигнал, т.е. эффект памяти. Уменьшить эффект памяти можно следующими способами:

- увеличением температуры или временем атомизации;
- включением в конце аналитической программы шага очистки трубки, обеспечивающего полное удаление остатков определяемого элемента при максимальном потоке защитного газа.

Эффекты памяти можно обнаружить при выполнении холостого обжига атомизатора (т.е. в отсутствии образца). Если атомный сигнал для холостого обжига больше, чем при последующем обжиге в присутствии холостого раствора, то необходимо предпринять шаги для уменьшения эффекта памяти.

4.5. Электротермическое атомно-абсорбционное определение трудно атомизируемых элементов

В качестве атомизаторов для атомно-абсорбционного анализа широко применяются графитовые печи. Однако круг определяемых с ними элементов в основном ограничен легко- и среднелетучими металлами. Определение

труднолетучих элементов связано с необходимостью использования максимальных температур нагрева (2700-2800°C), однако даже в этом случае их испарение оказывается замедленным и неполным. Это приводит к появлению “памяти” печи, уменьшению чувствительности измерений. Кроме того, высокая температура вызывает быстрое разрушение графита и появление шумов от засветки фотоприемника раскаленными стенками печи, а следовательно, и существенное ухудшение пределов обнаружения.

К числу таких трудных для испарения в графитовых печах элементов относятся: скандий, иттрий, лантан, лантаноиды (за исключением иттербия), барий, кремний, титан, уран, цирконий, ванадий и др. Основной причиной низкой скорости испарения указанных элементов в графитовых печах является образование более труднолетучих по сравнению с металлами карбидов определяемых элементов, а также образование пироуглеродистых оболочек на частицах пробы. Очевидный способ устранения этого недостатка заключается в изоляции вводимой в атомизатор пробы от стенок графитовой печи или в применении безуглеродистых печей.

Решению проблемы атомно-абсорбционного определения трудно атомизируемых элементов с использованием электротермических атомизаторов посвящено много работ. Из различных попыток наиболее успешными следует признать следующие:

1) Испарение проб с поверхности танталовой фольги, которой футерована изнутри графитовая печь.

2) Применение танталовой лодочки для изоляции проб от графита печи.

3) Испарение проб с танталовой платформы в графитовой печи, футерованной танталовой фольгой.

4) Введение проб в графитовую печь на металлическом зонде из W-проволоки.

5) Испарение проб в трубчатой печи, целиком изготовленной из вольфрама или тантала.

Эти приемы обеспечивают для ряда элементов 10-100-кратный выигрыш в чувствительности определения, уменьшение температуры атомизации и снижение эффекта памяти печи. К сожалению, последние два приема требуют некоторой модификации атомизатора, регистрирующей схемы и процедуры измерений. Так, использование печи из вольфрамовой фольги предполагает не только смену всего атомизатора и блока питания, но и применение высокоразрешающей осциллографической системы регистрации сигналов. Это связано с малой длительностью импульсов абсорбции, составляющей в ряде случаев 0,1 с. При этом утрачиваются некоторые преимущества распространенных систем атомно-абсорбционных спектрометров, в том числе возможность надежной коррекции спектральных помех.

Кроме перечисленных выше наиболее эффективных приемов повышения чувствительности определения трудно атомизируемых элементов применяют также: покрытие стенок печи пленкой карбида тантала или ниобия путем разложения металлоорганических соединений, обработку стенок графитовых

печей солями циркония или лантана, суспензией оксида тантала, солями вольфрама, титана, кальция.

Рассмотрим более подробно некоторые наиболее эффективные способы повышения чувствительности атомно-абсорбционного электротермического определения трудно атомизируемых элементов и теоретическое обоснование этих процессов.

Испарение проб с поверхности графитовой печи, футерованной танталовой фольгой. Футеровку графитовых печей танталовой фольгой проводят следующим образом. Заготовку из танталовой фольги толщиной 0,10-0,15 мм (рис. 4.1), предварительно свернутую в виде цилиндра, вставляют в печь таким образом, чтобы концы заготовки вплотную стыковались между собой, а отверстие в фольге диаметром 2 мм совпадало с дозирочным отверстием печи. Для стандартных печей с внутренним диаметром 5,8 мм и длиной 28 мм необходима заготовка из фольги шириной 17 мм. В этом случае между ней и стенками печи образуется небольшой зазор. При отжиге происходит расширение металла, в результате чего зазор практически исчезает и фольга достаточно плотно прилегает к стенкам. Вместе с тем при необходимости ее легко вынуть из печи.

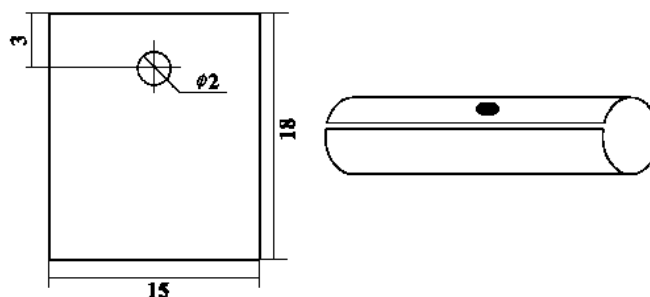


Рисунок 4.1 – Форма и размеры заготовки из танталовой фольги

Рекомендуется футеровать графитовую печь цилиндрами из фольги длиной 14-15 мм. При большей длине цилиндра в результате шунтирования цепи между цилиндром и стенками печи возникает дуговой разряд и происходит весьма быстрое разрушение краев фольги. Избежать его можно, футеруя полость несколькими короткими цилиндрами, не соприкасающимися друг с другом. Можно использовать футеровку печи тремя цилиндрами длиной 10 (центральная секция) и 6 мм (боковые секции) с зазором между ними около 1 мм. После установки фольги печь нагревают при равномерном (в течение 5 минут) подъеме температуры до 2000°C при непрерывной продувке печи аргоном. Футеровка практически (в пределах 20°C) не влияет на фактическую температуру печи по сравнению с нефутерованным атомизатором. Во избежание растекания раствора по заново установленной фольге и возможного контакта пробы с графитом испарение пробы проводят в танталовой лодочке с высотой бортика около 1 мм, которую помещают в центре печи под дозирочным отверстием. После многократного обжига фольги при высоких температурах ее поверхность становится бугристой и растекание пробы не наблюдается.

Методика измерений обычная: в печь дозируют 10-20 мкл раствора исследуемого элемента, после его высушивания при плавном подъеме температуры до 150°C в течение 30 с включают режим атомизации (8-10 с в зависимости от элемента) с одновременной остановкой на это время продувки аргона через внутреннюю полость печи. Для исключения неселективных помех со стороны тантала при температуре выше 2500°C атомизацию элементов в футерованной печи проводят в минипотоке аргона. Данные о влиянии футеровки печи на аналитические характеристики метода представлены в табл.4.6.

Таблица 4.6 – Температура атомизации и чувствительность* определения карбидообразующих элементов

Элемент	Обычная печь		Футерованная печь		$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\frac{m_{\text{хар}}^{**}}{(m_{\text{хар}})}$
	T, °C	$m_{\text{хар}}, \text{r}$	T, °C	$m_{\text{хар}}, \text{r}$		
Al	2700	$4,0 \cdot 10^{-11}$	2500	$2,6 \cdot 10^{-11}$	200	1,5
As	2660	$4,0 \cdot 10^{-11}$	1700	$4,0 \cdot 10^{-11}$	960	1,0
B	2700	$1,0 \cdot 10^{-7}$	2700	$6,0 \cdot 10^{-8}$	-	1,6
Ba	2700	$4,0 \cdot 10^{-11}$	2400	$8,0 \cdot 10^{-12}$	300	5,0
Be	2700	$1,0 \cdot 10^{-12}$	2500	$1,0 \cdot 10^{-12}$	200	1,0
Cs	2600	$4,0 \cdot 10^{-11}$	2100	$1,6 \cdot 10^{-11}$	500	3,0
Cu	2600	$5,0 \cdot 10^{-11}$	2200	$4,0 \cdot 10^{-11}$	400	1,3
Dy	2700	$3,0 \cdot 10^{-10}$	2500	$4,0 \cdot 10^{-11}$	200	8,0
Er	2700	$1,0 \cdot 10^{-9}$	2500	$6,0 \cdot 10^{-11}$	200	17,0
Eu	2600	$3,0 \cdot 10^{-10}$	2400	$3,0 \cdot 10^{-11}$	2100	10,0
Ga	2600	$2,0 \cdot 10^{-10}$	2400	$8,0 \cdot 10^{-11}$	200	3,0
Gd	2700	$8,0 \cdot 10^{-8}$	2550	$2,5 \cdot 10^{-9}$	150	35,0
Ho	2700	$5,0 \cdot 10^{-10}$	2500	$6,0 \cdot 10^{-11}$	200	8,0
La	2700	$1,8 \cdot 10^{-7}$	2500	$8,0 \cdot 10^{-9}$	200	22,0
Li	2600	$1,6 \cdot 10^{-11}$	2000	$5,0 \cdot 10^{-12}$	600	3,3
Lu	2700	$3,0 \cdot 10^{-9}$	2500	$3,0 \cdot 10^{-10}$	200	10,0
Rb	2500	$1,2 \cdot 10^{-11}$	2000	$4,0 \cdot 10^{-12}$	500	3,0
Sc	2700	$5,0 \cdot 10^{-10}$	2500	$5,0 \cdot 10^{-11}$	200	10,0
Sm	2700	$1,0 \cdot 10^{-8}$	2400	$1,0 \cdot 10^{-9}$	300	10,0
Sn	2600	$1,4 \cdot 10^{-10}$	2200	$5,0 \cdot 10^{-11}$	400	3,0
Sr	2700	$1,0 \cdot 10^{-11}$	2450	$4,0 \cdot 10^{-12}$	250	2,5
Tb	2700	$3,0 \cdot 10^{-8}$	2600	$4,0 \cdot 10^{-10}$	100	80,0
Ti	2700	$2,0 \cdot 10^{-9}$	2500	$3,0 \cdot 10^{-9}$	200	1,0
Tm	2700	$8,0 \cdot 10^{-11}$	2400	$2,0 \cdot 10^{-11}$	300	4,0
U	2700	$1,7 \cdot 10^{-7}$	2650	$6,0 \cdot 10^{-9}$	50	28,0
V	2700	$2,0 \cdot 10^{-10}$	2400	$2,0 \cdot 10^{-10}$	300	1,0
Y	2700	$6,0 \cdot 10^{-9}$	2500	$6,0 \cdot 10^{-11}$	200	100,0

Yb	2500	$7,0 \cdot 10^{-12}$	2400	$4,0 \cdot 10^{-12}$	100	1,8
Zr	2700	$6,0 \cdot 10^{-8}$	2600	$4,0 \cdot 10^{-8}$	100	1,5

*Чувствительность выражена в характеристических количествах элементов $m_{\text{хар}}$, соответствующих 1%-ному поглощению при амплитудном способе регистрации сигнала;

**В знаменателе обычная, в числителе футерованная печь

Как следует из приведенных в табл. 4.6 данных, применение футеровки для многих элементов дает существенный выигрыш по сравнению с обычными условиями определений, состоящий в увеличении чувствительности и(или) уменьшении температуры атомизации проб. В качестве иллюстрации на рис. 4.2 приведена регистраграмма импульсов абсорбции самария при испарении его в обычной печи и в печи, футерованной танталовой фольгой.

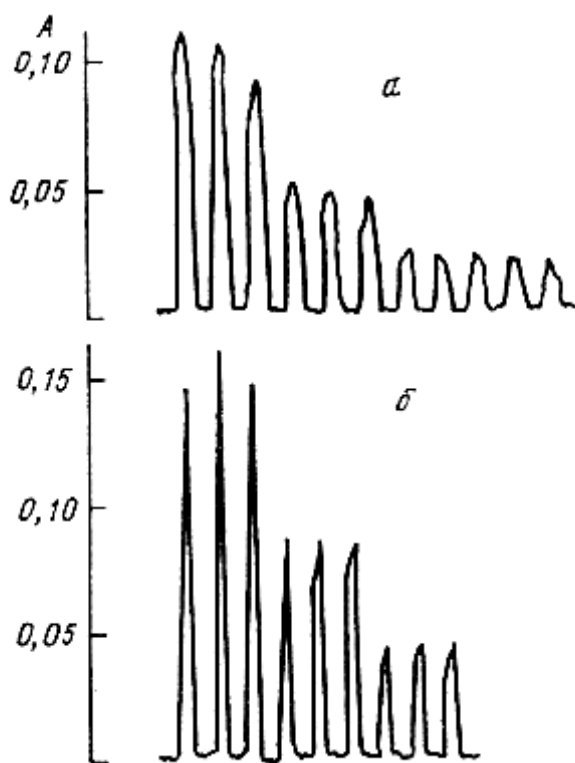


Рисунок 4.2 – Регистраграмма импульсов абсорбции $4 \cdot 10^{-8}$ г, $8 \cdot 10^{-8}$ г, $16 \cdot 10^{-8}$ г самария в обычной печи (а) и $1 \cdot 10^{-8}$ г, $2 \cdot 10^{-8}$ г, $4 \cdot 10^{-8}$ г самария в футерованной печи (б)

По величине эффекта, обеспечиваемого футеровкой, исследованные карбидообразующие элементы можно классифицировать на 3 категории:

1. Элементы, с трудом и неполностью испаряющиеся при предельных температурах (2700°C) и почти столь же трудно испаряющиеся в футерованной печи: Al, В, Ве, Ti, V, Zr. Выигрыш в чувствительности для этих элементов не превышает 1,5-2 раз.

2. Элементы, с трудом и неполностью испаряющиеся при предельных температурах нефутерованной печи и сравнительно легко испаряющиеся в

футерованной печи: La, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Sc, Y, U, Sr, Ba. Выигрыш в чувствительности для большинства перечисленных элементов достигает 1-2 порядков.

3. Элементы, практически полностью испаряющиеся в нефутерованной печи при температурах нагрева, меньших предельной, для которых температура атомизации в футерованной печи при той же или почти той же чувствительности может быть снижена на 400-900°: As, Cu, Cs, Ga, Li, Rb, Sn.

Для элементов, не образующих труднолетучих карбидов, применение футеровки не дает каких-либо ощутимых преимуществ. К их числу относятся, в частности, Mo, Co, Ni и благородные металлы (Ir, Pd, Pt, Ph, Ru). Более того, вследствие образования интерметаллидов с танталовой фольгой они испаряются значительно медленнее и не полностью даже при максимально достижимых температурах.

В атмосфере аргона при температурах атомизации 2500-2600°C и продолжительностью нагрева около 8-10 с футеровка оказывается устойчивой в течение 200-300 циклов включения печи (при условии тщательной установки фольги), что значительно превосходит обычную продолжительность надежной работы печи при максимальных температурах, составляющую около 20-50 циклов. В отличие от аргона продувка печи азотом вследствие образования нитрида тантала приводит к моментальному разрушению футеровки. Варьирование футеруемой части печи в пределах 10-25 мм показало, что оптимальной является длина фольги 15 мм. Эта длина соответствует расстоянию между кольцевыми нарезками на краях печей, прилагаемых к атомизатору HGA-76. Были исследованы электрические параметры футерованной печи и обычной. Сопротивление печи с фольгой длиной 15 мм всего на 10% меньше сопротивления обычной печи. В связи с этим можно пренебречь некоторыми различиями в фактической температуре футерованной и нефутерованной печей при установке одной и той же температуры на стабилизированном по напряжению блоке питания.

Таким образом, применение футерованных танталом графитовых печей позволяет в 10-100 раз повысить чувствительность, по крайней мере, для 10-15 элементов, на 200-900° снизить температуру атомизации для 20-25 карбидообразующих элементов, заметно уменьшить память печи и в несколько раз увеличить ее долговечность. Описанный прием применим для трубчатых печей любых конструкций и размеров. При испарении проб в печь (кювету) с угольного электрода необходимо дополнительно покрывать пленкой металла и торец электрода.

Применение танталовой лодочки, помещенной в графитовую печь.

Применяя способ испарения пробы из танталовой лодочки, помещаемой в графитовую печь, можно достичь тех же аналитических характеристик, что и при испарении со стенки футерованной печи. Трудоемкий и невоспроизводимый процесс футеровки графитовых печей может быть заменен на более простой и технологичный – штамповку лодочек из танталовой фольги. Необходимо отметить также удобство работы с лодочкой по сравнению с

футеровкой: это и быстрая смена лодочек по мере выхода их из строя, и использование больших объемов растворов при дозировке.

Способ испарения проб из штампованных лодочек заключается в следующем. Лодочки можно изготовить вручную из танталовой фольги толщиной 0,05-0,10 мм. Примерные размеры, мм: длина-15, ширина-4, высота-1. В настоящее время некоторые марки атомно-абсорбционных спектрометров укомплектованы штампованными танталовыми лодочками. Лодочки помещают на дно печи под дозировочное отверстие. Печь с находящейся в ней лодочкой требует некоторой юстировки по высоте. Пробу помещают в лодочку с помощью микродозатора или микрошприца. Объем вводимого раствора составляет 20 мкл. Поток инертного газа через внутреннюю полость печи на стадии атомизации отключают. Регистрацию абсорбционного сигнала лучше вести по амплитудным значениям.

Необходимо отметить, что для получения стабильных результатов надо подобрать такие условия, чтобы предотвратить диффузию воздуха через дозировочное отверстие в процессе измерений. В противном случае внутренняя поверхность лодочки окисляется или покрывается нитридом тантала, что заметно по белому или синему налету на ней. С этой целью после стадии атомизации проб вводится еще одна стадия для остывания графитовой печи в непрерывном минимальном потоке аргона (~ 5 л/ч) через внутреннюю полость печи.

Сильно кислые растворы при длительном применении окисляют внутреннюю поверхность лодочки. Поэтому необходимо после серии измерений делать холостой обжиг печи с лодочкой, в течение которого образовавшийся оксид или нитрид тантала восстанавливается.

Было исследовано испарение ряда элементов со стенки печи и с танталовой лодочки, помещенной в печь. В табл. 4.7 приведены результаты, полученные при оптимальных условиях измерений для каждого способа испарения пробы. Чувствительность определения всех исследованных элементов при испарении из лодочки выше, чем при испарении со стенки графитовой печи. Сравнивая ее с чувствительностью, полученной при испарении раствора со стенки футерованной печи, можно заключить, что, в основном, эти величины близки друг к другу.

Данные (табл. 4.7) получены разными авторами на разных приборах и поэтому строго корреляция может не соблюдаться.

Так, например, для элементов, имеющих аналитические линии в видимой части спектра (барий, литий) и требующих больших температур атомизации, чувствительность, полученная при использовании атомизаторов HGA-74 и А-2 будет ниже, чем при использовании атомизаторов РЕ-603 и HGA-76 : на атомизаторе HGA-74 довольно низкая температура нагрева печи, которая к тому же достигается относительно медленно; на атомизаторе А-2 наблюдается засветка фотоумножителя излучением от раскаленной лодочки. Спектрометры РЕ-603 и HGA-76 не имеют этих недостатков.

Таблица 4.7 – Характеристические массы ряда элементов при различных способах испарения пробы

Элемент	$m_{\text{хар}}, \text{Г}$		
	со стенки обычной печи	со стенки футерованной печи	из танталовой лодочки
Ba	$1,4 \cdot 10^{-10}$	-	$5,3 \cdot 10^{-11}$
Li	$3,9 \cdot 10^{-11}$	-	$1,4 \cdot 10^{-11}$
Sb*	$1,8 \cdot 10^{-10}$	-	$3,8 \cdot 10^{-11}$
Sm	$3,0 \cdot 10^{-9}$	-	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Pb**	$1,2 \cdot 10^{-11}$	-	$4,7 \cdot 10^{-12}$
In	$5,3 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
Cr	$9,6 \cdot 10^{-12}$	-	$4,2 \cdot 10^{-12}$
Al**	$7,2 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$
Ga**	$8,8 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$
Y	-	$6 \cdot 10^{-11}$	$8,7 \cdot 10^{-11}$

* Спектрометр РЕ-503 с атомизатором НГА-74 ** Печь из графита марки ПГИ

На рис. 4.3 представлены регистрограммы импульсов абсорбции иттрия при различных способах испарения пробы.

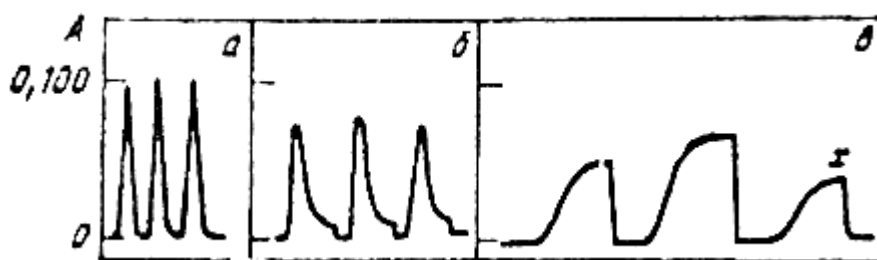


Рисунок 4.3 – Импульсы абсорбции иттрия при испарении 20 мкл раствора с концентрацией 0,1 мкг/мл из танталовой лодочки (а); со стенки футерованной печи, концентрация раствора 0,1 мкг/мл (б) и со стенки пиропечи, концентрация раствора 0,5 мкг/мл (в)

Импульс абсорбции иттрия при испарении пробы со стенки пиропечи не спадает даже по истечении 10 с с момента начала нагрева. Спад сигнала абсорбции перекрывается возрастающим сигналом “памяти”. Со стенки футерованной печи сигнал имеет более удовлетворительную форму, пригодную для дальнейшей обработки (нахождение максимума, площади). Небольшая “память” обусловлена значительным продольным градиентом температур графитовой печи. При испарении раствора из лодочки в графитовой печи пики становятся несколько выше и острее.

Таким образом, применение танталовых лодочек для испарения проб в графитовых печах является удачной альтернативой трудоемкому и

нетехнологичному способу атомизации проб в печах, футерованных танталовой фольгой, при определении трудно атомизируемых элементов.

Испарение проб с танталовой платформы в графитовой печи, футерованной танталовой фольгой. Испарение проб с графитовой платформы в качестве средства, приближающего распространенные серийные трубчатые атомизаторы к изотермической печи типа графитовой кюветы, нашло широкое распространение в атомно-абсорбционном анализе. Вместе с тем, выявились и ограничения этой системы анализа. Прежде всего это касается большого числа элементов, которые невозможно испарять с графитовой платформы. К ним относятся, в частности, все щелочноземельные и редкоземельные (РЗЭ) элементы. Следует отметить, что даже со стенки графитовой печи некоторые из этих элементов (Ce, Gd, La, Pr, Tb, Y и др.) испаряются с трудом и не полностью, так что чувствительность их определения чрезвычайно низка.

Проблема атомно-абсорбционного определения щелочноземельных и РЗЭ элементов в рамках распространенной системы температурно-стабилизированной печи с платформой с обычной аппаратурой решена путем реализации явных преимуществ металлов перед графитом при испарении указанных элементов и применения платформ, целиком изготовленных из тантала, а для уменьшения влияния углерода стенок печи на образование газообразных карбидов, как и ранее используют футеровку печи Та-фольгой. Методика проведения эксперимента такая же, как и в предыдущих разделах.

Прямоугольные платформы размером 8×3 мм с бортиками высотой 1,5 мм можно изготовить вручную из Та-фольги толщиной 0,10 мм. Масса такой платформы составляет около 0,1 г, емкость – около 30 мкл раствора. Для стабилизации нулевой линии прибора в условиях интенсивной засветки фотоумножителя стенками печи и платформой измерения необходимо проводить с включенным корректором фона (галогенидной лампой). Программа нагрева печи включает следующие стадии: высушивание раствора ($<190^{\circ}\text{C}$); термообработка пробы (500°C); промежуточное охлаждение печи (20°C), способствующее сдвигу импульса абсорбции в изотермическую область; атомизация в режиме быстрого подъема температуры (~ 1900 град/с) и остановки потока аргона; обжиг ($<2600^{\circ}\text{C}$). Температуру стадии атомизации варьируют в пределах $2300-2650^{\circ}\text{C}$ в целях достижения максимальной величины интегральной абсорбции и уменьшения эффекта памяти печи при минимальной засветке фотоумножителя. Продолжительность изотермического участка стадии атомизации не превышает 5 с.

Оказалось, что распространенную систему температурно-стабилизированной печи с платформой можно полностью распространить на определение трудно атомизируемых с поверхности графита элементов, в частности редкоземельных и щелочноземельных элементов.

Для этого оказалось достаточным заменить стандартную пирографитовую платформу на платформу из тантала и футеровать печь Та-фольгой. При этом принципиальные достоинства платформы как средства достижения изотермических условий атомизации пробы не только сохранились, но даже

усилились. Как видно из рис. 4.4, на котором приведены регистрограммы импульсов абсорбции иттербия на фоне изменения температуры печи, задержка импульса при испарении пробы с платформы по сравнению с ее испарением со стенки составляет около 0,5 с. Поэтому весь импульс располагается на изотермическом участке стадии атомизации. Для остальных исследованных элементов задержка импульсов абсорбции оказывается еще больше, чем для иттербия.

При сопоставлении динамики нагрева платформ из тантала и графита следует учитывать два обстоятельства: теплоемкость Та-платформы, в 5 раз меньшую по сравнению с этой же величиной для пирографитовой печи (при одинаковой массе), и в 3-4 раза меньшую излучательную способность поверхности тантала по сравнению с поверхностью пирографита.

Результатирующее действие этих факторов должно способствовать более существенному отставанию температуры Та-платформы от температуры стенки печи, с одной стороны, и несколько более быстрому нарастанию температуры платформы, с другой. В конечном итоге это должно благоприятствовать достижению оптимальных условий атомизации пробы – изотермичности печи и быстрого испарения определяемых элементов.

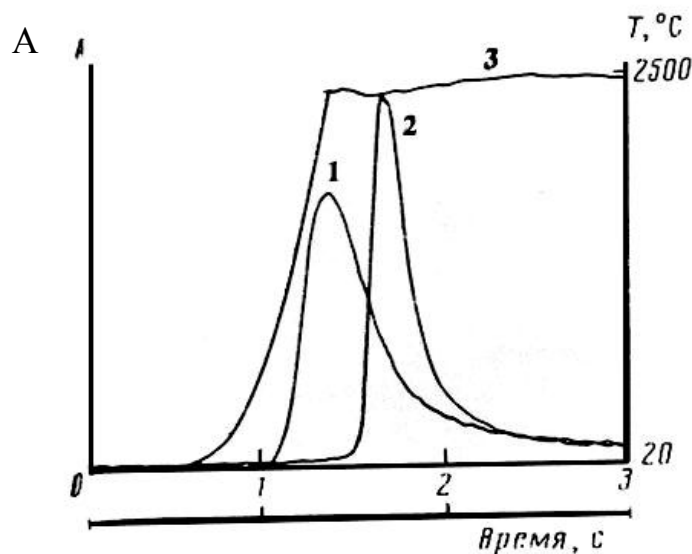


Рисунок 4.4 – Испарение иттербия со стенки (1) и с Та-платформы (2) в печи, футерованной фольгой; кривая (3) соответствует изменению температуры печи

Однако еще большее влияние на увеличение скорости испарения элементов и чувствительность определения оказывает изоляция испаряющейся пробы и паров атомов от углерода. Дело в том, что многие из этих элементов (Ba, Ca, Eu, Sm, Sr, Tm и Yb) весьма летучи и не образуют сколько-нибудь труднолетучих соединений. Например, температура кипения металлического европия составляет всего 1600°C, а давление пара над карбидом EuC_2 ,

образование которого принято считать основной причиной низкой летучести пробы, уже при температуре 1130°C достигает 1 Па.

Решающую роль в процессах испарения и атомизации элементов в графитовых печах играет образование газообразных карбидов, а для некоторых элементов (Ba, Sr) – газообразных моноцианидов. Образование этих соединений приводит не только к уменьшению доли свободных атомов в печи, а следовательно, к снижению чувствительности определения, но и к образованию на частицах испаряющейся пробы пироуглеродных оболочек, препятствующих испарению вещества. Эти оболочки возникают в результате частичной конденсации и разложения молекул газообразных карбидов на более холодных по сравнению со стенкой печи (или платформой) частицах пробы. Электронно-микроскопические исследования полностью подтверждают это предположение. На поверхности пирографитовой платформы после испарения с нее при 2650° С больших количеств (25 мкг) лантана отчетливо наблюдаются полые пироуглеродные оболочки размером до нескольких микрометров.

Следует отметить, что термостойкость газообразных карбидов РЗЭ в целом выше, чем карбидов остальных элементов. В свою очередь, из группы РЗЭ наиболее прочные карбиды типа MeC₂ образуют Ce, La, Pr и Y. Энергии диссоциации карбидов данных металлов на Me и C₂ равны соответственно 678; 669; 661 и 653 кДж/моль. Поэтому не удивительно, что именно для этих металлов доля свободных атомов в графитовых печах особенно мала, а эффект образования пироуглеродных оболочек, затрудняющих их испарение, наиболее существенен. Предлагаемый способ атомизации устраняет эти трудности.

В табл. 4.8 представлены данные характеристик чувствительности трудноатомизируемых элементов, полученные при разных способах испарения пробы: 1) со стенки графитовой печи; 2) со стенки печи, футерованной Та-фольгой; 3) с Та-лодочки, помещенной в графитовую печь, футерованную Та-фольгой.

Таблица 4.8 – Чувствительность определения (пг) щелочноземельных и редкоземельных элементов

Элемент	m_o^p			Та-футеровка графитовой печи; без быстрого нагрева; постоянная времени 0,2 с	Та-лодочка графитовой футерованной Та-фольгой; быстрый нагрев постоянной времени 0,02с	m_o^i
	стенка графитовой печи	без быстрого нагрева	быстрый нагрев печи			
Ba	-	9.4	-	8	2.5	4.3
Ce	-	-	-	56000	1000	3200
Dy	200	40	9	40	2.8	6.5
Er	1500	70	23	60	6.6	17
Eu	60	20	5	30	1.7	4.2
Gd	14000	11000	400	2500	200	210
Ho	400	-	12	60	7.0	18

La	56000	26000	1200	8000	250	550
Nd	6000	1800	260	3500	46	140
Pr	30000	-	3000	3600	330	1300
Sc	-	-	37	50	3.6	8.7
Sm	1000	240	70	1000	30	100
Sr	-	2	-	4	0.3	0.8
Tb	6000	-	700	400	80	90
Tm	40	13	3	20	1.1	3.1
Y	-	13000	180	130	44	49
Yb	14	2.5	1	4	0.75	1.7

Наблюдается значительное повышение эффективности атомизации, а следовательно – повышение чувствительности (снижение характеристической массы) при переходе от первого способа атомизации ко второму и к третьему.

Все эти данные получены в разное время, разными авторами, на различных приборах.

Поэтому в повышение чувствительности определения вносит определенный вклад техническое усовершенствование атомно-абсорбционных спектрометров: быстрый нагрев печи, менее инерционная система регистрации импульсов, открытый держатель печи (при нагреве печи вынос расширяющегося газа происходит не через дозировочное отверстие, а в основном через боковые, при этом существенно уменьшаются конвективные потери паров в процессе нагрева печи и снижается концентрация неравновесного газообразного углерода в центральной зоне печи над пробой). Но основная причина повышения чувствительности – испарение проб с платформы в печь, которая обеспечивает более полную атомизацию газообразных соединений, а для аналитических линий Ce, Pr, Sm – и большую заселенность нижних энергетических уровней.

Оценка чувствительности приведена в характеристических массах элемента, соответствующих 1% поглощению при регистрации пикового (амплитудного) значения абсорбции (m_o^p) и при регистрации интегрального значения абсорбции (m_o^i). При использовании испарения проб с Ta-лодочки, помещенной в печь, футерованную Ta-фольгой, выигрыш в чувствительности по сравнению с испарением проб в футерованной Ta-фольгой печи без лодочки составляет: для Ba, Tb, Y, Yb – от 3 до 5 раз; Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Pr, Sc, Sr, Tm – от 9 до 20 раз; Ce, La, Nd, Sm – от 30 до 80 раз. Измерение пиковых сигналов абсорбции, а не интегральных, также способствует снижению пределов обнаружения. Из сопоставления между собой значений m_o^i и m_o^p видно, что кроме наиболее труднолетучих Gd, Tb и Y, для которых $m_o^i / m_o^p \cong 1$, для остальных элементов это отношение составляет от 2 до 3, а для Pr – около 4. Измерение столь коротких импульсов длительностью до 3 с благоприятствует снижению пределов обнаружения.

Еще одним достоинством предлагаемого метода является весьма незначительный эффект памяти печи. Практически во всех случаях при повторном нагреве печи остаточное пиковое значение сигнала не превосходит 1%, а интегральная величина – 10% от предыдущих значений. Для сравнения: остаточный пик сигнала при повторном нагреве графитовой печи достигал 10-12% для Gd, Lu и Nd, 17% для Ho и Sm, 24% для Tb и 30% для Pr.

Умеренные температуры (до 2600° С) и малая продолжительность стадии атомизации (3-5 с) обеспечивают рабочий ресурс графитовой печи, достигающий тысячи и более циклов нагрева. К сожалению, рабочий ресурс Ta-платформы и особенно футеровки существенно меньше. При температуре 2550° С футеровка длиной 14-15 мм выдерживает около 100 циклов нагрева, после чего края фольги начинают разрушаться и чувствительность определений падает. При обнаружении дефектов в футеровке фольгу необходимо заменить. Контроль за ее состоянием нетрудно осуществлять с помощью зубоветеринарного зеркала. Срок службы Ta-платформы оказывается ограниченным тем, что при ее многократном нагреве иногда расходятся бортики платформы, и через образующиеся щели раствор частично вытекает на стенку. Этот недостаток может быть устранен применением штампованных платформ.

Полученная данным способом чувствительность определения щелочноземельных и редкоземельных элементов, не является предельно возможной (за исключением, быть может, Dy, Sc, Tm и Yb). Это следует из сопоставления фактических значений m_i^0 для Ba, Er, Eu и Sr, приведенных в табл. 4.8, с их расчетными значениями (пг): 0,63; 2,7; 2,2 и 0,30. Хотя увеличение длины футерованной части печи до 22 мм позволило снизить характеристические массы для бария до 2,7, а европия до 3,0 пг, все же расхождение с расчетом, особенно для бария, остается значительным. Тем не менее для большинства исследованных элементов характеристические массы находятся на том же уровне, что и для остальных элементов, определяемых в условиях температурно-стабилизированной печи с платформой. Общее число элементов, которые могут быть определены в рамках этой системы, составляет в настоящее время около 50.

В заключение отметим, что применение Ta-платформы в комбинации с обычной или футерованной фольгой графитовой печью обеспечивает существенный выигрыш в скорости испарения и некоторых других элементов, с трудом испаряющихся с графитовой платформы, например Be, Cr, Li и Si.

4.6. Составление программ для графитовой печи

Рабочие параметры печи – это аналитическая программа, выполнение которой приводит к получению данных для определенного элемента в конкретной матрице. Необходимо установить такие параметры нагрева печи, которые позволят полностью высушить образец, удалить максимальное количество материала матрицы на стадии пиролиза, получить необходимую чувствительность и отделить пик аналита от пиков неселективного (неатомного поглощения).

Как отмечалось ранее, программа обычно включает следующие стадии: сушка, пиролиз, непосредственно атомизация, очистка графитовой печи. Температура и время стадии сушки выбираются таким образом, чтобы получить полное высушивание образца до наступления стадии пиролиза. Параметры стадии сушки зависят от природы растворителя и объема образца. Обычно температура устанавливается несколько ниже температуры кипения растворителя. Если температура слишком высока, образец будет разбрызгиваться, что приведет к его потерям на внешней поверхности печи или на окошках на концах атомизатора. Разбрызгивание может происходить и в случае, когда время испарения недостаточно продолжительно и, следовательно, подъем температуры на стадии пиролиза начинается до окончания испарения образца. Обычно испарение растворителя можно легко контролировать с помощью зеркала.

Общее время сушки водных растворов при температуре несколько ниже температуры кипения обычно составляет от 1 до 3 секунд на микролитр (мкл) объема образца. Например, для 20 мкл водного раствора время сушки обычно равно 40 с. Для того же объема органического растворителя время сушки может быть более коротким. Обычно дозируемый объем составляет от 5 до 40 мкл. Он не должен быть настолько большим или вводиться таким образом, чтобы отверстия в трубке блокировалось. В этом случае окошки могут покрываться конденсатом. Кроме того, большой объем образца требует неприемлемо большого времени сушки, а также приводит к худшей воспроизводимости. При использовании графитовой платформы большой объем дозируемого образца может привести к его потерям при стекании с платформы. Наиболее подходящим является объем образца 10-20 мкл. Графитовая печь с пиролитической платформой требует использования более высокой температуры сушки, чем при дозировании образца на стенку печи, т.к. температура платформы ниже температуры стенки печи. На стадии сушки всегда должен пропускаться защитный газ с максимальной скоростью для удаления продуктов сушки или разложения.

Стадия пиролиза (или разложения) необходима для дальнейшего удаления компонентов матрицы образца до стадии атомизации. Компоненты матрицы могут испаряться или разлагаться при нагревании. Это может приводить к фоновому (неселективному) поглощению вследствие молекулярного поглощения образца или рассеяния света на частичках вещества. Поэтому необходимо как можно полнее удалить матрицу перед стадией атомизации с минимальными потерями определяемого элемента. С удалением матрицы на стадии пиролиза химические влияния также уменьшаются. Для некоторых простых образцов требуется минимальная стадия пиролиза или она вообще может отсутствовать, в то время когда другие образцы со сложными матрицами требуют тщательного выбора температурно-временных параметров этой стадии. Как и для стадии сушки, атомизатор может программироваться на несколько шагов с разными температурами на стадии пиролиза в зависимости от сложности образца. Температура пиролиза выбирается из экспериментальной зависимости атомного поглощения

исследуемого элемента от температуры на стадии пиролиза при фиксированных температурах других стадий. Так как целью пиролиза является минимизация фона, выбирают максимально возможную температуру пиролиза, при которой ещё не наблюдается потерь соединений определяемых элементов. Если даже при использовании максимальной температуры пиролиза величина неселективного поглощения остается слишком большой для полной ее коррекции, то следует использовать химическую модификацию образца. Химическая модификация образца во многих аналитических ситуациях позволяет эффективно разделить пики аналита и фона. В некоторых анализах значительное фоновое поглощение появляется уже после пика абсорбции аналита. В этом случае матрица может быть химически модифицирована с целью понижения температуры атомизации аналита и получения большего разделения пиков атомного и фонового поглощения. При использовании пиролитической платформы температура пиролиза должна быть выше, чем при пиролизе со стенки печи, обычно на 100-200°C.

В идеале стадия озоления должна удалять все компоненты матрицы и оставлять только определяемый элемент, который на стадии атомизации должен дать единственный пик. Однако некоторые образцы содержат компоненты, которые имеют одинаковую с определяемым элементом летучесть. Эти компоненты могут вызвать значительные физические и химические влияния, которые в большинстве случаев могут быть уменьшены или устранены использованием:

- зеемановской коррекции фона;
- химической модификации образца;
- метода стандартных добавок;
- разбавления;
- оптимальных температур и времен шагов на стадии озоления.

Температура стадии атомизации и скорость нагрева атомизатора на этой стадии влияют на чувствительность анализа. Изменение величины пика абсорбции в зависимости от температуры атомизации для легко-, средне- и труднолетучих элементов (кадмий, медь и ванадий) показаны на рис. 4.5.

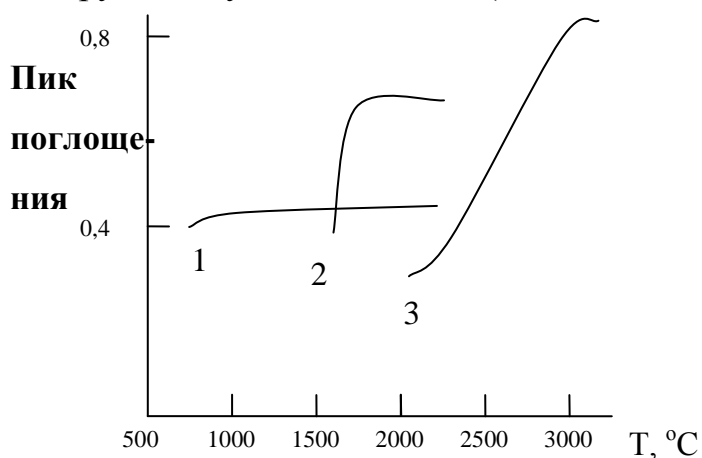


Рисунок 4.5 – Влияние температуры атомизации на величину аналитического сигнала Cd (1), Cu (2), V (3)

Обычно оптимальная температура для элементов в водной матрице или в матрице минеральных кислот должна быть минимальной температурой, дающей максимальную абсорбцию, т.к. время жизни графитовых трубок при использовании более низких температур продлевается. Из рис. 4.5 видно, что эти оптимальные температуры равны приблизительно 1300°C для Cd, 2100°C для Cu и 2700°C для V.

Пик абсорбции не увеличивается с повышением температуры, т.к. скорость потерь атомных паров из атомизатора также увеличивается с ростом температуры. Потери атомных паров происходят из-за диффузии, конвекции и расширения газа в атомизаторе. Скорость удаления атомного пара из графитовой трубки вследствие диффузии увеличивается с повышением температуры из-за роста коэффициента диффузии D : $D \sim T^m$, где показатель степени m изменяется в пределах от 1,5 до 2. Скорость расширения атомного пара также увеличивается с температурой. Выше определенной температуры увеличение скорости атомизации аналита уже не преобладает над увеличением скорости ухода атомов из светового пути. Однако, в тех случаях, когда матрица образца относительно не летуча, более высокая температура атомизации может быть необходима для уверенности в том, что продукты матрицы не накапливаются в атомизаторе. Например, температура атомизации кадмия 1300°C может быть слишком низкой для удаления из печи остатков матрицы морской воды, для которой необходима температура 2000°C или выше. Время атомизации обычно устанавливается как минимальное время, необходимое для полного испарения и удаления аналита и матрицы из атомизатора. За это время сигнал атомной абсорбции должен возвратиться на нулевую (базовую) линию. Этот временной интервал может быть уменьшен увеличением скорости инертного газа на этой стадии. Для некоторых труднолетучих элементов, таких, как V, Ti, Mo, и температура и время атомизации являются важными параметрами для минимизации эффектов памяти. Если определяемый элемент не полностью испаряется и удаляется в течение стадии атомизации, сигнал при последующей атомизации увеличивается. Проблемы памяти преодолеваются увеличением либо температуры атомизации, либо времени, или обоих параметров. Пик абсорбции зависит также от скорости подъема температуры. Влияние скорости нарастания температуры на пик абсорбции Cd, Cu и V показано на рис. 4.б.

Для кадмия пик абсорбции достигает насыщения (плато) при скорости приблизительно 1000°C/с, в то время как медь и ванадий показывают более высокую чувствительность при максимальной скорости подъема температуры (2000 °C/с). Обычно для менее летучих элементов наиболее значительное улучшение чувствительности наблюдается при максимальной скорости подъема температуры. Низкая скорость разогрева атомизатора является причиной основного недостатка полужакрытых атомизаторов – неизотермичность. Сигнал абсорбции определяемого элемента появляется в тот момент, когда температура графитового атомизатора изменяется.

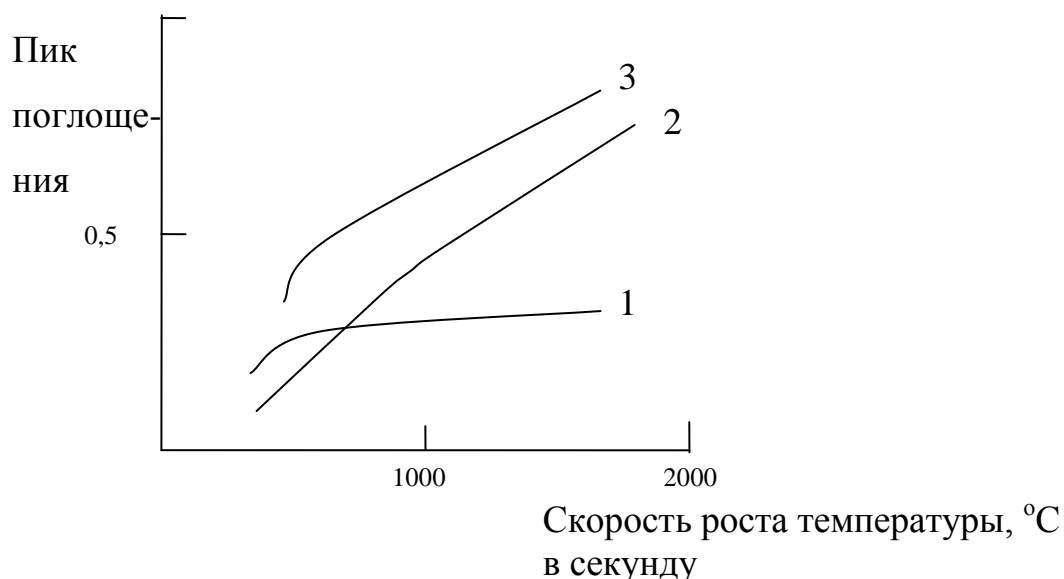


Рисунок 4.6 – Влияние скорости роста температуры на стадии атомизации на аналитический сигнал Cd (1), Cu (2), V (3)

Наиболее последовательной попыткой устранить неизотермичность печи, а также многочисленные помехи и влияния, является предложенная Славиным концепция температурно-стабилизированной печи с платформой (**stable temperature platform furnace – STPF**), которая подразумевает:

1. Максимально быстрый нагрев печи (≥ 3000 K/c), который дает возможность образцу испариться так быстро, что все атомы определяемого элемента пробы участвуют в образовании аналитического сигнала до начала процесса удаления атомов из трубки в результате диффузии. Для некоторых анализов максимальная скорость подъема температуры не требуется. Например, когда пик атомного поглощения перекрывается с пиком фонового поглощения, увеличение скорости приведет к уменьшению разделения этих пиков, что повлияет на точность измерений скорректированной абсорбции и, следовательно, на правильность результата анализа.

2. Этой же цели служит испарение вещества с графитовой платформы. Температура платформы, которая нагревается в основном радиационно, отстает от разогрева печи на 400-500 K. Т.е. испарение и атомизация определяемого элемента осуществляются в изотермических условиях, когда печь нагрета до заданной температуры. При использовании платформы следует применять максимальную скорость нагрева. Желательно также использовать и как можно более высокую температуру атомизации. Во-первых, атомный сигнал становится острее с увеличением температуры, и, во-вторых, при более высоких температурах химические влияния также уменьшаются. Температура атомизации должна быть настолько высокой, чтобы атомный сигнал появлялся в такой период температурного профиля, когда температура поддерживается постоянной.

Изотермичности способствует также введение перед стадией атомизации еще одного дополнительного шага – ускоренного разогрева печи при максимальной скорости нагрева. Так, на спектрофотометрах типа Сатурн

стадия ускоренного разогрева может иметь температуру до 4000°C, однако продолжительность этой стадии должна быть мала с тем, чтобы не происходила частичная атомизация элемента и его потери за счет улетучивания. Например, при определении фосфора ускоренный разогрев проводят при 3900 °C в течении 0,65 с при остановленном потоке аргона.

3. Интегрирование абсорбционного сигнала. Импульсный характер поступления атомных паров в поглощательную ячейку определяет форму сигнала, и поэтому сигнал при записи на подвижную ленту имеет форму пика с

одним или несколькими максимумами. Площадь $Q = \int_{t_1}^{t_2} A(t)dt$, ограниченная

кривой, определяется абсолютной величиной содержания элемента в анализируемом объеме раствора. Если запись пика имеет малую ширину и одну вершину, то аналитическим сигналом может служить высота пика. Для некоторых элементов чувствительность измерений по высоте пика лучше, чем по площади. Особенно это характерно для более летучих элементов, таких как Cd и Pb, имеющих узкие пики абсорбции. У элементов, требующих более высоких температур атомизации, например, РЗЭ, пики более широкие, и чувствительность определения по площади пика может быть сравнима с чувствительностью по высоте пика.

4. Остановка продувки защитного газа на стадии атомизации пробы, так называемый режим «газ-стоп». Инертный газ (чаще всего аргон) обдувает внутреннюю и внешнюю поверхность печи, создавая инертную атмосферу. Это предохраняет материал печи (графит) от окисления, предотвращает протекание побочных реакций во время нагрева, способствует выносу из полости печи продуктов разложения на стадии испарения и пиролиза, а также атомизированной пробы на стадии атомизации. Остановка продувки аргона внутренней полости графитовой печи ведет к увеличению времени пребывания атомов в реакционной зоне, к сокращению диффузионных потерь и к значительному увеличению чувствительности определения. Варьирование расхода инертного газа, как это предусмотрено в спектрофотометре Сатурн, позволяет изменять чувствительность и определять значительно различающиеся количества исследуемого элемента, не прибегая к разбавлению растворов. Например, блок управления нагревом электротермического атомизатора позволяет задавать следующие диапазоны расхода аргона во внутренней полости печи: 0 («газ-стоп»); 0-0,6 л/час («газ-минимум»); 3-4,5 л/час; 5-7,5 л/час; 8-10 л/час.

5. Использование печей и платформ с пироуглеродным покрытием. Пиролитический графит наносится на графитовую печь из газовой фазы в результате термического разложения простого углеводорода метана CH_4 при низком давлении. Это выполняется нагреванием печи в присутствии аргоно-метановой смеси. При температуре 2200°C метан разлагается и на основном графите появляется плотный твердый слой пиролитического углерода толщиной приблизительно 30 мкм. Кристаллы пиролитического графита лежат практически параллельно поверхности и очень анизотропны как электрически,

так и термически. Качество такого покрытия целиком зависит от таких параметров, как поток газа, температура, длительность процесса и т.д.

Преимущества пиролитического покрытия графитовых печей следующие:

- а) оно менее проницаемо для горячих газов и атомов;
- б) предотвращает окисление и разрушение графита;
- в) химически инертно, снижает вероятность образования карбидов такими элементами, как V, Ti и др.;
- г) увеличивает срок службы печи;
- д) увеличивает аналитическую чувствительность для некоторых элементов.

6. Использование химических модификаторов. При составлении программ нагрева электротермических атомизаторов следует учитывать эффект засвечивания от печи. Интенсивность излучения от печи может быть описана уравнением излучения абсолютно черного тела, общая интенсивность которого увеличивается с температурой по закону Стефана-Больцмана, в то время как длина волны, на которой интенсивность максимальна, тоже зависит от температуры. Температура печи 2700°C соответствует максимуму излучения на длине волны 1000 нм. Однако, в связи с тем, что отклик фотоумножителя, также как и пропускание монохроматора, зависит от длины волны излучения, то сочетание этих двух факторов в результате приводит к тому, что фототок, возникающий в фотоумножителе, соответствует приблизительно длине волны 500 нм при температуре печи 2700°C (рис. 4.7).

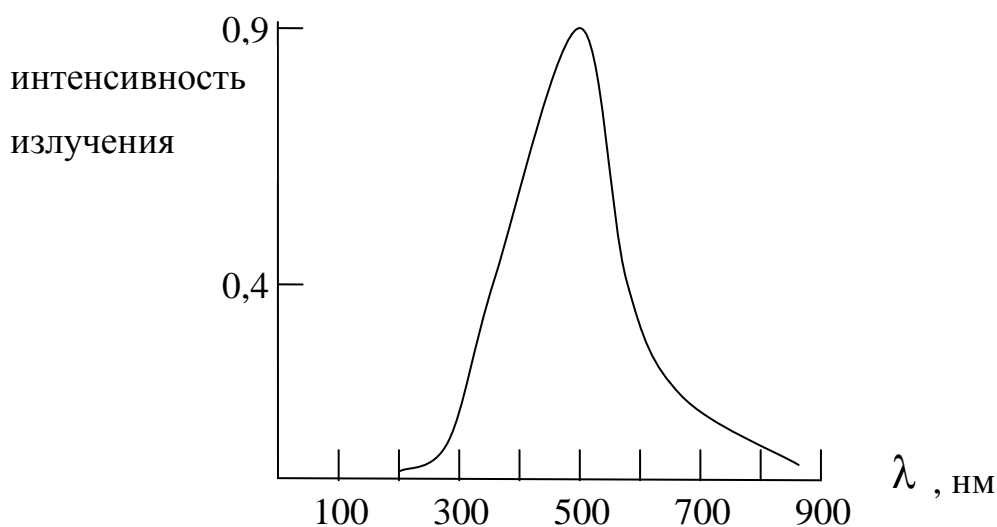


Рисунок 4.7 – Зависимость интенсивности излучения печи при 2700°C от длины волны

Атомизатор всегда должен быть установлен таким образом, чтобы минимальное количество излучения от печи достигало фотоумножителя. Обычно это может быть достигнуто регулировкой высоты печи таким образом, чтобы через нее проходил максимум света от лампы с полым катодом. Кроме того, может быть использована уменьшенная высота щели в тех случаях, когда это требуется. Перед началом анализа необходимо провести холостой обжиг печи (без образца) для того, чтобы быть уверенным, что нет смещения нулевой линии вследствие эмиссии.

В общем случае излучение печи редко представляет проблему, и она может возникнуть лишь для элементов, температура атомизации которых высока, а интенсивность излучения лампы сравнительно низка. При таких обстоятельствах интенсивность источника света должна быть увеличена по отношению к интенсивности эмиссии трубки. Это можно достичь несколькими способами:

- увеличением рабочего тока лампы с полым катодом;
- использованием специальной уменьшенной высоты щели;
- уменьшением спектральной ширины щели;
- уменьшением температуры атомизации.

4.7. Модифицирование графитовых печей тугоплавкими карбидами

Процедура модифицирования графитовой печи соединениями тугоплавких карбидов элементов занимает промежуточное положение в методе температурно-стабилизированной печи с платформой. Во-первых, карбидное покрытие частично выполняет те же функции, что и пиролитическое. Во-вторых, происходит химическое модифицирование (изменение) поверхности печи. Такое покрытие часто называют «постоянным химическим модификатором».

Среди многочисленных физических свойств, используемых для целей покрытия карбидов, наибольшее значение имеют температуры плавления и кипения (табл. 4.9).

Таблица 4.9 – Температуры плавления и кипения некоторых карбидов

Карбид	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
BeC ₂	распад >2100	–
B ₄ C	2350	>3500
CaC ₂	–	2300
Cr ₃ C ₂	1890	3800
HfC	≈ 3890	–
MoC	2692	–
NbC	3500	–
SiC	≈ 2700, subl., распад	–
TaC	3880	5500
ThC	2655	–
TiC	3140	4820
WC	2870	6000
UC ₂	2350 – 2400	4370
VC	2810	3900
ZrC	3540	5100

Наименее тугоплавкий карбид, используемый для целей футеровки, карбид бора B_4C ($2350^\circ C$). Наиболее термостойкие – TaC , HfC и ZrC – имеют температуру плавления свыше $3500^\circ C$. Исключительная термическая стабильность карбидов переходных металлов наталкивает на вывод об их химической инертности в печи. Однако, этот вывод не верный. Некоторые тугоплавкие карбиды обладают достаточно сильными восстановительными свойствами. Например, при плавлении карбид VC восстанавливает $Fe(III)$, карбид Mo_2C восстанавливает $Ag(II)$. Будучи очень стойкими при нагревании в инертной атмосфере, тугоплавкие карбиды достаточно хорошо окисляются кислородом или другими окислителями. Активный углерод начинает реагировать с чистым кислородом при $420-490^\circ C$, а графитовый порошок – при $780^\circ C$. В этих же условиях ZrC , VC , NbC , WC , TaC и HfC реагируют с кислородом при температурах $510-530^\circ C$, $550-570^\circ C$, $590-610^\circ C$, $650-680^\circ C$, $720-740^\circ C$ и $750-770^\circ C$, соответственно. Устойчивость порошка карбидов к кислороду увеличивается в ряду VC , TiC , NbC , B_4C , WC , ZrC , TaC , Cr_xC_y и SiC . Т.е. карбид кремния – наиболее стабильный к окислению среди карбидов, используемых для модификации графитовых трубок.

Существуют две классификации карбид-модифицированных графитовых трубок.

Первый способ классификации основан на структуре образующегося карбидного слоя:

1. Графитовые трубки, модифицированные путем физического нанесения паров. Твердый слой карбида на их поверхности препятствует взаимодействию аналита и матрицы с графитом. Как правило, такие трубки имеют большое время жизни, их поверхностная активность значительно ниже, чем у обычных графитовых трубок.

2. Трубки, обработанные при атмосферном давлении растворами модифицирующих элементов, на графитовой поверхности которых модифицирующие элементы распределяются в виде островков соответствующих карбидов. В этих трубках частично сохраняется контакт между анализируемым образцом и графитом.

3. Графитовые трубки, модифицированные при повышенном давлении растворами (или чистыми жидкими соединениями) модифицирующих элементов. Эти трубки занимают промежуточное положение. После определенной обработки в оптимальных условиях на поверхности также возможно образование твердого карбидного слоя.

Вторая классификация основана на свойствах модифицирующих карбидов. В соответствии с ними, карбид-модифицированные трубки делят на:

А. Графитовые трубки, модифицированные металлоподобными карбидами TiC , ZrC , HfC , VC , MoC и WC . Эти карбиды более химически активны, чем пиролитический графит. В то же время они могут снижать активность электрографита в некоторых реакциях.

Б. Графитовые трубки, модифицированные металлоподобными карбидами TaC и NbC . Эти два карбида более устойчивы к окислению кислотами и проявляют примерно такую же реактивность к кислороду, как

пиролитический графит. Карбиды тантала и ниобия снижают активность графитовой поверхности в большей степени, чем другие металлоподобные карбиды.

В. Графитовые трубки, модифицированные ковалентными соединениями B_4C и SiC . Эти карбиды характеризуются очень высокой химической инертностью и могут только понижать активность графитовой печи или не оказывать на нее влияния.

Г. Графитовые трубки, модифицированные элементами третьей группы (La, Th, Y). Поверхностная активность этих трубок сильно зависит от метода модификации. Гидролиз соответствующих карбидов в начале каждого аналитического цикла вызывает постоянное разрушение первоначальной структуры графитовой трубки. Процессы в таких трубках значительно отличаются от всех других трубок, т.к. в этих трубках аналиты и матрица могут взаимодействовать с оксидами и гидроксидами модификатора на стадиях сушки и пиролиза. Образование сравнительно больших количеств карбида лантана в процессе эксплуатации $La_2O_3 + 7C \rightarrow 2LaC_2 + 3CO$ значительно увеличивает концентрацию CO в газовой фазе.

Сведения о химической форме покрытий графитовой печи, характеристике образующего слоя и методике покрытия обобщены в табл. 4.10.

Обычная процедура получения карбидного покрытия при нормальном давлении сводится к импрегнированию (пропитыванию) графитовых печей с пиролитическим покрытием водными растворами солей Ta, W, Hf, Ti в течении 24 часов

Затем графитовые трубки сохнут в сушильном шкафу при $120^\circ C$ в течении 12 часов и несколько раз обжигаются уже в атомизаторе по обычной трехстадийной (сушка, пиролиз, атомизация) программе. Из табл. 4.10 видно, что изменения этой методики покрытия касаются в основном химического состава пропитывающего раствора и длительности обработки. Так, вначале графитовую трубку могут помещать в слабый водный раствор поверхностно-активного вещества Triton X-100, а затем в насыщенный раствор оксихлорида циркония. Еще один способ улучшить смачиваемость графитовой трубки – ультразвуковое воздействие.

Аналогичная методика покрытия основана на введении аликвот растворов карбидообразующего элемента в графитовую трубку непосредственно через дозировочное отверстие. Более эффективно последовательное введение растворов двух модифицирующих элементов (например, La и Zr). Более стабильное и качественное покрытие получают при повышенном или пониженном давлении. Так, простой и эффективный метод обработки трубок раствором тантала в смеси с HF, $H_2C_2O_4$ и H_2O_2 был предложен Zatka.

Таблица 4.10 – Карбид-модифицированное покрытие графитовых трубок

Модифицирующие элементы	Методика модификации	Химическая форма модифицирующих элементов	Распределение модифицирующих элементов по графитовой поверхности	Авторы, год
Ta, Nb	Обработка твердыми элементарными органическими соединениями	TaC, NbC	Твердый слой карбидов толщиной 100 – 150 мкм	Кузовлев, Кузнецов, Свердлина, 1973
La, Zr, B, Si, V, Mo, Ba	Введение дискретных аликвот	MoC _x , La(OH) ₃	Графитовые трубки достаточно однородно покрыты карбидообразующими элементами	Runnels, Merryfield, Fisher, 1975
Ti, Ta, Hf, W	Обработка при нормальном давлении 24 часа	–	Ta и W распределены по графитовой поверхности достаточно гомогенно; структура графита не меняется; распределение Ti и Hf неоднородно	Ortner, Kantuscher, 1975
Ta	Двухкратная обработка при пониженном давлении	TaC	TaC не полностью покрывает поверхность, он равномерно проникает в толщу графитовой стенки	Zatka, 1978
Zr	Обработка при пониженном давлении	ZrC	–	Havezov, Russeva, Jordanov, 1979
W, Zr	Обработка при нормальном давлении 24 часа	–	Структура графитовой поверхности остается неизменной	Ortner, Schlemmer, Welz, Wegscheider, 1985
Ta	Обработка суспензией Ta(OH) ₅	–	Соединения Ta образуют плотную сетку на графитовой поверхности	Fritzsche, Wegscheidr,

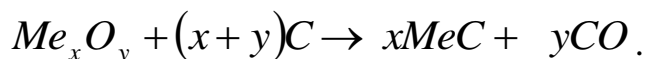
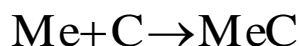
				Knapp, Ortner, 1979
Si, Ti (в виде хлорида)	Одно—, двукратная обработка при пониженном давлении	SiC	Во время использования Si испаряется из центра графитовой печи и оседает на ее концах	Driedger, Seitz, 1979
V, Cr, Mo, Zr, Ta	Обработка при нормальном давлении	В основном ZrO ₂ , частично – ZrC	Обработка не изменяет топографии поверхности. Zr распределяется в основном по поверхности «новой» печки. Для «старых» трубок концентрация Zr на поверхности составляет около 50% общей концентрации (≈0,1 %)	Vikrey, Buren, 1980
Ta, La, Zr	Одно—, двукратная обработка при пониженном давлении в течение 24 часов	–	Неравномерный с трещинами слой TaC; большое число трещин образуется после второй обработки	Wahab, Chakrabarti, 1981
Ta	Двух—, пятикратная обработка при пониженном давлении	TaC	TaC распределен в основном в микропорах графита. Увеличение времени и (или) количества обработок способствует формированию твердого слоя TaC	Takahashi, Kitahara, Hirabayashi, и др., 1981
Zr, Ta, V, Mo, W	Однократная обработка при нормальном давлении	–	Ta распределяется по поверхности гомогенно; Zr, W и Mo в основном группируются в отдельные частицы	Vickrey, Harrison, Ramelow, 1981
Hf	1) введение аликвот 2) двукратная обработка при пониженном давлении под воздействием ультразвука	HfC	Для первого способа Hf располагается в компактных зонах. Концентрация Hf в трубках импрегнированных (просочившихся) по второй методике, практически постоянна	Benzo, Fraile, 1984
Ti, Mo, W (в	Одно-, двукратная	В основном –	Карбиды преимущественно образуют	Almeida,

виде хлоридов)	обработка при пониженном давлении	WC, W ₂ C, W ₂ OC, MoC, Mo ₂ C, TiC; в меньшей степени – WO ₂ , TiO ₂	дискретные фазы, а не слой на графите. Частицы карбидов в основном концентрируются в порах графита. TiCl ₄ проникает через всю стенку трубки, в то время как проникновение W _x C незначительно. Потерь Ti, Mo и W при эксплуатации трубки не наблюдается	Seitz, 1986
W, Mo	Обработка при нормальном давлении	–	Структура графита не меняется	Ortner, Schlemmer, Welz, Wegscheider, 1985
Ta	Двухкратная обработка при пониженном давлении	TaC	–	Taddia, 1986
W	Испарение при пониженном давлении	В основном, W ₂ C; частично – W	Однородное покрытие толщиной 3 мкм. Возможно восстановление «старых» графитовых печей	Benzo, Castro, Cerrion, Flores, 1986
Ta	Нанесение физическим испарением (катодное распыление элемента-модификатора)	TaC	Плотный слой TaC толщиной ~ 4 мкм	Ortner, Birzer, Welz, Schlmmmer и др., 1986
Zr	Обработка при нормальном давлении в течение 24 часов	ZrC, ZrO ₂ , ZrO _{0,35}	Структура графита существенно не меняется	Tombers, Weidig, Wannemacher, Zensch, 1987
Nb (в виде NbCl ₅)	Однократная обработка при нормальном давлении	NbC	–	Soman, Gilbert, 1989

Ta, W, V, Mo, La	Одно-, двухкратная обработка при пониженном давлении в течение 90 минут	LaC	Обработка раствором La не изменяет структуру поверхности	Wehgi, Shugin, Shuyu, Sakai, 1989
Ta, W	Катодное распыление элемента-модификатора	–	Полное покрытие внешней поверхности трубки и платформы. На внутренней поверхности покрытие часто не полное	Welz, Schlemmer, Ortner, Wegscheider, 1989
Mo	Трехкратная обработка при пониженном давлении в течение 30 часов	–	Плотного слоя не образуется	Pantano, Sneddon, 1989
Ta, W	Однократная обработка при пониженном давлении	TaC, Ta ₂ O ₅ , WC, W	–	Chen, Zin, Zhou, Qi, Qian, 1990
Mo	Десятикратное введение аликвот	–	Mo– содержащие частицы на поверхности графитовой трубки	Shirasaki, Yonetani, Uchino, Sakai, 1991
W	Катодное распыление элемента-модификатора	–	Плотный однородный слой WC толщиной около 5 мкм	Benzo, Cecarelli, Carrion, Alvarez, Rojas, Rosso, 1992
W	Обработка при пониженном давлении в течение 30 минут и при нормальном - 18 часов	–	Неоднородное покрытие	Monteiro, Curtius, 1995

Пластиковый сосуд, содержащий графитовые трубки в вертикальном положении в 6% -ном растворе тантала, помещают в вакуумный эксикатор, соединенный с водоструйным насосом на 20-30 с. После высушивания графитовые трубки обжигают вначале при 1000°C, а затем в течение нескольких секунд при 2500°C. В случае катодного распыления покрытие образуется очень плотным, и такой атомизатор уже нельзя в полной мере назвать графитовым, как нельзя им назвать графитовую трубку, футерованную танталовой фольгой. Однако при использовании наиболее распространенного и наиболее простого метода – обработки атомизатора водными растворами соединений модификаторов при атмосферном давлении – плотного слоя карбидов не образуется, это доказано. Таким образом, в данном случае мы просто имеем дело с модификатором пролонгированного действия. Его очевидные достоинства – упрощение и ускорение анализа, во-первых, и, во-вторых, возможность использовать достаточно грязные реагенты для модифицирования.

Обычно при каждом включении карбид-модифицированных печек наблюдаются потери модифицирующего элемента. Для предотвращения этого рекомендуют дополнительные процедуры обработки. Самая простая из них – добавка раствора модифицирующего соединения в анализируемый раствор. В некоторых случаях очень благотворна дополнительная обработка трубки углеродосодержащими соединениями. Это связано с тем, что образование карбидов на поверхности, обрабатываемой графитовой трубкой происходит благодаря двум основным процессам:

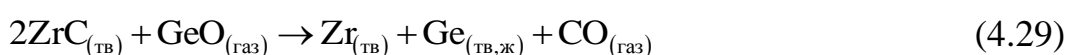


Из этого следует, что образование карбидов сопровождается частичным разрушением внутренней поверхности обрабатываемой трубки.

Модифицирование тугоплавкими карбидами может снижать активность графитовой поверхности в одной реакции и (одновременно) увеличивать ее в другой. Изменение чувствительности определения в таких трубках не может служить доказательством более высокой или более низкой поверхностной активности. Это связано с тем, что увеличение чувствительности может происходить благодаря предотвращению потерь аналита в виде летучих соединений на стадии пиролиза. Если эти соединения образовались в результате процессов восстановления, низкая химическая активность поверхности атомизатора препятствует их образованию. Однако, сравнительно высокая активность поверхности модифицированной трубки также может давать увеличение чувствительности в результате более интенсивного восстановления определяемого элемента из его соединений, или в результате их более полной диссоциации во время стадии атомизации.

Модифицирование графитовых трубок тугоплавкими карбидами увеличивает их устойчивость к окислению кислородом и, вследствие этого, увеличивается время жизни трубок. Трубки, модифицированные катодным распылением, слабее испаряются при эксплуатации, потери массы трубки

сокращаются. Значительно увеличивается устойчивость графитовых трубок к кислотам. Так, при анализе никелевых сплавов, растворение которых требует смеси кислот, графитовые трубки с пиролитическим покрытием начинают разрушаться уже после 5 циклов нагрева. Обработка трубок раствором борной кислоты увеличивает время жизни трубок до 200 циклов благодаря устойчивости образующегося на поверхности карбида бора к кислотам. Аналогично, возрастание устойчивости трубок, модифицированных инертными карбидами тантала и ниобия, связано с их химической устойчивостью к действию кислот. Устойчивость ZrC и WC по отношению к азотной кислоте незначительно отличается от устойчивости графита. Однако время жизни ZrC- и WC-модифицированных трубок в 2-3 раза выше, чем у стандартных с пиролитическим покрытием. Увеличение времени жизни связано со снижением пористости поверхности трубки. При атомизации в немодифицированных трубках кислота (например HClO₄), адсорбированная в графитовых порах, быстро испаряется, происходит своеобразный «микровзрыв», который разрушает структуру графита. Второй фактор, объясняющий увеличение времени жизни карбид-модифицированных трубок, – это блокирование карбидами активных центров на поверхности. Карбидообразующие элементы (Zr, Zr, Si, V, W и т.д.) при их определении в модифицированных печах катализируют процесс графитизации десорбированного углерода в графитовой трубке. Конечно, карбид на поверхности печи может принимать участие в химических реакциях образования соответствующих металла, оксида, хлорида или других соединений. Однако, при последующем нагреве в инертной атмосфере в присутствии большого количества углерода вновь образуется первоначальный карбид. Например, процесс атомизации германия в ZrC-модифицированных графитовых трубках можно представить следующими уравнениями:



Суммируя эти уравнения, получаем:



Из этих уравнений следует, что карбид циркония катализирует восстановление оксидов аналита (германия) графитом атомизатора. Концентрация свободного кислорода на стадии атомизации в таких трубках ниже, чем в стандартных атомизаторах.

В условиях, отличных от температурно-стабилизированной печи с платформой, в трубках, модифицированных тугоплавкими карбидами, может возрасти чувствительность определения элементов, имеющих прочные монооксиды с энергией диссоциации около 650 кДж/моль или более – Ge, W, Si.

Это связано с понижением концентрации кислорода в газовой фазе печи и сдвигу вправо равновесия $MO_{(газ)} \rightleftharpoons Me_{(газ)} + O_{(газ)}$. Причиной снижения концентрации свободного кислорода является каталитическое действие тугоплавких карбидов на окисление графита атомизатора кислородом, содержащимся в качестве примеси в инертном газе. Известно, что тугоплавкие карбиды W, Mo, Zr при температурах выше 1000°C очень легко окисляются. Образовавшиеся в результате окисления свободные металл, оксид или оксикарбид опять переходят в карбид в результате взаимодействия с графитом атомизатора, что уже было отмечено ранее.

Модифицирование карбидами печи предотвращает контакт между парами аналита и графитовой поверхностью. Поэтому первоначально этот прием применялся для атомно-абсорбционного определения элементов, образующих термостойкие карбиды, таких как B, Si, Cr, Be. Однако, следует учесть, что в реальных условиях в печи происходит своеобразная борьба между модифицирующими элементами и карбидообразующими определяемыми элементами за активные места на поверхности графита. Поэтому модифицирование не улучшает чувствительности определения РЗЭ и урана (за исключением иттербия). Этот прием также не эффективен для переходных элементов IV–VI групп побочных подгрупп.

Тем не менее, карбидное модифицирование графитных трубок значительно расширяет потенциальные возможности электротермической атомной абсорбции. В зависимости от структуры карбидного слоя и свойств карбида модификация может увеличить или уменьшить активность графита по отношению к аналиту или матрице. Часто карбиды на поверхности графитовой трубки действуют как типичный перманентный (постоянный) модификатор. В настоящее время окончательно не установлена корреляция между свойствами карбидов и соответствующих карбид-модифицированных трубок. Карбид-модифицированные трубки особенно эффективны для анализа образцов с большим содержанием кислот, органических экстрактов, элементоорганических соединений, твердых образцов, суспензий. Даже в условиях температурно-стабилизированной печи с платформой (STPF-условия) применение карбид-модифицированных графитовых трубок предпочтительно при определении Ge, Si и В. Перспективны исследования по применению карбид-модифицированных трубок вместе с химическими модификаторами, особенно, платиновыми металлами.

4.8. Химические модификаторы

Как было указано ранее, химические модификаторы – неотъемлемая часть метода температурно-стабилизированной печи с платформой STPF.

Химический модификатор – это реагент (или смесь реагентов), добавление которого к образцу или уменьшает влияния, или изолирует аналит в специальной форме таким образом, что позволяет разделить сигналы фона и атомного поглощения определяемого элемента. Идеальный химический модификатор – это реагент, который не только уменьшает фон и

взаимовлияния, но и увеличивает чувствительность определения аналита. Действие химических модификаторов сводятся, главным образом, к изменению летучести различных компонентов пробы.

Основные факторы действия модификаторов на анализируемую пробу обобщены ниже.

1. Эффективная термостабилизация высоко- и среднелетучих аналитов – свыше 30 элементов, среди них наиболее важные As, Bi, Cd, P, Pb, Sb, Se, Tl, Sn и т.д.
2. Образование новых, менее летучих химических форм аналита, например, таких как арсенит, арсенат, монометиларсенат, диметиларсенат, арсенобетин, арсенохолин и др. при определении общего содержания мышьяка в моче.
3. Увеличение летучести нежелательных сопутствующих компонентов пробы и их отгонка на стадии пиролиза, например, устранение хлоридной матрицы морской воды или мочи добавлением NH_4NO_3 , разбавлением HNO_3 , растворами аммониевых солей органических добавок, или использование на стадии пиролиза альтернативных инертных газов H_2 -Ar.
4. Преимущественное озоление, а не обугливание органических матриц (угли, сахар, кровь, твердые или суспензированные органические матрицы и т.д.) путем использования на низкотемпературной стадии пиролиза альтернативного газа, содержащего добавку воздуха или O_2 .
5. Превращение некоторых мешающих компонентов в менее вредные вещества, например, связывание сульфатов с помощью смешанных модификаторов, содержащих соли щелочноземельных металлов, таких как, Pd-Mg-Ba, Pd-Ba, Pd-Sr и т.д.
6. Модификатор действует как «испаритель», т.е. облегчает низкотемпературную атомизацию аналита раньше, чем происходит атомизация основной массы матрицы. Например, определение Cd, Pb и Zn в морской воде в присутствии щавелевой кислоты или добавка фреона 23 CHF_3 в инертный газ Ar на стадии очистки печи при 2700°C при определении Du в сыворотке крови.
7. Улучшение контакта между образцом и поверхностью атомизатора путем добавки смачивающих агентов и (или) органических реагентов для плавной, спокойной сушки и пиролиза.
8. Различные формы определяемого элемента превращает в одно соединение, что повышает точность анализа (например, при определении фосфора в маслах имеет место несколько форм фосфорных соединений с различной летучестью, добавление нитрата палладия позволяет получить один пик на стадии атомизации).
9. Увеличение чувствительности. В ряде случаев эффективная атомизация не может быть достигнута в отсутствие модификатора, например, при определении легколетучих оловоорганических соединений вследствие преждевременных потерь, которые можно значительно уменьшить в присутствии палладийорганического модификатора $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$.
10. Снижение или устранение неселективного (фонового) поглощения.

11. Лучшая устойчивость некоторых карбидпокрытых поверхностей (TaC, WC, NbC) к кислотам, органическим растворителям и экстрактам, коррозионным матрицам и т.д.
12. Подходящий модификатор может по-разному влиять на летучесть различных валентных форм определяемого элемента, что позволяет определять элемент в определенной ионной форме (например, добавка ацетилацетона дает возможность определить Cr(VI) в присутствии Cr(III) вследствие удаления ацетилацетоната хрома (III) на стадии озоления.)

Применению химических модификаторов в атомной абсорбции посвящены монографии авторов данного пособия, где изложены основные принципы их выбора, механизм действия и использования в аналитической практике. В данном издании мы приведем обобщающие данные по химическим модификаторам, позволяющие ориентироваться в их многообразии при электротермическом атомно-абсорбционном анализе сложных, многокомпонентных объектов (табл. 4.11). Отметим в заключение, что, несмотря на совершенствование аналитической аппаратуры, проблема повышения и правильности, и воспроизводимости атомно-абсорбционного метода анализа таких объектов остается по-прежнему актуальной аналитической задачей. Пренебрежение мерами по повышению точности результатов может исказить результат на порядок и более.

Таблица 4.11 – Использование химических модификаторов ($T_{\text{пирол}}$ – температура пиролиза, PrO – предел обнаружения, Zeeman STPF – условия температурно–стабилизированной печи с платформой и зеемановским корректором фона)

Анали т	Матрица	Модификатор	Комментарии
Ag	Кислотный минерализат	4% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + 2% тиомочевина	Минерализат $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$
Ag	Водный раствор	Аскорбиновая кислота, соль $\text{Ca}(2+)$, Тритон X – 100	
Ag	Кровь, зубы, моча	4% NH_4NO_3 – 0,05% Тритон X – 100	$T_{\text{пирол}} 700^\circ\text{C}$, $\text{PrO} 0,4$ мкг/л
Ag	Высокоминерализованные шахтные воды	$4 \cdot 10^{-5}$ М сульфат о-фенантролина + $8 \cdot 10^{-6}$ М пирогаллоловый красный	$\text{pH}=7$, допустимая концентрация Cl^- – 0,01М
Ag	Летучая угольная зола, горные породы	0,62 мкг Pd	$T_{\text{пирол}} 700^\circ\text{C}$, $\text{PrO} 1,9$ пг
Ag	Печень, молоко, листья растений	5 мкг NH_4SCN	Атомизатор – Мо трубка, $T_{\text{пирол}} 500^\circ\text{C}$
Ag	Морская вода	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Предварительная обработка $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; $T_{\text{пирол}} 800, 900$ и 1100°C , $\text{PrO} 0,5-1,1$ мкг/л; STPF
Al	Водный раствор (кислоты, хлорид-ионы)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	С модификатором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ множественные пики, особенно в «старых» трубках; $T_{\text{пирол}} >1700^\circ\text{C}$, Zeeman STPF
Al	Цветные и черные сплавы	0,1М сульфосалициловая, хромотроповая кислоты, бензолсульфо кислота, смесь сульфосалициловой кислоты с ализариновым красным 3	$\text{PrO} - 5 \cdot 10^{-5}\%$ (медные сплавы), $9 \cdot 10^{-5}\%$ (сплавы железа); отпадает необходимость отгонки HCl
Al	Пиво	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – Тритон X-100	$\text{PrO} 6,4$ мкг/л

Al	Биологические ткани, моча	$Mg(NO_3)_2$ – Тритон X-100, HNO_3	
Al	Биологические стандартные образцы: целлюлоза, кукуруза, яйца, мука, мясо, молоко, крахмал	$Mg(NO_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1400^\circ\text{C}$; STPF
Al	Кости, зубы	$Ca(NO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$	$T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$, Zeeman STPF, разложение HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 1450^\circ\text{C}$; Zeeman STPF
Al	Кости	0,1% $Ca(NO_3)_2$ – 1% HNO_3	Модификатор добавляют только к стандартным растворам; $T_{\text{пирол}} 1400^\circ\text{C}$; STPF
Al	Кости, волосы, зубы	$Mg(NO_3)_2$	Устраняет влияние Ca
Al	Зубы, устрицы, листья растений	1 г/л $K_2Cr_2O_7$	$T_{\text{пирол}} 1400^\circ\text{C}$; устраняет влияние фосфат-ионов
Al	Цереброспинальная жидкость, сыворотка, моча	$Mg(NO_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1400^\circ\text{C}$
Al	Жвачка	0,2% $Mg(NO_3)_2$ – 4% H_2O_2 – 1% HNO_3 – 8% C_2H_5OH	Озоленный образец диспергирован в растворе модификатора; температура сушки 200°C ; быстрый нагрев
Al	Пищевые продукты: фасоль, хлеб, мясо, молоко, чай и т.д.	$Mg(NO_3)_2$	STPF
Al	Пищевые продукты: яйца, рыба, мясо, фрукты, овощи, чай и т.д.	50 мкг $Mg(NO_3)$ – 0,3 % HNO_3	Разложение HNO_3 – $HClO_4$; $T_{\text{пирол}} – 1000^\circ\text{C}$; ПрО 0,24 нг; STPF
Al	Молочные десерты	Pd – $Mg(NO_3)_2$	Введение суспензии (slurry); $T_{\text{пирол}} – 800$ и 1700°C

Al	Молоко, молочные коктейли	Mg(NO ₃) ₂ , Pd, HF, H ₃ PO ₄	T _{пирол} 1500°C, предпочтителен Mg(NO ₃) ₂
Al	Плазма, сыворотка	HNO ₃ – Тритон X-100; Mg(NO ₃) ₂	Оба разбавителя удовлетворительны; T _{пирол} 1400 или 1700°C, соотв.; STPF
Al	Моллюски	10 mM Mg(NO ₃) ₂	Микроволновое разложение 3 M раствором HNO ₃ ; T _{пирол} 800 или 1700°C
Al	Si	Mg(NO ₃) ₂	Устранение влияния HF
Al	Зубы	0,2% Mg(NO ₃) ₂ – 2% HNO ₃ – 0,2% Тритон X – 100	Дозирование твердых образцов: диапазон рабочих концентраций 0,2 – 100 мкг/г
Al	Вода	Pd – Mg(NO ₃) ₂	T _{пирол} 1100 °C; STPF
As	Водные растворы	Pd(NO ₃) ₂ 15 мкг Pd – 10 мкг Mg(NO ₃) ₂	Изучен механизм атомизации; STPF
As	Водные растворы, моча	Сравнение различных химических модификаторов: Co, Cu, Ni, Pd, Ni – H ₂ O ₂ , Ni – K ₂ S ₂ O ₈ , Ni – KMnO ₄ , Pd – H ₂ O ₂ , Pd – K ₂ S ₂ O ₈ , Pd – KMnO ₄	Оценены «эффективные» температуры атомного пара
As	Пиво	100 мкг Ni – 400 мкг аскорбиновой кислоты	Введение суспензии озоленной пробы; T _{пирол} 800 и 1400°C; Zeeman STPF
As	Съедобные овощи, масла	PdCl ₂	Образец солибилизован в 3M этанольном растворе KOH; T _{пирол} 1400 °C
As	Пигменты на основе оксида Fe(III)	25 мкг Ni – 0,1 % Triton X – 100	Дозирование суспензий (slurry); T _{пирол} - 1400°C; Про 0,05 мкг/г; STPF
As	Рыба	50 мкг Ni	Разложение HNO ₃ – H ₂ O ₂
As	Волосы	Pd – Mg (NO ₃) ₂	Дозирование твердой измельченной до 5 мм пробы для выяснения фонового и повышенного содержания As
As	H ₃ PO ₄	Pd, Ni	Предпочтителен Pd; калибровка по методу стандартных добавок
As	Элюенты	Pd, W и Pd – W	6мкг Pd – 20мкг W – оптимальны для

	высокоэффективной жидкостной хроматографии		мышьякоорганических веществ; $T_{\text{испарение}} 1400-1500^{\circ}\text{C}$
As	Пыжи дробовых патронов	100 мкг/мл Ni	$T_{\text{пирол}} 1000^{\circ}\text{C}$
As	Ткани морских животных	50 мкг Ni или 15 мкг Pd – 10 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Межлабораторный эксперимент; оба модификатора пригодны; $T_{\text{пирол}} 1100 - 1300^{\circ}\text{C}$
As	Ткани	Pd – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Дозирования суспензии в 0,015% Тритон X-100; $T_{\text{пирол}} 480^{\circ}\text{C}$ (воздух) и 1200°C (Ar)
As	Морская вода	Сравнение различных химических модификаторов: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Pd – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Pd восстановленный, LaCl_3 , ZrOCl_2 , AgNO_3	Предпочтителен 0,8 мкг Pd – 4 мкг аскорбиновой кислоты; $T_{\text{пирол}} - 1200^{\circ}\text{C}$; STPF
As	Моча	25 мкг Rh в виде $(\text{NH}_4)_3 \text{RhCl}_6 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ – 1,2 мг лимонной кислоты	Разбавление пробы 1:4; $T_{\text{пирол}} - 1600^{\circ}\text{C}$; влияние фосфатов лучше устраняется смесью Rh – лимонная кислота; ПрО 25 пг; ПрО 6,3 нг/мл; Zeeman
As	H_2O	Ni, Pd – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2 - \text{Ar}$	Zeeman STPF
Au	Ag	Ag матрица	
Au	Водный раствор	Аскорбиновая кислота	$T_{\text{пирол}} 700^{\circ}\text{C}$; изучен механизм
Au	Водные растворы	Несколько компонентов на уровне мкг: Au, MgCl_2 , NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, Pd – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Изучена конденсация паров
Au	Водные растворы	V	$T_{\text{пирол}} 600 - 900^{\circ}\text{C}$; Zeeman STPF
Au	Водные растворы и органические растворители	Аскорбиновая кислота, глюкоза, сахара	Изучен механизм
Au	Водные растворы, руды	0,1 % V	$T_{\text{пирол}} 600^{\circ}\text{C}$; изучен механизм стабилизации

Au	Геологические стандартные образцы: минералы, горные породы, руды	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 700^\circ\text{C}$
Au	Геологические образцы	5 мкг Pd	$T_{\text{пирол}} 900^\circ\text{C}$; STPF
Au	Молоко, печень, листья растений	100 мг/мл тиомочевины	Мо трубчатый атомизатор; $T_{\text{пирол}} - 720^\circ\text{C}$; ПрО 130 пг/л
Au	Руды, силикаты	0,1% V	$T_{\text{пирол}} 450, 600$ и 900°C ; характеристическая концентрация 1 пг; ПрО – 0,1 мкг/г
Au	Сыворотка, моча	Cu, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Re – Rh в отсутствии в присутствии 20 мкг аскорбиновой кислоты или NH_4SCN	$T_{\text{пирол}} 700 - 1000^\circ\text{C}$; лучшая чувствительность для Re – Rh, Pd – аскорбиновая кислота и Rh – аскорбиновая кислота
B	Сплавы Ni, Cu – Ni; стали	10 mM $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – 10 mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – 0,8% аскорбиновая кислота	$T_{\text{пирол}} 1400^\circ\text{C}$; графитовая трубка обработана предварительно Ti – W
B	Водные растворы	Ca – Mg, Ti – аскорбиновая кислота, обработка трубок La или W	Лучшая чувствительность для Ca – Mg; изучен механизм
B	Сплавы на основе кобальта	60 мкг Ni – 20 мкг Zr	Окончательное разложение в 0,2% HNO_3 , нейтрализация раствором NH_4OH ; $T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$; обработка трубки Zr
B	Сплавы на основе Fe, Ni, Fe – Ni	Ni – Zr в графитовой трубке, обработанной Zr	
B	Растения	Ni, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Введение суспензии; рекомендован Ni
B	Листья растений	Ca, La, Mg, Ni, Y; трубки обработаны Ta или W; футеровка Ta-фольгой	10 мкг Ca (в виде CaCl_2) предпочтительно; $T_{\text{пирол}} 1350^\circ\text{C}$
B	Вода	0,5 мг/л Ca(II)	$T_{\text{пирол}} 1000^\circ\text{C}$
B	Речная, сточная вода	Ni, Pd, аскорбиновая кислота, NaF, графитовые трубки, покрытые Ta, V, Zr	Лучшие результаты дают 20 мкг Ni на покрытии из Zr; $T_{\text{пирол}} - 900^\circ\text{C}$

Va	Морская вода, отложения	Si – V	$T_{\text{пирол}} 1150 - 1200^{\circ}\text{C}$, характеристическая масса 5,6 пг; Zeeman
Va	Твердые образцы	Молибдат, молибдованадат, ванадат	Устраняется влияние PO_4^{3-} и SiO_3^{2-}
Va	Вода	ЭДТА и $\text{H}_2 - \text{Ar}$	Атомизатор – W нить; ЭДТА подавляет влияние Ca; ПрО 2 пг; характеристическая масса 3,6 пг
Ve	Биологические материалы, печень, вода	1 мМ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Кислотное разложение проб; $T_{\text{пирол}} - 1250^{\circ}\text{C}$
Ve	Летучая угольная зола, отложения, силикаты, почва	Pd	Разложения в 0,1 М HNO_3 ; возможен безэталонный анализ; $T_{\text{испарения}} - 1100^{\circ}\text{C}$; характеристическая масса 0,41 пг; STPF
Ve	Отложения	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Разложение $\text{HNO}_3 - \text{HF}$; $T_{\text{пирол}} 1500^{\circ}\text{C}$
Ve	Вода (сточная, питьевая)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Вольфрамовый атомизатор; $T_{\text{пирол}} 1400^{\circ}\text{C}$; ПрО – 0,16 пг
Vi	Водные растворы	Сравнивали 12 модификаторов: Ag, Au, Cd, Co, Fe, Mo, Pb, Pd, Pt, La, Zn	Cd и Pb увеличивают сигнал; Pd – депрессирует; Co, Mo, Zn дают двойные пики
Vi	Кровь, сыворотка	$\text{PdCl}_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3$	Депротенирование сыворотки с помощью HNO_3 ; температура сушки 95, 110, и 200°C ; $T_{\text{пирол}} - 1030^{\circ}\text{C}$; Zeeman STPF
Cd	Al_2O_3 высокой чистоты	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (матрица); $\text{PdCl}_2, \text{NH}_4\text{NO}_3$	Образец сплавляют с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Na}_2\text{CO}_3$; рекомендуется NH_4NO_3 ; $T_{\text{пирол}} 1100^{\circ}\text{C}$; атомизация со стенки
Cd	Водные растворы	$(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4, (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	1% S в CS_2 Мо трубчатый атомизатор
Cd	Биологические стандартные образцы: устрицы, листья растений	Альтернативный газ (воздух) на стадии пиролиза	Pt трубчатый атомизатор; $T_{\text{пирол}} 1450^{\circ}\text{C}$
Cd	Кровь	$\text{HNO}_3, (\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4, (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	Депротенирование 1М раствором HCl и разбавление 1М HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 300^{\circ}\text{C}$

Cd	Кровь	$Mg(NO_3)_2 - (NH_4)_2 HPO_4$	Химический модификатор добавляется только к стандартным растворам; $T_{\text{пирол}} -450^{\circ}C$; платформа; измерение высоты пика
Cd	Поверхностные воды, в том числе шахтные	0,005 М сульфат о-фенантролина	Испарение со стенки; $T_{\text{пирол}} 400^{\circ}C$; измерение площади; $PrO 0,005$ мкг/л
Cd	Кровь, молоко, моча	6 мкг/мл Pd – 500 мкг/мл NH_4NO_3	$T_{\text{пирол}} 700^{\circ}C$; $PrO 0,5$ мкг/л; Zeeman STPF
Cd	Кровь, слюна	2% HNO_3 – 0,1% Тритон X-100, 0,2% $((NH_4)_2HPO_4)$ – 2% HNO_3	Разбавление пробы раствором модификатора 1:1; $T_{\text{пирол}} 350^{\circ}C$; STPF
Cd	Кровь, моча	20 мкг Pd, 30 мкг Pd – 20 мкг $Mg(NO_3)_2$, 50 мкг Pd – 500 мкг NH_4NO_3	Предпочтителен палладий – магниевый модификатор; $T_{\text{пирол}} 700^{\circ}C$; очистка модификатора от загрязнений непосредственно в трубке прокаливанием при $1200^{\circ}C$
Cd	Капуста, мука, печень, породы, отложения, почва, чай	Pd, NaH_2PO_4 , аскорбиновая кислота	Платформа, покрытая Та-фольгой; $T_{\text{пирол}} -1200^{\circ}C$
		Pd – щавелевая кислота, Pd, аскорбиновая кислота	Предпочтительны смешанные модификаторы и платформа с W-фольгой
Cd	Диетические пищевые продукты	Обработанная соединениями Mo платформа	Разложение $HNO_3 - V_2O_5$; $T_{\text{пирол}} 450^{\circ}C$; STPF
Cd	Мука	5 мкг Pd	Внесение суспензии (Slurry) в 0,1% Тритоне; $T_{\text{пирол}} 500^{\circ}C (O_2)$ и $700^{\circ}C (Ar)$; $PrO - 0,28$ нг/г
Cd	Волосы, водоросли	Триэтилфосфит, триэтилфосфат, триметилфосфит, $NH_4H_2PO_4$	Температура испарения $950^{\circ}C$, $T_{\text{пирол}} 700^{\circ}C$; вследствие более низкого холостого предпочтителен первый газообразный модификатор
Cd	H_3PO_4	H_3PO_4 (матрица); разбавление 1:4	$T_{\text{пирол}} 350^{\circ}C$; $PrO 3$ пг или 1 мкг/л
Cd	Печень, растения, устрицы	сера	Внесение суспензии; Mo трубчатый атомизатор
Cd	Растения	50 мкг $NH_4H_2PO_4$ – 1 мкг $Mg(NO_3)_2$ – 2 мкг $AlCl_3$ – 5% бутанола	Разложение в 0,2М HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 950^{\circ}C$; бутанол улучшает смачивание платформы

Cd	Морская вода	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	Zeeman STPF; многократное дозирование
		800 мкг NaOH	$T_{\text{пирол}} 1400^\circ\text{C}$; ПрО 15 нг/л
		Щавелевая, лимонная, молочная, аскорбиновая кислоты, ЭДТА, H_3PO_4 , HNO_3	Рекомендуется щавелевая кислота; понижается температура атомизации; ПрО 3 нг/л с многократным дозированием; Zeeman; атомизация со стенки
Cd	Почва	Сравниваются различные модификаторы: 0,6% HNO_3 , 5 мкг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 30 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 200 мкг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – 10 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Предпочтителен 5 мкг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $T_{\text{пирол}} - 750^\circ\text{C}$; STPF
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Разложение $\text{HNO}_3 - \text{HCl} - \text{HClO}_4$
Co	Водные растворы	10 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 5 мкг Pd – 15 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 200 мкг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – 10 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Графитовый атомизатор с поперечным нагревом
Co	Кровь	50 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Микроволновое разложение; $T_{\text{пирол}} 1400^\circ\text{C}$
Co	Печень	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Разложение HClO_4 ; модификаторы не рекомендуются благодаря ошибке чрезмерной (излишней) коррекции с D_2 – корректором; STPF
Co	Растения, растительный корм	50 мкг NH_4VO_3 – 100 мкг NH_4NO_3 – 50% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$T_{\text{пирол}} 1300^\circ\text{C}$; дозирование твердых образцов
Co	Сыворотка	10 мкг $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1300^\circ\text{C}$; ПрО 0,7 мкг/л; STPF
Cr	Водные растворы минеральных кислот	Графитовые печи, обработанные W или Zr	$T_{\text{пирол}} 900^\circ\text{C}$; ПрО 0,45 и 0,48 мкг/л, соответственно
Cr	Биологические материалы, продукты	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Сухое разложение образцов; STPF
Cr	Геологические стандартные образцы,	Аммонийная соль ЭДТА	

	отложения		
Cr	Детское молочное питание	0,5 % $Mg(NO_3)_2$ – 0,2% Тритон – 0,2% HNO_3	Разбавление пробы раствором модификатора 1:1; графитовые трубки, обработанные La
Cr	Растения, осадки	$NaVO_3$, $Mg(NO_3)_2$ и $Pd(NO_3)_2$	Предпочтителен $NaVO_3$
Cr	Дождевая вода, сыворотка	20 мкг $Mg(NO_3)_2$, 1 мкг Rh, 1 мкг Pt	$T_{\text{пирол}}$ 1100-1400°C; протестировано множество модификаторов; характеристическая масса 2,8 – 3,2 пг
Cr	Морская вода, сыворотка, моча	5 мг/мл $Ca(NO_3)_2$ – $Mg(NO_3)_2$ 20 мкг V; 20 мкг V – 20 мкг Mo	$T_{\text{испарения}}$ 1550°C Увеличение времени жизни атоизатора
Cr	Моча	2 % HNO_3 – 0,001 % Тритон X-100	$T_{\text{пирол}}$ 800°C; ПрО 0,5 мкг/л
Cr	Воды береговые, морские	10 мкг $Mg(NO_3)_2$; 2,5 мкг Na_2WO_4	Лучший ПрО с $Mg(NO_3)_2$
Cu	Водные растворы	Mo, Pd, W; Mo и W – обработанные платформы	изучена кинетика атомизации; $T_{\text{пирол}}$ 1300, 1400, 1300, 1400 и 1300°C, соответственно; STPF
Cu	Природные воды, в том числе высокоминерализованные шахтные	0,005 М пиридилазорезорцин	Испарение со стенки; D_2 – корректор; ПрО 0,1 мкг/л
Cu	Стекло	0,5 мг NH_4F	Введение суспензии (slurry) (30 мг/5мл 10%-ного глицерина); $T_{\text{пирол}}$ - 700°C
Cu	Биоптаты печени	Pd – $Mg(NO_3)_2$ – 0,2 % Тритон X-100	Введение твердых образцов; $T_{\text{пирол}}$ 1100°C
Cu	Плазма, сыворотка	1% $NH_4H_2PO_4$ – 0,6% $Mg(NO_3)_2$ – 0,4 % Тритон; Pd – $Mg(NO_3)_2$	50 – кратное разбавление пробы раствором модификатора; предпочтительно модифицирование PO_4^{3-} ; $T_{\text{пирол}}$ 900°C; Zeeman STPF
Cu	Морская вода	700 мкг NH_4NO_3	$T_{\text{пирол}}$ 1500°C; ПрО 0,07 мкг/л; 5×20 мкл многократное дозирование; Zeeman STPF
Cu	Сливки молочные	15 мкг Pd – 10 мкг Mg(в виде нитратов)	$T_{\text{пирол}}$ 1000°C; ПрО 0,47 мкг/л; Zeeman STPF

Fe	Рыба, печень, SeS	20 мкг Ni, 50 мкг Mg(NO ₃) ₂	Рекомендован Ni; T _{пирол} 1450 °C
Ga	Корунд Al ₂ O ₃	Матрица Al ₂ O ₃	Дозирование твердых образцов; атомизация со стенки и с платформы; T _{пирол} 800 °C
Ga	Водные растворы	Аскорбиновая кислота	T _{пирол} 600 °C; STPF; нерезонансная линия
Ga	Водные растворы	Исследованы 0,001 М ксиленоловый оранжевый, ализариновый красный, пирокатехиновый фиолетовый, сернокислые о-фенантролин и 8-оксихинолин, ПАР, трилон Б, аскорбиновая кислота	Характеристические массы составили (пг) 37; 66; 35; 30; 37; 40; 92; 92, соответственно; m _{хар} без модификатора 92 пг
Ga	Водные растворы	Нитраты Al, Ca, Co, Cu, K, Mg, Na, Ni; ЭДТА	50 мМ (NH ₄) ₄ ЭДТА – 20 мМ Ni(NO ₃) ₂ – 1 мМ Al(NO ₃) ₂
Ga	Водные и хлороформные растворы	Аскорбиновая, лимонная, щавелевая кислоты, глицерин, полиэтиленгликоль, моносахариды	Наиболее эффективны аскорбиновая кислота и фруктоза
Ga	Уголь, летучая угольная зола	Нитраты, Al, Co, Mg и Ni, PdCl ₂ , (NH ₄) ₄ Mo ₇ O ₂₄	Суспензия в 20% C ₂ H ₅ OH; рекомендован Ni; T _{пирол} 1200 °C
Ga	Сложные образцы	Ni(NO ₃) ₂	STPF с платформой без покрытия
Ga	Объекты окружающей среды	Cu – V	Графитовая трубка, футерованная Ta-фольгой
Ge	Водные растворы	Pd, Mg(NO ₃) ₂	T _{пирол} 1000 °C (Mg), 1400 °C (Pd)
Ge	Водные растворы	Растворы HNO ₃ , HClO ₄ , KOH, NaOH; графитовые печи, покрытые W или Zr; 20% CO – N ₂	Предотвращается преждевременное улетучивание GeO; T _{пирол} 900 °C
Ge	Биожидкости	0,5 % Ca – 0,25% Тритон – 1% HNO ₃	Разбавление пробы раствором модификатора 1:3; T _{пирол} 1000 °C; PrO 1,7 нг
Ge	Хлоридные и сульфатные матрицы	Нитраты Al, Co, Cu, Mg, Na, Ni; ЭДТА, CH ₃ COONH ₄ ; аскорбиновая кислота	Рекомендовано 10 мМ Co(NO ₃) ₂ – 20 мМ Al(NO ₃) ₃ – 0,2 М HNO ₃ ; T _{пирол} 870 C; для СГ матрицы добавляют 0,2 М CH ₃ COONH ₄ ; для

			SO_4^{2-} – матрицы добавляют 0,1 М аскорбиновую кислоту
Ge	Летучая угольная зола, Ge-органические соединения	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
Ge	Чеснок, женьшень	30 мкг $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ – 10 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$
Ge	Лекарственные травы, женьшень, чай	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$	Разложение HNO_3 – HF
Ge	NaCl, цинковый шлак	Сравнены различные модификаторы: NH_4NO_3 , $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ при концентрации 0,25 мкмоль	$T_{\text{пирол}} 1000^\circ\text{C}$; NaCl не влияет до концентрации 300 мкг; непокрытые трубки
Ge	Моча	Ca, La, Mg, Mg – Pd, Ni, Pd, Pt, органические кислоты, ЭДТА, тиомочевина, HNO_3 , H_3PO_4	Рекомендовано разбавление 0,1 М раствором La(III) 1:4; $T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$; ПрО 133 пг
Hg	Рыба, водные растения, отложения	15 мкг Pd	$T_{\text{испарения}} 400^\circ\text{C}$; $T_{\text{атомизации}} 1000^\circ\text{C}$; характеристическая масса 0,1 нг
Hg	Капуста, рыба, шпинат	Тиоацетамид, PdCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	Разложение HNO_3 , дозирование суспензии; $T_{\text{пирол}} 220\text{-}240^\circ\text{C}$
Hg	Питьевая вода	TeO_2 – HCl	
Hg	Почва	Au, Ir, Pd, Rh, Au – Rh, электроосажденные Pd или Rh	Pd или Au – Rh могут служить перманентными модификаторами; характеристическая масса 80 – 200 пг; Zeeman STPF
Hg	Моча	Pd	Zeeman
In	Водные растворы, цинк и цинковые сплавы	Исследованы 0,001М ксиленоловый оранжевый, ализариновый красный, пирокатехиновый фиолетовый, сернокислые	Рекомендован сернокислый о-фенантролин; испарение с платформы с покрытием; D_2 -корректор; $T_{\text{пирол}} 900^\circ\text{C}$; ПрО 0,1 пг

		о-фенантролин и 8-оксихинолин, ПАР, трилон Б, аскорбиновая кислота	
In	Водные растворы Cl^- – содержащие растворы	50 мМ $(\text{NH}_4)_2$ ЭДТА – 4 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – 0,3 М NH_3 – 1 мМ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Увеличение чувствительности в 20 раз; увеличение допустимых количеств Cl^- – ионов в 400-1000 раз
In	Геологические образцы, породы, осадки	Pd – $(\text{NH}_4)_2$ ЭДТА	Атомизация из V-образной лодочки предпочтительна
In	Моча	20 мкг PdCl_2	$T_{\text{пирол}}$ 1200°C; непокрытые графитовые трубки; Zeeman
In	Водные растворы	Pd – $(\text{NH}_4)_4$ ЭДТА	Улучшена эффективность атомизации
In	Водные растворы	Zr– или W– обработанные графитовые трубки; добавка O_2 или CO	Изучен механизм атомизации; рассчитано значение E_a
K	Биологические стандартные образцы: моллюски, растения, ткани	тиомочевина	Разложение HNO_3 – H_2O_2 ; Мо-трубчатый атомизатор; ПрО 0,12 нг в аликвоте 1 мкл
Li	Эритроциты	0,2 М K_2HPO_4 – 1% Тритон	ПрО 50 пг; атомизация со стенки
Li	Почечная жидкость, плазма	Платформа, футерованная Ta-фольгой	$T_{\text{пирол}}$ 400 и 800°C; ПрО 45 нмоль/л
Mn	Водные растворы	800 мкг/мл Ca^{2+} – 0,5 М H_3PO_4 – 0,5 М HNO_3	$T_{\text{пирол}}$ 1100°C; STPF, атомизация со стенки
Mn	Водные растворы Cl^- – содержащие растворы	HNO_3	Устраняется влияния хлоридов Ba, Ca, Mg, Sr
Mn	Раствор MgCl_2	Аскорбиновая кислота	Аскорбиновая кислота предотвращает потери Mn при $T_{\text{пирол}} > 700^\circ\text{C}$
Mn	Печень, молоко, растения	10 мкг тиомочевины; H_2 – Ar – газ	Мо-трубчатый атомизатор; $T_{\text{пирол}}$ 1000°C
Mn	Порошковое молоко	Pd – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Разложение 0,8 М HNO_3 ; $T_{\text{пирол}}$ 1200°C; Zeeman

			STPF
Mn	Морская вода	NaOH	T _{пирол} 1400°C
Mn	Сыворотка	0,2% Mg(NO ₃) ₂	Разбавление пробы раствором модификатора 1:1
Mn	Силикатные породы	40 мкг Ni – 19 мкг Mg – 18 мкг Pd	Сплавление с Na ₂ CO ₃ – H ₃ BO ₃ ; рекомендован Ni; T _{пирол} 1000°C; Zeeman STPF
Mn	Продукты питания	5 % аскорбиновая кислота	Разложение в автоклаве; T _{пирол} 1000°C; ПрО 0,04 мкг/л
Mn	Моча	0,2 % Mg(NO ₃) ₂	Разбавление 1:1
Mo	Волосы, сыворотка	CaF ₂	
Mo	Детское питание, молоко	0,005 % BaF ₂ - октанол	ПрО 0,89 мкг/л
Mo	Печень	BaF ₂ на обработанной La платформе	T _{пирол} 1800°C
Mo	Молоко	0,3 % HNO ₃ ; 0,005 % BaF ₂	T _{пирол} 600 и 1700°C; ПрО 0,89 мкг/л с BaF ₂
Mo	Рис	CaCl ₂ в La-обработанной графитовой печи	Устраняется влияние SO ₄ ²⁻
Mo	Сыворотка	Mg(NO ₃) ₂ , BaF ₂ , HNO ₃ , Pd – Mg(NO ₃) ₂ Pd – NH ₂ OH · HCl	T _{пирол} 600 и 1700°C; характеристическая масса 18, 22, 17, 12 и 13 пг, соответственно
Mo	Сыворотка	0,005 % Mg(NO ₃) ₂ – 0,05% Тритон	T _{пирол} 600 и 1900°C
Mo	Вода	Pd – Mg(NO ₃) ₂ , Pd – NH ₂ OH · HCl	T _{пирол} 600 и 1800°C
Ni	HNO ₃ – минерализаты объектов окружающей среды	0,0002 – 0,0005M раствор пиридилазорезорцината палладия	T _{пирол} 1200°C
Ni	Сыворотка	NH ₄ VO ₃ на Mo-покрытой графитовой трубке, La	Образцы пациентов, больных раком
P	Водные растворы	Zr	Изучен механизм
P	Печень, растения	HF, NaF, NH ₄ F, Pd, KF, CsF	Рекомендован NaF; T _{пирол} 1350°C
P	Ткани, листья чая	Pd – Ca	T _{пирол} 1600°C
Pb	Воздушные фильтры	200 мкг NH ₄ H ₂ PO ₄ – 70 мкг Mg(NO ₃) ₂ ·	Разложение HNO ₃ -HClO ₄ ; окончательно раствор

		$6\text{H}_2\text{O} - 1\% \text{HNO}_3$	1%-ный по HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 900^\circ\text{C}$; $\text{PrO } 0,03 \text{ мкг/м}^3$
Pb	Воздушная взвесь	1,5 мкг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Разложение в бомбе HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 700^\circ\text{C}$; STPF
Pb	Водные растворы	200 мкг аскорбиновой кислоты	$T_{\text{пирол}} 700^\circ\text{C}$; изучен механизм
		Аскорбиновая, щавелевая кислоты, 1 % HNO_3	Предложен газофазный механизм реакции
		$\text{H}_2 - \text{Ar}$	H_2 устраняет влияние Cl^- – ионов
		K, Mg, Ni, Pd, Pt, Ti, Y	В присутствии модификатора увеличивается «эффективная температура испарения»
		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, CrCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Изучен механизм атомизации; температура появления до 1400 К
Pb	Cl^- – содержащие водные растворы	Pd	Изучено влияние катионов и кислот
Pb	Водные растворы	300 мкг/л $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 0,1% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и HNO_3	Исследованы 3 различных атомизатора; рекомендован Pd на графитовой поверхности с Ta-платформой
Pb	Поверхностные воды, в том числе высокоминерализованные шахтные	0,005M ПАР; 0,004M иминодиметиленфосфоновая кислота	$T_{\text{пирол}} 580^\circ\text{C}$; $\text{PrO } 0,2$ и $0,1 \text{ мкг/л}$, соотв.
Pb	Поваренная соль	0,005M этанольный раствор пиридилазорезорцината Pd(II)	$T_{\text{пирол}} 1200^\circ\text{C}$; $\text{PrO } 2 \cdot 10^{-6} \%$
Pb	Соли меди, сплавы на основе меди	0,01 M аминокполифосфоновые кислоты: иминодиметиленфосфоновая, нитрилтриметиленфосфоновая, этилендиаминтетраметиленфосфоновая и др.	$\text{PrO } 9 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}$; $1,3 \cdot 10^{-5} \%$, соотв. D_2 - корректор
Pb	Водные растворы	$\text{Pd} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1100^\circ\text{C}$
Pb	Водные растворы	W	Масса модификатора варьируется в широком диапазоне

Pb	Пиво	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Zeeman STPF; ПрО 0,87 мкг/л
Pb	Кровь	10мМ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – 150мМ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – 20мМ HNO_3	$T_{\text{пирол}} 700^\circ\text{C}$; раствор для разбавления пробы содержит также $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, щавелевую кислоту, Тритон и антивспениватели; STPF
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Zeeman STPF
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – PdCl_2	
		0,2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – 0,1% Тритон	Разбавление пробы 1:9; $T_{\text{пирол}} 700^\circ\text{C}$; STPF
		1% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – 0,5М HNO_3	После осаждения белков
		20 нг Pd – 200 мкг лимонной кислоты – 10мМ HNO_3	$T_{\text{пирол}} 800^\circ\text{C}$ (O_2) и 1100°C (Ar); характеристическая масса 15 пг
Pb	Кровь, сыворотка, водоросли, чайные листья, частички выхлопных газов	0,5мкг/мл Pd – 2% лимонная кислота; 0,3% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - 0,3% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – 8% лимонная кислота	$T_{\text{пирол}} 600^\circ\text{C}$ и 800°C , соотв.; ПрО 0,1 мкг/л; характеристическая масса 10 пг; STPF
Pb	Сыр, молоко, яйца	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Сухое озоление при 460°C , затем обработка HNO_3 ; $T_{\text{пирол}} 900^\circ\text{C}$, Zeeman STPF
Pb	Рыба	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Bi предпочтительнее
Pb	Рис, мука	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Введение суспензии
Pb	Волосы	0,4 мкг Pd – 0,5 мкг $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Введение суспензии в 0,4% глицерина; $T_{\text{испарения}} 1100$ и 1300°C для суспензии и водных стандартов, соотв.; STPF
Pb	Нелегальные лекарственные препараты	Pd предпочтителен в сравнении с Pd – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{пирол}} 1000^\circ\text{C}$
Pb	Сера	Матричная сера; во время пиролиза дополнительный воздух	Дозирование твердых образцов; $T_{\text{пирол}} 850^\circ\text{C}$ (ступенчатое озоление); Zeeman STPF

Pb	Солевые матрицы: NaCl, MgCl ₂ , CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , CaSO ₄	5 мкг Pd – 0,5 мкг Mg	
Pb	Морская вода	Pd – Sr(NO ₃) ₂ ; Pd - Mg(NO ₃) ₂ ; Pd; La(NO ₃) ₃	Влияние SO ₄ ²⁻ лучше устраняет Pd – Sr; T _{пирол} 1100°C
Pb	Почва	Pd - Mg(NO ₃) ₂	Дозирование твердых образцов; T _{пирол} 900°C
		Pd - Mg(NO ₃) ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ HPO ₄	Дозирование твердых образцов; рекомендовано определение без модификатора; быстрая программа; STPF
Pb	Сахар	Mg(NO ₃) ₂	Озоление на воздухе; STPF
Pb	Вино	75мМ HNO ₃ - 0,037 % Тритон	T _{пирол} 650°C; STPF
		Разбавление H ₃ PO ₄ – NH ₄ OH	Zeeman STPF
		NH ₄ H ₂ PO ₄	STPF
		4 мкг Pd – 20 мкг W	T _{пирол} 800°C; ПрО 3 мкг/л
		50 мкг NH ₄ H ₂ PO ₄ – 3 мкг Mg(NO ₃) ₂	T _{пирол} 500°C (воздух), затем 850°C (Ar); STPF
Pd	Pd (NH ₂) ₂ Cl ₂ Pd (NH ₂) ₂ (NO ₂) ₂	Pd – аскорбиновая кислота	Водный раствор NH ₃ ; T _{пирол} 1300°C
Rb	Вода	Аскорбиновая кислота	ПрО 0,27 мкг/л; Zeeman
Sb	Воздушные взвеси	Ni(NO ₃) ₂	Частицы графита пробы служат коллектором и атомизатором
Sb	Водные растворы	0,1М (NH ₄) ₄ ЭДТА – 10мМ Ni(NO ₃) ₂ – 20мМ Al(NO ₃) ₃ ; Mg(NO ₃) ₂	Влияние SO ₄ ²⁻ и Cl ⁻ устраняется в присутствии 80 мМ Mg(NO ₃) ₂
Sb	Кровь, моча, NaCl	0,025 % каждого Pd – Pt – Rh – Ru (+ аскорбиновая кислота)	T _{пирол} 1200°C
Sb	Моча	20 мкг Ni	T _{пирол} 1200°C; STPF
Sc	Ильменит	La	
Se	Воздушные взвеси	7,5 мкг Pd – 5 мкг Mg(NO ₃) ₂ или 1,25 мкг аскорбиновой кислоты	Атомизация пробы; нет стадии пиролиза; модификатор устраняет двойной пик

Se	Водные растворы	Нитраты Al, Ca, Eu, La, Mg, Ni, Pd	Переведение различных форм селена Se(IV), Se(VI), селенометионина, $(\text{CH}_3)_3\text{Se}^+$ в Se
Se	Водные растворы	Cu, Ni; H ₂	Изучен механизм
		HgCl ₂	Изучен механизм
		Ir, Pd, Pt, Rh при 1500-кратном молярном избытке	Изучены и обсуждены преимущества и недостатки тугоплавких модификаторов
		Ni	T _{испарения} 1200°C; предпочтительно внесение пробы в виде аэрозоля
		Pd	T _{пирол} 1000°C
		Pd(NO ₃) ₂ ; предварительно восстановленный Pd при 1300 К	Изучен механизм
		Pt – аскорбиновая кислота; Pd – аскорбиновая кислота	T _{пирол} 1100°C; влияние железа устраняется использованием пропиткой платформы
		Сравнены различные модификаторы: Ag, Cu, Hg, Mg, Ni, Pd, Hg – Pd	Лучшая чувствительность Hg-Pd; рассчитано значение E _a
		(NH ₄) ₂ [Pd(C ₂ O ₄) ₂] · 2H ₂ O, Pd(NO ₃) ₂ , коллоидный палладий	Лучшая термостабилизация восстановленным при 1000°C Pd
Se	Кровь	Ir – Mg(NO ₃) ₂	T _{пирол} 800°C (O ₂) и 1300°C (Ar); характеристическая масса 35 пг; Zeeman STPF
		Pd	T _{пирол} 600 и 1200°C; ПрО 5 мкг/л
		Pd – NH ₄ OH	Zeeman
		Pd – Mg(NO ₃) ₂ - Тритон	10-кратное разбавление
Se	Питьевая вода	Ni, Pd – Ni	
Se	Фруктовые соки	Нитраты Pd, Mg и Ni	Дозирование суспензии; T _{пирол} 900°C; рекомендован Pd
Se	Волосы, ногти	5 мкг Pd	Разложение HNO ₃ – H ₂ O ₂ ; T _{пирол} 1200°C; STPF
Se	Ni сплавы	Pd	Разложение в бомбе царской водкой
Se	Сыворотка	0,1 % Pd(NO ₃) ₂ – 0,2 % Тритон	Zeeman; ПрО 8 мкг/л
		5,64мМ PdCl ₂ – 24мМ HCL – 25 %	Разбавление 1:1 или 1:2 раствором

		NH ₄ OH	модификатора; STPF
		10 мкг Rh – 5 мкг Mg в виде нитратов	T _{пирол} 1100°C; Zeeman STPF
		7,5 мкг Pd – 5 мкг Mg(NO ₃) ₂ ; Ni, Cu, Pd, Mg(NO ₃) ₂ , Cu – Mg(NO ₃) ₂	Изучены селенит, селенат, селенометионин и (CH ₃) ₃ Se ⁺ ; рекомендован Pd-Mg; T _{пирол} 1100°C
Se	Речная вода	200 мкг Pt – 1мг аскорбиновой кислоты	T _{пирол} 1200°C; STPF
Se	Вода	6 мкг Pd – 12 мкг Ni – 16,2 мкг Mg(NO ₃) ₂	T _{пирол} 1100°C; ПрО 5,4 пг
Se	Пшеничная мука	Pd - Mg(NO ₃) ₂	Введение суспензии (slurry) в 0,005% Тритоне X-100
Si	Албумин, плазма белкового раствора	490 мг/л Ca(NO ₃) ₂	T _{пирол} 600 и 1600°C
Si	Au	Матрица Au	Введение твердых образцов; T _{пирол} 1200-1400°C; ПрО 3 мкг/г
Si	Кости, зубы	Ca – La – NH ₄ H ₂ PO ₄ (зубы); оксалат натрия (кости)	Разложение HNO ₃ ; характеристическая масса 37 пг
Si	Фоторезисторы	Ca ²⁺ в 20мМ HCl	T _{пирол} 850 и 1200°C
Si	Компоненты производства полупроводников: HCl, HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ O ₂ , HCOOH, H ₃ PO ₄	1–2,5 мкг Pd	Пятикратное увеличение чувствительности; перед анализом органические растворители и H ₂ SO ₄ выпаривают с NaOH
Si	Стали	10 мкг Pd	Улучшение чувствительности; T _{пирол} 400 и 1300°C
Si	Моча	NiCl ₂ предпочтителен, чем Ca и Pd	T _{испарения} 2200, 2000 и 1600°C в присутствии Ni, Ca и Pd, соотв.
Sn	Водные растворы	Ag, Au, Mo, Pd, W, Zr	Температура появления увеличивается с 1600 до 2200°C (Pd, Zr)
		Ag, Au, Mo, Pd, W, Zr	Более короткое время атомизации в присутствии карбидообразующих

			модификаторов
		Печь, обработанная La; La(III)	Устраняется влияние S-содержащих аминокислот
		Pd; Zr – обработанная графитовая трубка	Увеличение чувствительности и формы сигнала
Sn	Кровь, сыворотка	KNO ₃	Добавляется органическая эмульсия
		120 мкг/мл Ni – 0,1 % H ₃ PO ₄ – 10 % аскорбиновая кислота	ПрО 20 мкг/л
		Сравнены Pd, Pd-аскорбиновая кислота, аскорбиновая кислота	Pd предпочтителен; T _{пирол} 1200°C
Sn	Консервированные грибы	200 мкг/мл Cu(II)	Разложение HNO ₃ – HCl; графитовая трубка, футерованная Ta-фольгой; H ₂ -Ar; T _{пирол} 1000°C
Sn	Fe, сталь	Лимонная кислота	
Sn	Рыба	100 мкг Na ₂ WO ₄ ; W-, Zr-, Ta и Pd – обработанные трубки	Чувствительность возрастает для W-обработанных трубок
Sn	Ga	Mo	Разложение HNO ₃ при 60-70 °C в течение 6-7 часов
Sn	Желатин, молоко, полимеры	Pd – Mg(NO ₃) ₂	T _{пирол} 1200°C; Zeeman
Sn	H ₃ BO ₃	Аскорбиновая кислота; PdCl ₂ (1 мкг Pd)	T _{пирол} 400°C; STPF
Sn	Ni сплавы, стали	Pd – Mg(NO ₃) ₂	W – обработанные графитовые трубки; T _{пирол} 800 °C
Sn	Раствор трибутилфосфата	10 мкг/мл Pd в виде PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ в трибутилфосфате	Изучена термическая устойчивость бутилолова
Sn	Вода	Pd – Ni – MgCl ₂	T _{пирол} 850°C
Sr	Отложения	10 мкг аммонийной соли ЭДТА	T _{пирол} 1400°C
Te	Хлориды Ca, K, Mg, Na	Ni – и Pd – покрытая платформа; Ta-платформа	Модификатор убирает двойной пик; STPF
Te	Cu, Cu-сплавы	20мМ Ni(NO ₃) ₂ – 10мМ Al(NO ₃) ₃ –	Устраняется влияние Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻

		20мМ (NH ₄) ₄ ЭДТА	
Te	Ge, GeCl ₄ , GeO ₂	Ni	T _{пирол} 900°C; Zeeman STPF
Te	Промышленные сточные воды	5 мкг Pd – 0,25 % Тритон X-100	Предварительная обработка образца щелочным раствором ЭДТА; T _{пирол} 1250°C
Te	Моча	Pt, Mg(NO ₃) ₂	Zeeman STPF; Mg(NO ₃) ₂ предпочтителен Pt; T _{пирол} 900 и 1150°C, соотв.
Ti	Отложения, летучая угольная зола	40 мкг Pd(CH ₃ COO) ₂ ; PtCl ₄ ; IrCl ₄	Pd предпочтителен; T _{пирол} 1000°C
Tl	Растворы минеральных кислот	Ni, Ta, Zr, W; Ta-, W- и Zr – обработанные графитовые трубки	T _{пирол} 1000°C (W)
Tl	Cl ⁻ -содержащие растворы	(NH ₄) ₄ ЭДТА – Ni(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₄ ЭДТА устраняет влияние хлоридов
Tl	Cl ⁻ -содержащие растворы	6 мкг Pd – 100мкг NH ₄ NO ₃	Предварительный обжиг модификатора при 900°C; допустимое количество NaCl 200 мкг при T _{пирол} 900°C
Tl	Bi ₂ Te ₃	Mg(NO ₃) ₂ – щавелевая кислота – аскорбиновая кислота	PrO 12 пг или 0,6 мкг/л
Tl	Кровь, моча	6 мкг Pd – 100мкг NH ₄ NO ₃	Лучшее устранение влияния хлоридов, чем модификатор H ₂ SO ₄
Tl	Объекты окружающей среды	Pd – аскорбиновая кислота; H ₂ SO ₄ ; Тритон X-100	Zeeman STPF
Tl	Ni сплавы	Аскорбиновая кислота	Предварительная обработка H ₂ SO ₄ – HNO ₃ – HF или H ₂ SO ₄ – HF – H ₂ O ₂ ; T _{пирол} 500-550°C; PrO 0,1 мкг/л; STPF
Tl	Морская вода	20 мкг Pd	T _{пирол} 900°C; PrO 20 мкг/л
Tl	Отложения	Pd – Mg(NO ₃) ₂ и H ₂ – Ar	T _{пирол} 250 и 700°C (H ₂ – Ar), затем 700°C (Ar); Zeeman STPF
V	Щелочной ил	Cr(NO ₃) ₃	PrO 0,56 нг
V	Кровь, эритроциты,	100 мкг/л Pd – 2 % лимонная кислота –	Разбавление пробы раствором модификатора 1:1

	плазма, сыворотка	0,1% Тритон – 10мМ HNO ₃	
V	Топливное масло	La(III)	Сухое озоление образцов
V	Масло, вода	Сравнены различные модификаторы: аскорбиновая кислота, NH ₄ SCN, Mg(NO ₃) ₂ , Pt, Rh	Рекомендовано 1 мкг Pt; T _{пирол} 1400°C
V	Отложения, стали	0,25 % (NH ₄) ₄ ЭДТА – 15 % NH ₄ OH	Предпочтительны трубки с пиропокрытием
V	Минеральная вода	2,5 мг/мл Mg(NO ₃) ₂	T _{пирол} 1500°C; введение горячих растворов; многократное дозирование
Yb	Смесь оксидов PЗЭ	Eu, Sm	Предпочтителен Eu; ПрО 0,25 пг
Y, PЗЭ	Водные растворы	0,3 % фреон(CHF ₃) в воздухе	Устранение эффекта памяти в присутствии фреона; изучен механизм испарения
Zn	Водные растворы	CoCl ₂	
Zn	Молоко	0,1 % Тритон – 0,1 – 0,3М HNO ₃	Сравнено прямое разбавление пробы Тритоном или сухое и мокрое разложение; T _{пирол} 650°C
Zn	Морская вода	0,7М щавелевая кислота	Сравнены различные нитраты и органические кислоты
Zn	Морская вода	5 мкг V (в виде NH ₄ VO ₃); 70 мкг лимонной кислоты	T _{пирол} 400°C; ПрО 0,11 и 0,024 мкг/л с V и в его отсутствие, соотв.; Zeeman STPF

4.9. Органические реагенты и металлокомплексные соединения как модификаторы в электротермическом атомно-абсорбционном анализе

Несмотря на совершенствование атомно-абсорбционных спектрометров, проблема снижения предела обнаружения и повышения точности определения микропримесей металлов в сложных матрицах остается актуальной. Для решения этой задачи наряду с совершенствованием аппаратуры используют химические модификаторы, позволяющие изменять высокотемпературные процессы образования свободных атомов в графитовых печах и проводить контролируемую атомизацию. Наиболее последовательной попыткой создания контролируемого химического окружения атомов определяемого элемента на всех этапах процесса атомизации является использование в качестве химических модификаторов органических реагентов, способных к избирательной координации с ионами определяемого элемента с образованием устойчивых комплексных соединений.

Выбор модификаторов. Разработка теоретических основ модификации включает в себя определение принципов выбора модификаторов, критическое рассмотрение образующегося лигандного окружения атома с позиций прочности связи металл-модификатор, определяемой, в свою очередь, как природой металла, так и характером функциональных групп модификатора и сродством их к определяемому металлу. При этом необходимо, чтобы выполнялись следующие условия:

- использование модификаторов с заданным расположением функционально-аналитических групп, которые позволяют образовывать наиболее стойкие внутрикомплексные соединения, содержащие пяти- и шестичленные циклы;

- использование модификаторов, термическая стабильность которых позволяет корректировать температуру термообработки образующихся комплексов и тем самым обеспечивать сохранение фиксированного окружения атомов металла.

Исследование большого количества различных модификаторов позволило отобрать наиболее эффективные комплексообразующие и металлокомплексные модификаторы, которые используют при определении различных элементов – о-фенантролин (Ni, Cd, Ag), пиридилазорезорцин (Ni, Cd, Pb, Cu, Zn, Co), пиридилазонафтол (Ni, Cd), диметилглиоксим (Ni), ализариновый красный S, хромазуrol S, хромотроповая и сульфосалициловая кислоты (Al), 8-оксихинолин (Zn, Cd, Cu, Ni, In, Sn, Bi, Pb), аминополифосфоновые кислоты и ксиленоловый оранжевый (Pb), (2-бензтиазолил)-меркаптометилсульфид, пирролидиндитиокарбамат аммония (Cu), диэтилдитиокарбамат натрия (Cu, Pb, Cd, Ni, Mn), пиридилазорезорцинат палладия (Pb, Ni), оксихинолинаты магния и меди (In, Mn, Ni, Sb, Cu). В водных или водно-органических растворах вышеупомянутые модификаторы образуют при установленном значении pH с ионами определяемого элемента устойчивые (константы устойчивости изменяются в диапазоне $\lg \beta = 5-28$) хелаты и координационные соединения.

Некоторые из этих реактивов традиционно используются в качестве аналитических реагентов в молекулярной спектрофотометрии для получения аналитических форм (например ПАН, ПАР, хромазуrol S), другие – синтезированы и использованы нами впервые (бензтиазолилмеркаптометилсульфид).

Уровень снижения предела обнаружения в присутствии комплексообразующих модификаторов определяется термической стабильностью модификатора, способностью модификатора корректировать температуру термообработки образующихся комплексов и природой определяемого элемента и комплекса. Так, данные табл. 4.12 на примере определения кадмия и никеля, демонстрируют влияние термической стабильности модификатора на величину изменения аналитического сигнала, которое оценивали как $\Delta A = \frac{A - A_{хол}}{A_0}$, где A_0 – абсорбционность без модификатора; $A_{хол}$ – поглощение холостого опыта.

Следует отметить, что величина ΔA зависит от многих факторов – величины pH, растворителя (вода или смесь вода-этанол), температурно-временной программы, кислотности среды, способа испарения и т.д.

Таблица 4.12 – Влияние термической устойчивости модификаторов на величину изменения аналитического сигнала ΔA

Модификатор	Температура разложения модификатора, °С	$\Delta A_{\pm 0,1}$	
		кадмий	никель
батофенантролин	417	3,7	4,3
о-фенантролин	408	3,6	2,8
ПАН	324	2,0	2,3
ПАР	315	1,9	2,2
8-оксихинолин	296	1,3	2,0
пиридин	194	1,0	1,1

Поэтому делать выводы об эффективности той или иной добавки на основании сравнения величин ΔA можно только при одинаковых условиях измерения. Из данных табл. 4.12 видно, что с уменьшением термической стабильности модификатора уменьшается величина прироста аналитического сигнала ΔA . При этом следует иметь в виду, что корреляция между степенью воздействия модификатора на процессы атомизации металлов и термической устойчивостью сохраняется только для модификаторов с одинаковыми донорными атомами.

Использование модификаторов приводит на первой стадии атомизации к образованию промежуточных координационных соединений и к повышению температуры термообработки без потерь аналита. Данные табл. 4.13 свидетельствуют, что максимально допустимая температура пиролиза

соединений определяемых элементов в присутствии модификаторов возрастает на 250-800°C, при этом такая термостабилизация обеспечивает дополнительные возможности отгонки матрицы и снижения предела обнаружения. Из данных табл. 4.13 следует, что металлокомплексные соединения – хелаты магния, палладия – обладают большей термостабилизирующей способностью, чем органические модификаторы.

Таблица 4.13 – Влияние модификаторов на температуру пиролиза

Элемент	Модификатор	Температура пиролиза, °С	
		без модификатора	с модификатором
Ag	пирогаллоловый красный + о-фенантролин	600	950
Al	сульфосалициловая кислота	1400	1650
Cd	о-фенантролин	300	700
Cu	Бензтиазолилмеркаптометил-сульфид	900	1100
In	о-фенантролин оксихинолинат магния	750	950 1000
Mn	оксихинолинат магния	1200	2000
Ni	оксихинолинат магния	1700	1900
Pb	пиридилазорезорцинат палладия	500	1300
Sb	оксихинолинат магния	900	1200

Очевидно, что уровень снижения предела обнаружения исследуемых металлов определяется как свойствами модификаторов (что было показано выше), так и природой определяемого элемента. Это подтверждают данные табл. 4.14, полученные для модельной системы пиридилазорезорцинатов металлов.

Таблица 4.14 – Влияние природы металла на величину изменения аналитического сигнала ΔA

Хелат	Cd(ПАР)	Pb(ПАР)	Co(ПАР) ₂	Cu(ПАР) ₂
Температура разложения, °С	275	295	410	435
$\Delta A_{\pm 0,1}$	1,4	1,0	0,5	0,1

Наиболее значительное изменение аналитического сигнала отмечено для комплексов с более низкой начальной температурой разложения. Так, для CdПАР она составляет 275°C и величина $\Delta A = 1,4$, в то время как для Cu(ПАР)₂, разлагающегося при 435°C, изменение аналитического сигнала становится недостоверным. Данные табл. 4.14 подтверждают положение о влиянии прочности связи металла с модификатором на эффективность последнего. Для теоретического обоснования этого положения и для прогнозирования

эффективности выбранных способных к комплексообразованию модификаторов использован параметр средней электронной плотности на внешней оболочке атома $\rho_{вн}$. Из многочисленных рассмотренных физико-химических свойств элементов (термодинамические, тепловые, механические, оптические и др.) почти все показывали ту или иную зависимости от $\rho_{вн}$. Наблюдается четкая корреляция плотности валентных атомных электронов с количественными параметрами, используемыми для теоретического прогнозирования и описания процесса атомизации в графитовых печах – теплотой образования оксидов из простых веществ, температурой плавления оксидов, температурой появления свободных атомов и др. Величину $\rho_{вн}$ определяют из уравнения:

$$\rho_{вн} = \frac{n}{V_{ат} - V_{ион}}$$
, где n – число электронов, потерянных атомом при образовании иона данного заряда (все или часть валентных электронов), $V_{ат}$ и $V_{ион}$ – объемы атома и иона с данным зарядом.

Нами было установлено, что $\rho_{вн}$ хорошо описывает уровень воздействия способных к избирательной координации модификаторов на процессы атомизации как переходных, так и непереходных элементов – коэффициент корреляции для ПАР составляет 84%, для 8-оксихинолина – 85% (табл. 4.15). Закономерное уменьшение аналитического сигнала элементов с увеличением $\rho_{вн}$ свидетельствует об увеличении прочности связи в соединении исследуемого элемента и о затруднении процесса образования свободных атомов.

Таблица 4.15 – Влияние $\rho_{вн}$ на величину изменения аналитического сигнала ΔA

Элемент	$\rho_{вн}$, эл/Å ³	ΔA	
		ПАР	8-оксихинолин
Cd	0,169	2,7	3,2
Pb	0,142	1,9	1,1
Cu	0,207	1,8	0,98
Al	0,263	1,1	0,93
Mn	0,325	0,98	0,89
Ni	0,318	0,67	0,87

Для прогнозирования эффективности ПАР и 8-оксихинолина для других элементов рассчитаны корреляционные уравнения и подтверждена возможность использования предложенного параметра $\rho_{вн}$ для прогнозных оценок эффективности выбранных модификаторов для элементов со сходным механизмом атомизации. Так, в табл. 4.16 на примере использования в качестве модификатора 8-оксихинолина показано, что экспериментальное значение ΔA хорошо согласуется с расчетными значениями.

Таблица 4.16 – Прогнозирование эффективности модификатора 8-оксихинолина

Элемент	$\rho_{\text{вн}}$, эл/Å ³	Значение ΔA	
		расчетное	экспериментальное
In	0,100	2,3	2,1
Sn	0,166	1,9	1,9
Bi	0,167	1,9	1,8
Zn	0,226	1,5	1,4
Ga	0,293	0,99	1,0

Однако следует иметь в виду, что в ряде случаев могут появляться факторы, делающие значение параметра $\rho_{\text{вн}}$ некорректным, например, в случае Mo, когда в графитовой печи образуются карбиды, или в случае модификаторов, образующих комплексные соединения с определяемым элементом только за счет координационной связи (например, о-фенантролин). В частности, расчетное значение ΔA для молибдена в присутствии 8-оксихинолина составляет 0,15, а экспериментально найденное 0,44.

Таким образом, выбор органического модификатора должен определяться следующими требованиями: модификатор должен обеспечивать контролируемое химическое окружение атомов определяемого элемента в растворе и впоследствии в твердой фазе, должен быть достаточно стабильным для этого термически, повышать допустимую температуру термообработки соединений определяемого элемента. Выполнение этих требований обеспечивает снижение предела обнаружения металлов электротермическим атомно-абсорбционным методом. В табл. 4.17 показана эффективность использования выбранных модификаторов для снижения предела обнаружения металлов в ряде депрессирующих высокосолевых матрицах при анализе шахтных вод, кислотных минерализатов почв, активного ила, биологического материала, черных и цветных сплавов.

Таблица 4.17 – Снижение предела обнаружения металлов в депрессирующих матрицах

Элемент	Матрица	Модификатор	Коэффициент снижения предела обнаружения относительно раствора без модификатора
Ni	0,5 М HNO ₃	пиридилазорезорцинат Pd(II)	10
		пиридилазорезорцин	7,4
		хлорид палладия	2,9
Cd	0,1 М HNO ₃	сульфат о-фенантролина	2,2
	0,1 М HCl	нитрат палладия	1,3
		сульфат о-фенантролина	5,5

Al	0,15 M CuCl ₂	сульфосалициловая кислота	50
		бензолсульфо кислота	31
0,12 M FeCl ₃		сульфосалициловая кислота+	125
		ализариновый красный S	
		сульфосалициловая кислота	50
		бензолсульфо кислота	59
		сульфосалициловая кислота+	105
		ализариновый красный S	
		комплексон III	20
Cu	CaCl ₂ , MgCl ₂ , NaCl, KCl, HNO ₃ (содержание солей 30г/л)	бензтиазолилмеркаптометилсульфид	60
Pb	0,07 M CuCl ₂	иминодиметиленфосфоновая к-та	156
		нитрилтриметиленфосфоновая к-та	83
			47
		этилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота	1,9
		комплексон III	2,3
		дигидрофосфат натрия	1,6
		нитрат лантана	
Ag	Ca(NO ₃) ₂ , MgCl ₂ , K ₂ SO ₄ , NaHCO ₃ , KCl, Fe ₂ (SO ₄) ₃ (содержание солей 22 г/л)	о-фенантролин пирогаллоловый красный	+ 32

Видно, что предел обнаружения, например, никеля в растворах азотной кислоты в присутствии предложенных модификаторов снижается в 2-10 раз относительно раствора без модификатора. Ранее используемый модификатор PdCl₂ снижает предел обнаружения всего в 1,5 раза, т.к. соли палладия в окислительных матрицах неэффективны. Наиболее яркие результаты получены при определении алюминия и свинца, когда использование предложенных модификаторов снижает предел обнаружения Al от 30 до 125 раз, а в случае свинца – в 80-156 раз. Следует отметить, что использование предлагаемых модификаторов тем более эффективно, чем сложнее состав матрицы. При этом смеси модификаторов, как, например, в случае определения алюминия, дают наиболее высокие цифры коэффициента снижения предела обнаружения – 105-125 раз.

Модификация высокотемпературных процессов в электротермической атомной абсорбции. Использование модификаторов влечет за собой изменение характера процессов атомизации, протекающих с участием как самих модификаторов, так и комплексов с определяемыми элементами и элементами матрицы. Изменение характера высокотемпературных процессов обусловлено

несколькими факторами - в частности, химическим разделением определяемого элемента и матрицы, термостойкостью самого модификатора и образующегося комплекса, разными температурными интервалами разложения соединений определяемого элемента и матрицы.

Установлено, что способные к комплексообразованию модификаторы приводят к углублению процессов разделения определяемого элемента и матрицы. Меняя один модификатор на другой и, следовательно, меняя характер их взаимодействия с определяемым элементом и матрицей, можно добиться снижения предела обнаружения, например, в 2 раза.

Углубление процессов химического разделения определяемого элемента и матрицы достигается только при оптимальной концентрации модификатора, которая определяется химическим составом и концентрацией матрицы, а также характером пиролиза самого модификатора. В табл. 4.18 на примере атомно-абсорбционного определения свинца и никеля в депрессирующих матрицах показана зависимость предела обнаружения металлов от концентрации модификаторов.

Таблица 4.18 – Зависимость предела обнаружения свинца и никеля от концентрации модификатора

Элемент, матрица	Модификатор	Концентрация модификатора, М	Предел обнаружения $C_{min} \cdot 10^5$, %	Элемент, матрица	Модификатор	Концентрация модификатора, М	Предел обнаружения, мкг/л
Pb, 0,08 М CuCl ₂	ИДФ*	0,001	3,0	Ni, 0,5 М HNO ₃	PdПАР	0,0001	2,7
		0,002	1,8			0,0002	2,0
		0,005	1,3			0,0003	2,0
		0,008	0,92			0,0004	2,0
		0,010	0,92			0,0005	2,0
		0,020	0,92			0,0006	модификатор полностью не растворяется
		0,030	0,92				
		0,050	1,0				
						0,10	выпадает осадок

* иминодиметиленфосфоновая кислота

Приведенные данные свидетельствуют, что с увеличением концентрации модификатора предел обнаружения металлов сначала уменьшается, а затем возрастает, что связано с увеличением неселективного поглощения самого модификатора. Аналогичная зависимость наблюдается и для металлокомплексных модификаторов.

Суммируя все вышесказанное, можно говорить о влиянии характера образующихся промежуточных соединений на процессы атомизации определяемых элементов, что проявляется в изменении параметров импульсов

абсорбции. В табл. 4.19 показано это влияние на примере определения меди и свинца.

Таблица 4.19 – Температура и время максимума импульса абсорбции (n=5; P=0,95)-

Элемент	Раствор	Максимум импульса абсорбции	
		время, сек	температура, °С
Cu	водно-этанольный (3:2) раствор	1,49±0,05	1950
	0,01 М водно-этанольный раствор БТММС*	1,75±0,05	2207
	0,01 М водно-этанольный раствор сахарозы	1,52±0,07	1990
	0,01 М водно-этанольный раствор аскорбиновой кислоты	1,61±0,05	2100
Pb	1% HNO ₃	0,80±0,07	1050
	0,001 М раствор ксиленолового оранжевого в 1% HNO ₃	1,17±0,04	1580
	0,1% HNO ₃	0,52±0,05	998
	0,005 М раствор сульфата о-фенантролина в 0,1% HNO ₃	0,85±0,06	1050

* бензтиазолилмеркаптометилсульфид

В азотнокислых и в водно-органических растворах добавка комплексообразующего модификатора бензтиазолилмеркаптометилсульфида и ксиленолового оранжевого ведет к статистически значимому увеличению времени и температуры максимума импульса абсорбции по сравнению с сахарозой и аскорбиновой кислотой, которые не образуют прочных комплексных соединений с ионами меди и свинца.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить дополнительным фактором термостабилизации по сравнению с общепринятыми факторами, действующими в присутствии модификаторов органической природы. К числу таких факторов можно отнести, например, образование свободных радикалов, возникающих при пиролизе комплекса, и взаимодействие продуктов пиролиза с сопряженной системой графитового слоя. Экспериментально было показано, что подобное взаимодействие имеет место на стадии предварительной термообработки в диапазоне температур 300-500°С, который характеризуется максимальной концентрацией спин-центров. Продукты термического разложения активируют поверхность атомизатора, образуя на ней активные центры в виде оборванных химических связей. Это приводит к дополнительной термостабилизации аналита при низких температурах, сокращению его потерь на предварительных стадиях, уменьшению диффузии соединений определяемого элемента в холодные периферийные зоны печи. С дальнейшим повышением температуры характер термостабилизации изменяется и связан преимущественно с

проваливанием частиц оксидов аналита в глубь расплава органического вещества, окклюзией частиц аналита сухим углеродным остатком вследствие образования вокруг них плотных углеродных оболочек в результате графитизации углерода.

Подтверждением этому служит изменение величины энергии активации процесса атомизации, оцененное, например, для процесса атомизации соединений свинца в присутствии ксиленолового оранжевого. Прямолинейная зависимость логарифма константы скорости атомизации от температуры свидетельствует в пользу того, что в исследованном температурном диапазоне свинец не взаимодействует с углеродом в конденсированной фазе. Изменение энергии активации составило 12 кДж/моль, что соответствует изменению энтальпии при физической адсорбции, например, за счет вандерваальсового взаимодействия между поверхностью и адсорбированной молекулой. Именно влиянием неконтактной флотации для частиц очень маленького размера, обусловленной молекулярной адгезией за счет сил Лондона - Ван-дер-Ваальса, объясняется смачиваемость оксидов расплавами модификаторов и проваливание этих частиц внутрь расплава, что ведет к задержке испарения.

Исследование влияния модификаторов на процессы атомизации выявило такой важный фактор, как соотношение термической стабильности модификатора и образующегося комплекса. Для подтверждения этого были синтезированы комплексы Cu(II), Co(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) с диэтилдитиокарбаматом (ДЭДТК), пирролидиндитиокарбаматом (ПДТК), ПАР и бензтиазолилмеркаптометилсульфидом (БТММС). Все они были охарактеризованы аналитически, рентгенофазовым и спектроскопическим методами. Сравнительное изучение модификаторов и комплексов было проведено методом дифференциального термического анализа с записью термогравиметрических характеристик.

Приведенные в табл. 4.20 данные по термическому распаду комплексов Cd, Pb, Co, Cu с ПАР четко демонстрируют необходимость учета соотношения термической стабильности модификатора и образующихся комплексов и корреляцию этих данных с величиной аналитического сигнала.

Таблица 4.20 – Влияние термической устойчивости модификатора ПАР и комплексов, образующихся с ПАР на эффективность процессов атомизации

Модификатор и комплекс	Условная константа устойчивости комплекса lg β	Температура разложения**, °С		ΔT*, °С	$\Delta A = \frac{A - A_{хол}}{A_0}$
		I этап пиролиза	II этап пиролиза		
ПАР		280			
Cd(ПАР)	6,53	195	275	5	1,4
Pb(ПАР)	6,48	295	445	15	1,0
Co(ПАР) ₂	11,57	378	410	95	0,52
Cu(ПАР) ₂	11,82	395	435	155	0,07

*ΔT – разность температур разложения модификатора и комплекса при максимальной неизотермической скорости потери массы;

** – термогравиметрические данные получены при скорости нагрева 5 град/мин в воздухе

При этом термический распад всех комплексов происходит в две стадии и разность температур разложения модификатора и комплекса коррелирует с величиной изменения аналитического сигнала в присутствии модификатора ΔA . Следует отметить, что полученная корреляция хорошо согласуется с величиной констант устойчивости этих комплексов. Данные табл. 4.21 также демонстрируют эту корреляцию.

Таблица 4.21 – Влияние характера термического распада комплексов на величину аналитического сигнала

Модификатор и комплекс	Температура разложения*, °С		$\Delta T, ^\circ C$	$\Delta A = \frac{A - A_{хол}}{A_0}$
	I этап пиролиза	II этап пиролиза		
БТММС [Cu(БТММС)] _n	332		3	3,0
	335	390		
ДЭДТК Cd(ДЭДТК) ₂	325		8	1,3
	317	331		
ДЭДТК Pb(ДЭДТК) ₂	325		20	1,2
	250	345		
ПДТК Cu(ПДТК) ₂	167		126	1,1
	293	335		
ДЭДТК Cu(ДЭДТК) ₂	325		47	0,9
	278			

* термогравиметрические данные получены при скорости нагрева 5 град/мин в атмосфере аргона

Однако она будет иметь место всегда в тех случаях, когда пиролиз образующихся комплексов происходит ступенчато. Подтверждением этому служат данные по комплексу меди с ДЭДТК, который разлагается в одну стадию. В этом случае корреляция между ΔT и ΔA нарушается. Объяснить обнаруженную нами закономерность можно, вероятно, следующим образом.

С одной стороны, при избытке модификатора возможна изоляция частиц аналита от восстановительной поверхности графитовой печи, за счет чего следующие этапы реакций с участием продуктов распада комплексов будут идти медленнее, например, реакция восстановления оксидов углеродом и хемосорбция радикалов, образующихся при пиролизе комплексов, на поверхности печи. Близость температур распада модификатора и комплекса максимально обеспечивает радикальный характер пиролиза комплекса, что способствует хемосорбции аналита за счет метастабильного координирования металлосодержащих радикалов и самого комплекса вблизи адсорбционного слоя радикалов на поверхности графитовой печи.

Подтверждением радикального характера распада промежуточных комплексов являются экспериментальные данные по пиролизу, например, комплекса Cu(II) с БТММС и Pb(II) с ДЭДТК. Методом ЭПР-спектроскопии показано, что промежуточные продукты термолиза этих комплексов, полученные при температурах первого эндоэффекта, содержат

стабилизированные радикалы. Их самопроизвольная стабилизация осуществляется вследствие взаимодействия образующихся радикалов с системой π -связей углеродной поверхности графитовой печи и углерода, образующегося в результате пиролиза модификаторов.

Использование способных к комплексообразованию модификаторов позволяет реально контролировать и регулировать механизм образования свободных атомов, во-первых, путем целенаправленного формирования состава предатомизационного соединения, во-вторых, увеличивая восстановительные свойства аналитической зоны. Методом рентгенофазового анализа было показано, что основными продуктами распада в случае использования органических модификаторов, содержащих азот и кислород в качестве донорных атомов, являются оксид металла и углерод, а в случае S-донорных модификаторов – сульфид или сульфат и углерод. Последний способствует развитию более быстрой реакции карботермического восстановления оксидов металлов и уменьшению парциального давления кислорода. Это особенно важно в случае использования в качестве химических модификаторов соединений палладия. Именно модифицирование с помощью хелатов палладия способствует его восстановлению до металла и последующей термостабилизацией аналита за счет образования интерметаллидов и твердых растворов. В табл. 4.22 представлены данные об уменьшении в присутствии модификаторов так называемой инертной массы сурьмы и кадмия, пропорциональной концентрации свободного кислорода в газовой фазе. Видно, что эффект снижения парциального давления кислорода наиболее значительно выражен для хелатов палладия.

Таблица 4.22 – Коэффициент (K) снижения инертной массы элемента

Модификатор	K \pm 0,1	
	Cd	Sb
Аскорбиновая кислота	1,5	1,2
Хлорид палладия	1,6	1,3
Смесь хлорида палладия и аскорбиновой кислоты	1,6	1,3
Оксихинолинат палладия (II)	1,7	1,4
Смесь хлорида палладия и ПАР	1,8	1,5
Пиридилазорезорцинат палладия (II)	4,0	2,2

Процессы восстановления с участием модификаторов в твердой фазе можно оценить, исходя из значений потенциала ионизации молекулы модификатора. На рис. 4.8 представлена зависимость величины изменения аналитического сигнала никеля от значений потенциала ионизации молекул модификаторов. При этом характер вышеупомянутых зависимостей с одной стороны определяется типом связи никеля в комплексе: либо только

координационный тип связи, либо ионно-координационное взаимодействие. С другой стороны, четко прослеживается увеличение значения ΔA с уменьшением потенциала ионизации молекулы независимо от типа связи в комплексе.

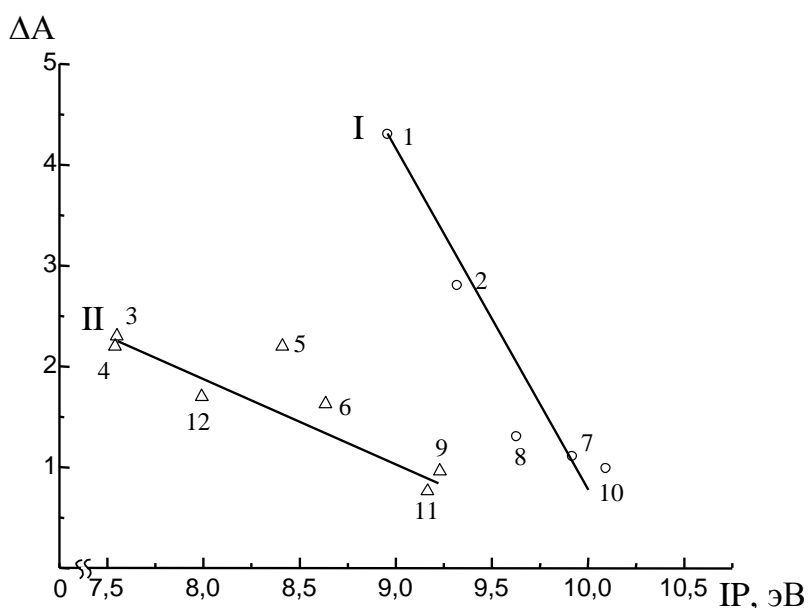


Рисунок 4.8 – Зависимость величины повышения аналитического сигнала никеля от значения потенциала ионизации молекулы модификатора:

I – взаимодействие ионов никеля с модификатором происходит по координационному типу; II – ионно-координационное взаимодействие;

1 – батофенантролин; 2 – о-фенантролин; 3 – ПАН; 4 – ПАР; 5 – хинолин; 6 – оксихинолин; 7 – пиколин; 8 – пиридин; 9 – диметилглиоксим; 10 – аммиак; 11 – аскорбиновая кислота; 12 – тетраэтилбензиламмоний хлорид

Эти данные могут служить косвенным подтверждением участия самого модификатора в твердофазных высокотемпературных реакциях восстановления соединений определяемого элемента, а величина потенциала ионизации, вероятно, может использоваться в качестве еще одного фактора при выборе модификатора.

Металлокомплексные модификаторы.

Использование металлокомплексных модификаторов приводит к более значительному снижению предела обнаружения металлов. Так, коэффициент снижения предела обнаружения никеля в 0,5 М HNO_3 составляет для пиридина – 1,9; диметилглиоксима – 2,5; 8-оксихинолина – 3,3; хинолина – 7,1; ПАР – 7,4; смеси ПАР и $Pd(NO_3)_2$ – 7,4; комплекса $PdPAP$ – 10. Все перечисленные органические модификаторы, в том числе и ПАР, обеспечивают снижение предела обнаружения никеля не более, чем в 7 раз. Комплекс $Pd(II)$ с ПАР позволяет снизить предел обнаружения никеля в 10 раз. Следует отметить, что одновременное введение ПАР с нитратом палладия и даже возможное образование комплекса с ПАР не приводит к достижению тех показателей, что получены для комплекса $Pd(II)$ с ПАР.

При рассмотрении металлокомплексных модификаторов на примере соединений палладия следует учитывать, что их эффективность определяется рядом факторов. Первое – это характер координированного лиганда, что определяет термическую стабильность металлокомплексного модификатора и особенности его пиролиза. В табл. 4.23 представлены данные по влиянию температуры разложения металлокомплексных модификаторов палладия на величину аналитического сигнала свинца, из которых следует, что наиболее эффективным является наиболее термически устойчивый PdПАР.

Таблица 4.23 – Влияние термической стабильности металлокомплексных модификаторов на величину аналитического сигнала свинца

Модификатор	Температура пиролиза, °C	$\Delta A = \frac{A - A_{хол}}{A_0}$
Пиридилазорезорцинат палладия	365	2,1
Ацетилацетонат палладия	350	0,82
Диэтилдитиокарбамат палладия	230	0,73

Как следует из результатов термодинамического моделирования с использованием программного комплекса АСТРА-4 и банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО, природа координированного лиганда в модификаторе определяет характер предатомизационного соединения определяемого элемента. Так, в случае пиридилазорезорцината палладия – это металлический свинец, в случае ацетилацетоната Pd – оксид свинца, в случае диэтилдитиокарбамата Pd – сульфид свинца. Химический состав предатомизационного соединения определяет не только последующий механизм образования свободных атомов, но и механизм термостабилизации соединений определяемого элемента. В частности, свинец образует с палладием интерметаллические соединения PdPb₂, PdPb₃, Pd₂Pb₃ с температурой плавления значительно выше, чем у свинца, что позволяет увеличить допустимую температуру озоления соединений свинца до 1300°C, в то время в отсутствие модификаторов сигнал падает уже при температуре порядка 400°C.

Характер лиганда в металлокомплексном модификаторе влияет также и на процесс восстановления палладия. Так, дериватографические исследования разложения пиридилазорезорцината и оксихинолината Pd(II), а также стехиометрической смеси хлорида палладия и соответствующих органических реагентов, свидетельствуют, что из комплексов палладий восстанавливается при более низкой температуре (363 и 400°C). Рентгеноструктурный анализ продуктов пиролиза при этих температурах подтверждает практически полное восстановление соединений палладия до свободного металла. Для предварительного прогнозирования восстановительной способности лиганда при выборе металлокомплексного модификатора можно, вероятно, использовать величину потенциала ионизации молекулы органического реагента. Органический лиганд влияет также на физическую форму

восстановленного палладия – размер частиц, их форма, характер размещения на поверхности атомизатора. Исследование состояния графитовой поверхности печи с помощью сканирующего микроскопа с системой рентгеноспектрального анализа свидетельствует, что на поверхности, обработанной $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, наблюдаются хаотически расположенные мелкие частицы восстановленного палладия размером от 0,1 до 10 мкм. На поверхности, обработанной оксихинолином и пиридилазорезорцинатом палладия, образуются сплошные области тонкого губчатого покрытия, состоящего из агломератов мелких, равномерно распределенных частиц металлического палладия размером менее 1 нм, окруженных продуктами деструкции органических лигандов, что способствует протеканию процессов образования твердых растворов, интерметаллидов, катализа с участием металлического палладия. Использование связанного в комплекс с органическим лигандом палладия позволяет успешно решать проблему так называемых "окислительных" матриц, где неорганические соединения палладия неэффективны.

Индивидуальные творческие задания

1. Запишите основные химические процессы, протекающие при атомизации элементов в графитовых трубках электротермических атомизаторов.
2. Какие основные химические процессы лежат в основе действия химических модификаторов различного типа?
3. С использованием монографической, библиографической, патентной литературы, Internet обобщите, какие химические модификаторы используют:
 - в анализе объектов окружающей среды;
 - 3.2. в анализе биологических и клинических объектов;
 - 3.3. в анализе металлов и сплавов.
4. С использованием монографической, библиографической, патентной литературы, Internet обобщите, какие химические модификаторы эффективны:
 - для элементов, не образующих с углеродом термостойких карбидов, однако имеющих летучие и сравнительно прочные оксиды (In, Ga, Cd, Pb, Sn, Zn, Co, Cu, Ag, Be, Cr и др.);
 - для труднолетучих элементов, имеющих монооксиды с энергией диссоциации менее 650 кДж/моль (Mo, Be, V);
 - для элементов, образующих в газовой фазе печи прочные соединения (Se, Sb, As, Bi, Te);
 - для карбидообразующих элементов (Mo, V, PЗЭ и др.).
5. Используя монографическую, библиографическую, патентную литературу, ресурсы Internet, продолжите таблицу 4.11, обобщив данные по применению химических модификаторов в сочетании с методами предварительного разделения и концентрирования.

Вопросы для самостоятельной работы

1. Перечислите недостатки, ограничивающие применение пламенного метода атомизации при определении фоновых концентраций элементов.
2. Каковы особенности электротермического метода атомизации, способствующие повышению чувствительности определения по сравнению с пламенным способом атомизации?
3. Почему воспроизводимость измерений в электротермической атомной абсорбции хуже, чем в пламенной?
4. Каковы ограничения использования электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии?
5. Какие физические факторы влияют на формирование аналитического сигнала при электротермическом и пламенном способах атомизации?
6. Какие химические реакции протекают в атомизаторах?
7. Какой механизм атомизации является преобладающим для:
 - а) Ag, Au, платиноидов;
 - б) Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn;

- в) Mo, V, Ti;
 - г) Zr, Hf, Nb, Ta, Th;
 - д) Ca, Cd, Mg;
 - е) Zn, Al, Cr, Be, Sr, Ba;
 - ж) Y, Sc, лантаноидов?
8. Пользуясь таблицей 4.1, предложите оптимальный расход ацетилена при атомно-абсорбционном определении микроколичеств кадмия в водах.
 9. Пользуясь таблицей 4.3, установите, зависит ли чувствительность пламенного атомно-абсорбционного определения хрома в воде от степени его окисления.
 10. Как будет изменяться степень атомизации хрома(III) в пламени ацетилен-воздух с увеличением расхода ацетилена, если известно, что при этом:
 - а) температура пламени уменьшается;
 - б) доля свободного углерода возрастает.
 11. Почему при остановке продувки инертного газа на стадии атомизации в электротермическом атомизаторе чувствительность определения возрастает?
 12. Почему при использовании автоматического дозатора достигается лучшая воспроизводимость?
 13. Какие химические влияния основы (матрицы) в электротермическом атомизаторе приводят к снижению аналитического сигнала? Какие приемы позволяют устранить или уменьшить депрессирующее влияние матрицы?
 14. Какие вещества могут быть использованы в качестве химических модификаторов?
 15. Какой корректор неселективного поглощения – дейтериевый или зеемановский – предпочтительнее при определении следов As, Se, P в хлориде железа?
 16. Почему атомизация пробы с платформы способствует снижению неселективного поглощения?
 17. В чем заключается концепция температурно-стабилизированной печи с платформой?
 18. Предложите программу нагрева электротермического атомизатора при определении кадмия а) в дождевой воде; б) в морской воде.

Раздел 5. Применение атомно-абсорбционной спектрометрии в аналитической химии

5.1. Анализ пищевых продуктов

В соответствии с международными требованиями, предъявляемыми Объединенной Комиссией ФАО/ВОЗ Кодекс Алиментариус, наиболее важными в гигиеническом контроле пищевых продуктов являются восемь микроэлементов – ртуть, кадмий, свинец, мышьяк, цинк, медь, олово и железо. Обобщение многочисленных данных по широкому кругу отдельных видов продукции позволило составить табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Среднее содержание (числитель) и диапазон содержаний (знаменатель) наиболее часто определяемых токсичных элементов в пищевых продуктах, (мг/кг)

Пищевые продукты	Медь	Цинк	Железо	Олово	Свинец	Кадмий	Мышьяк	Ртуть
Хлебобулочные и кондитерские изделия								
Зерновые	5,0	23	40	0,2	0,2	0,03	0,03	0,02
	3-20	11-40	20-110	0,02-0,40	0,1-0,6	0,01-0,04	0,004-0,08	0,008-0,07
Зернобобовые	6,0	28	80	0,15	0,2	0,03	0,02	0,015
	4-9	20-40	25-250	0,03-0,22	-	-	-	-
Крупы	4,9	22	31	0,1	0,17	0,018	0,03	0,015
	2-12	10-35	15-70	0,01-0,13	0,1-0,3	0,002-0,04	0,006-0,19	0,004-0,06
Мука, макаронные изделия	3,4	20	41	0,1	0,1	0,018	0,03	0,015
	0,3-7	5-30	20-80	0,03-0,22	0,02-0,3	0,003-0,05	0,06-0,4	-
Хлеб	2,6	10	23		0,12	0,023	0,02	0,005
	1-6	5-20	10-55		0,01-0,4	0,003-0,2	-	-
Бараночные и сухарные изделия	2,4	7	25		0,10	0,026	0,05	0,01
	0,1-3	3-10	8-80		0,01-0,15	0,01-0,07	-	-
Отруби пшеничные	7,9	100	60		0,40	0,07	0,10	0,025
	2-27	60-150	10-150		0,02-1,5	0,02-0,23	-	-
Соль поваренная	2,7	6	38		1,0	0,05	0,05	0,005
	-	-	1-200		-	-	-	-
Сахар (песок)	0,4	0,9	0,8		0,17	0,004	0,1	0,005
	0,1-0,9	0,2-2,0	0,2-4,0		1,01-0,5	0,001-0,016	-	0,004-0,006
Желатин	15	5,0	30		0,6	0,01	0,05	0,005
	0,4-30	0,8-26	5-50		0,05-7,1	0,001-0,06	-	0,003-0,01
Орехи (ядро)	13,8	21	33		0,12	0,03	0,1	0,02
	5-18	6-45	19-57		0,01-0,34	0,005-0,18	-	0,007-0,05

Пищевые продукты сырье								
Карамель	1,6	2,5	2,7		0,18	0,03	0,2	0,005
	0,4-5	0,7-9	1-8		0,01-0,45	-	-	-
Конфеты	5,6	7,8	39		0,10	0,045	0,2	0,005
	2-12	2-30	-		0,01-0,6	0,008-0,11	-	0,005-0,01
Шоколад какао-порошок	33	60	100		0,08	0,1	0,067	0,08
	2-94	3-85	20-600		0,01-0,65	0,02-0,45	0,03-0,16	0,016-0,35
Мучные кондитерские изделия	2,6	6,8	9,7		0,12	0,03	0,03	0,015
	1-3,5	2,6-8,0	4-26		0,01-0,3	0,01-0,08	0,01-0,04	0,004-0,03
Молочные изделия								
Молоко, кисломолочные изделия	0,1	4,5	0,7	0,03	0,05	0,02	0,03	0,003
	0,04-0,6	0,3-6,5	0,2-2	-	0,01-0,2	0,01-0,04	-	0,001-0,005
Сухое сгущенное	0,12	5	1	28	0,05	0,025	0,03	0,003
	0,05-0,8	0,3-6,0	0,7-3,0	20-40	0,01-0,3	0,01-0,05	-	0,001-0,006
Сыры, творог	0,8	44	10		0,2	0,1	0,1	0,01
	0,1-2,5	36-50	0,6-16		0,05-0,4	0,01-0,2	-	0,004-0,02
Масло сливочное	0,04	0,3	2,0		0,03	0,01	0,02	0,02
	0,02-0,2	0,01-2,5	0,4-0,8		0,01-0,08	0,001-0,05	0,002-0,05	0,01-0,05
Растительные продукты								
Масло растительное	0,28	0,36	1,0		0,027	0,025	0,036	0,025
	0,01-2,0	0,06-2,0	0,09-3		0,002-0,4	0,001-0,1	0,005-0,1	0,005-0,06
Маргарин кулинарные	0,88	2,0	2,2		0,05	0,03	0,045	0,040
	0,05-5	0,05-10	0,05-10		-	0,01-0,1	0,01-0,1	-
Овощи, фрукты, ягоды свежие свежемороженные	0,95	1,5	4,5	0,1	0,2	0,02	0,05	0,010
	0,2-4	0,2-10	0,8-24	0,05-0,2	0,03-0,7	0,007-0,07	0,002-0,16	0,003-0,03
Грибы свежие, консервированные и сухие	2,9	2,9	31		0,3	0,05	0,3	0,03
	-	2,5-4,0	10-70		-	-	-	-
Консервы овощные, ягодные, фруктовые в стеклотаре	1,0	2,0	5,5	0,15	0,2	0,02	0,05	0,010
	0,1-10	0,2-12	-	0,05-0,3	0,03-0,7	0,009-0,06	0,008-0,3	0,002-0,06
То же в сборной жестяной таре	1,45	2,5	12	23	0,5	0,03	0,05	0,010
	0,1-15	0,4-15	-	2-290	0,04-3,0	0,01-0,2	0,007-0,4	0,004-0,03
Мясные продукты								
Мясо и птица	2,0	25	25	0,5	0,2	0,02	0,05	0,012

свежие и замороженные	0,2-4	4-80	4-60	0,1-0,8	0,003-0,4	0,001-0,1	0,001-0,01	0,001-0,08
Колбасные копченые изделия из мяса	1,5	25	28	0,5	0,2	0,02	0,05	0,01
	0,5-5,0	-	16-50	-	-	-	-	-
Консервы из мяса и птицы в сборной жестяной таре	1,5	28	33	26	0,3	0,04	0,05	0,010
	0,2-3,0	5-70	6-88	5-120	0,01-3,0	0,005-0,08	-	0,001-0,1
Субпродукты (печень) мясные и птичьи свежие	40	50	94		0,2	0,1	0,2	0,018
	5,0-60	10-80	20-400		0,09-0,6	0,01-0,3	0,01-0,8	0,0015-0,2
Яйца и яичный порошок	0,8	11	25		0,08	0,005	0,05	0,009
	0,3-2,5	5-50	10-100		0,02-0,25	0,001-0,007	-	0,005-0,02
Рыбные продукты								
Рыба свежая и мороженая	1,5	10	12	2	0,50	0,1	0,8	0,25
	0,3-4,0	4-100	3-30	0,3-10	0,03-3,5	0,01-0,8	0,05-8,0	0,017-1,5
Консервы рыбные	1,5	15	20	35	0,7	0,12	0,8	0,25
	0,1-200	-	9-100	2-200	0,04-5,0	0,01-0,9	0,01-8,0	0,02-1,5
Моллюски и ракообразные	8,0	80	18	1,2	3,0	0,61	2,0	0,2
	0,1-200	3-150	4-180	0,8-2	0,2-15	0,01-25	0,4-45	0,01-2,5
Напитки								
Минеральные воды	0,05	2,0	3,5		0,05	0,005	0,01	0,001
	-	-	2-40		-	-	-	-
Пиво, вино и другие спиртные напитки	0,6	0,3	0,8	0,2	0,05	0,01	0,04	0,001
	0,1-5,0	0,03-4	0,1-7	-	0,01-0,2	-	0-0,1	-

Вместе с тем постепенно накапливаются результаты исследования содержания и других микроэлементов в пищевых продуктах. Однако при этом исследовались далеко не все продукты. Тем не менее, обобщенные литературные данные по группам продуктов (табл. 5.2) могут представлять интерес при определении возможностей атомно-абсорбционного метода для контроля качества этой продукции.

Таблица 5.2 – Среднее содержание некоторых токсичных элементов в основных группах продуктов (* для морской рыбы)

Элемент	Рыба	Мясо	Молоко	Зерновые продукты	Картофель	Овощи	Фрукты и
Sb	0,04	0,01	0,001	0,006	0,006	0,006	0,003
Ni	0,06	0,1	0,02	0,2	0,05	0,05	0,05
Se	0,06	0,05	0,04	0,2	0,1	0,1	0,05
Cr	0,15	0,09	0,02	0,05	0,05	0,04	0,03
Al	2,5	1,0	0,3	12	8,6	5,0	4,0
F	7,0*	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2	0,1

J	0,7*	0,1	0,14	0,15	0,05	0,03	0,05
Br	1,2	0,4	0,15	0,6	0,4	0,4	0,35
B	0,4	0,35	0,18	1,5	1,15	2,0	1,5
Mn	0,9	0,35	0,6	40,0	1,7	2,0	0,8
Mo	0,35	0,1	0,05	0,2	0,08	0,1	0,05
Co	0,1	0,07	0,009	0,04	0,05	0,04	0,01
V	0,5	0,1	0,01	0,15	0,1	0,1	0,05
Si	2,8	5,0	2,0	15,0	80,0	80,0	50,0
Sr	0,5	0,2	0,05	0,5	0,4	0,4	0,3

При использовании атомно-абсорбционного метода в санитарно-гигиеническом контроле пищевых продуктов главным требованием, наряду со средним содержанием элементов, является возможность надежно определить установленную норму – предельно допустимую концентрацию. Вопрос о возможности использования атомной абсорбции решается сравнением предела обнаружения метода, выраженного в мг/кг, и величины ПДК. Причем, при расчете предела обнаружения учитывают, что анализ токсичных элементов в пищевых продуктах жестко ограничен величинами навески продукта. По условиям озоления она не может превышать для твердых продуктов 50 г, для жидких – 100 г. Следует также учитывать, что надежное точное (правильное и воспроизводимое) определение возможно лишь в случае, когда предел обнаружения ниже определяемого содержания, по крайней мере, на порядок. В табл. 5.3 и 5.4 приведены величины предельно допустимых концентраций основных токсичных элементов.

Таблица 5.3 – Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах (мг/кг)

Пищевые продукты и	Pb	Cd	As	Hg	Cu	Zn	Fe	Sn
Хлебобулочные и кондитерские изделия								
Зерновые	0,5 (0,3)	0,1 (0,003)	0,2	0,03	10,0	50,0		
Зернобобовые	0,5(0,3)	0,1 (0,003)	0,3	0,02	10,0	50,0		
Крупы	0,5(0,3)	0,1 (0,003)	0,2	0,03	10,0	50,0		
Мука, кондитерские	0,5(0,3)	0,1(0,003)	0,2	0,02	10,0	50,0		
Хлеб	0,3	0,05	0,1	0,01	5,0	25,0		
Бараночные изделия	0,5	0,1	0,2	0,02	10,0	30,0		
Отруби пшеничные	1,0	0,1	0,2	0,03	20,0	130,0		
Соль поваренная	2,0	0,1	1,0	0,01	3,0	10,0		
Крахмал	0,5	0,1	0,1	0,02	10,0	30,0		
Сахар (песок)	1,0	0,05	0,5	0,01	1,0	3,0		
Пектин	1,0	0,1	0,5	0,1	10,0	30,0		
Желатин	2,0	0,03	1,0	0,05	15,0	100,0		
Орехи (ядро)	0,5	0,1	0,3	0,03	20,0	50,0		
Конфеты	1,0	0,1	0,5	0,01	15,0	30,0		
Какао-порошок и	1,0	0,5	1,0	0,1	50,0	70,0		

Печенье	0,5	0,1	0,3	0,02	10,0	30,0		
Семена подсолнечника,	1,0							
Молочные изделия								
Молоко, кисломолочные изделия	0,1 (0,05)	0,03(0,02)	0,05	0,005	1,0	5,0		
Молоко сгущенное консервированное	0,3	0,1	0,15	0,015	3,0	15,0		200
Молоко сухое	0,1(0,05)	0,03	0,05	0,005	1,0	5,0		
Сыры, творого	0,3	0,2	0,2	0,02	4,0	50,0		
Масло сливочное	0,1	0,03	0,1	0,03	0,5	5,0	5,0	
Казеин	0,3	0,2			4,0	50,0		
Растительные продукты								
Масло растительное	0,1	0,05	0,1	0,03	0,5	5,0	5,0	
Маргарины и жиры	0,1	0,05	0,1	0,05	1,0	10,0	5,0	
Овощи свежие и свежемороженые	0,5	0,03	0,2	0,02	5,0	10,0		
Фрукты, ягоды свежие и свежемороженые	0,4	0,03	0,2	0,02	5,0	10,0		
Грибы свежие, консервированные и сухие	0,5	0,1	0,5	0,05	10,0	20,0		
Чай	10,0	1,0	1,0	0,1	100,0			
Консервы овощные в стеклянной, Al и	0,5	0,03	0,2	0,02	5,0	10,0		
Консервы овощные в сборной жестяной таре	1,0	0,05	0,2	0,02	5,0	10,0		200
Консервы фруктовые и ягодные и соки в стеклянной, Al и цельнотянутой жестяной таре	0,4	0,03	0,2	0,02	5,0	10,0		
Консервы фруктовые и ягодные и соки в сборной жестяной таре	1,0	0,05	0,2	0,02	5,0	10,0		200
Овощи сушеные и консервированные	0,5	0,03	0,2	0,02	5,0	10,0		

В скобках указаны ПДК в продовольственном сырье, предназначенном для производства детских и диетических продуктов

Таблица 5.4 – Предельно допустимые концентрации некоторых химических элементов в основных группах пищевых продуктов

Элемент	Рыбопродукты	Мясопродукты	Молочные продукты	Хлебные и зернопродукты	Овощи	Фрукты	Соки и напитки
Сурьма	0,5	0,1	0,05	0,1	0,3	0,3	0,2
Никель	0,5	0,5	0,1	0,5	0,5	0,5	0,3
Селен	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Хром	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1

Алюминий	30,0	10,0	1,0	20,0	30,0	20,0	10,0
Фтор	10,0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Иод	2,0	1,0	0,3	1,0	1,0	1,0	1,0

Методики атомно-абсорбционного анализа перечисленных в табл. 1-4 элементов, для которых установлены предельно-допустимые содержания, входят в состав различных нормативных документов (табл. 5.5).

Таблица 5.5 – Перечень атомно-абсорбционных методик определения тяжелых металлов в пищевых продуктах

Объект анализа	Определяемые элементы	Нормативный документ
<u>Утвержденные методики</u>		
Сырье и продукты пищевые	Pb, Cd, Cu, Zn, Fe	Межгосударственный стандарт ГОСТ 30178-96. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов
Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки	Hg	ГОСТ 26927-86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути
Поваренная соль	Cu	ГОСТ 26931-86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения меди. Дополнение № 1 от 01.10.1990
	Pb	ГОСТ 26932-86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения свинца. Дополнение № 1 от 01.10.1990
	Zn	ГОСТ 26934-86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения цинка. Дополнение № 1 от 01.10.1990
	Cd	ГОСТ 26933-86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения кадмия. Дополнение № 1 от 01.10.1990
	Hg	ГОСТ 26927-86. Методы определения ртути. Дополнение № 1 от 01.10.1990
Пищевые продукты и пищевое сырье	Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, Ni, Cr	Методические указания ТУ 01-19/47-11. Атомно-абсорбционные методы определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. –

		Государственный комитет санитарно-эпидемиологического надзора Российской Федерации. – М. 1992
Пищевые продукты	Zn, Cu, Cd, Pb	Методика выполнения измерений массовой доли цинка, меди, кадмия и свинца в пищевых продуктах. – Харьковский центр стандартизации, метрологии и сертификации. – Харьков, 1994
	Hg	Методические указания по обнаружению и определению содержания общей ртути в пищевых продуктах методом беспламенной атомной абсорбции, № 5178-90
Объекты окружающей среды и биологические материалы	Hg	МУК 4.1005 – 4.1.008-94. Определение содержания ртути в объектах окружающей среды и биологических материалах.
<u>Международные стандарты</u>		
Пищевые продукты	Cd	ИСО 6561-83. Плоды, овощи и продукты их переработки. Определение содержания кадмия. Метод непламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.
	Pb	ИСО 6633-84. Фрукты, овощи, плодоовощные продукты. Определение содержания свинца. Спектрометрический метод атомной абсорбции без пламени.
	Zn	ИСО 6636/2-81. Плоды, овощи и продукты их переработки. Определение цинка. Часть 2. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод.
	Hg	ИСО 6637-84. Плоды, овощи и продукты их переработки. Определение содержания ртути. Метод непламенной атомной абсорбции.
	Fe	ИСО 9526-90. Фрукты, овощи и продукты их переработки. Определение содержания железа методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.
	Zn	ИСО 6636/2-81. Плоды, овощи и продукты их переработки. Часть 2. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод.

Из данных табл. 5.5 видно, что атомная абсорбция используется при определении широкого круга микроэлементов. В ряде случаев атомно-абсорбционный метод является арбитражным (например, при определении Mn, Mo, Fe, Zn, Cu, Sb, As, Cd, Pb, Hg) и имеет преимущества перед другими методами анализа. Абсолютная чувствительность электротермического варианта метода 10^{-12} - 10^{-14} г. Установлено, что пламенный атомно-абсорбционный метод позволяет определять следующие концентрации металлов (% масс.): железа 0,0001, цинка 0,00001, кобальта 0,00005, марганца 0,00002; относительное стандартное отклонение 2-4 %.

Однако атомно-абсорбционный метод, как и атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой, также широко используемый в аналитическом контроле качества пищевых продуктов, требует предварительного разложения исследуемой пробы. Стадия пробоподготовки является очень важной в процессе анализа и нередко вносит основную погрешность в результат анализа. Остановимся на особенностях и приемах разложения пищевых продуктов при определении содержания в них токсичных элементов.

Разложение в открытых системах. Разложение пищевых продуктов и пищевого сырья для определения содержания токсичных элементов приводят либо «мокрым» способом кипячением с кислотами, либо «сухим» способом при нагреве в муфельной электропечи. Процедура разложения регламентируется ГОСТом (стандартами):

- 1) ГОСТ 26929-86. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов;
- 2) Межгосударственный стандарт ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов.

В связи с тем, что матрица пищевых продуктов обычно содержит большую органическую составляющую, проводят минерализацию пробы, т.е. полное окисление и удаление органической части. Обычно используют сухую или мокрую минерализацию.

Сухую минерализацию проводят прокаливанием пробы на воздухе. При содержании в продукте до 20% влаги чашку с навеской помещают на электроплитку и проводят осторожное обугливание, не допуская сильного дымления. После прекращения выделения дыма чашку помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 250°C.

При содержании влаги в продукте от 20 до 80% чашку с навеской помещают на кипящую водяную баню или в сушильный шкаф (доводя его температуру до 150°C), или на электрическую плитку и удаляют влагу. Затем осторожно обугливают содержимое чаши на газовой горелке или электрической плитке до прекращения выделения дыма, не допуская сильного дымления, воспламенения и выбросов. Чашу помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 250°C, а продукцию, содержащую более 20% сахаров, помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 150 °C.

При содержании в продукте влаги более 80% навеску в чаше обрабатывают следующим образом:

– винодельческие продукты упаривают досуха на водяной бане и помещают в электропечь;

– пиво, минеральную воду, безалкогольные напитки и плодоовощные соки и напитки на электроплитке упаривают досуха и проводят обугливание до прекращения выделения дыма, затем помещают в электропечь, отрегулированную на температуру около 250°C.

Для интенсификации процесса обугливания рекомендуется:

а) одновременно обогревать чашу с навеской продукта инфракрасной лампой;

б) в чашу с навеской добавлять этиловый спирт из расчета 5 мл на 1 г сухого вещества, закрыть часовым стеклом и выдержать 24-48 часов, затем проводить обугливание;

в) для проб продуктов, содержащих более 20% сахаров (варенье, джем и др.), а также темноокрашенных соков и компотов добавить к навеске раствор серной кислоты (1:9) из расчета 5 мл на 1 г сухого вещества, закрыть часовым стеклом и выдержать 48 часов, затем проводить обугливание;

г) для проб продуктов, содержащих 20-60% жира (сыр, масличные семена, белковые продукты), в навеску добавить раствор азотной кислоты (1:1) из расчета 1-15 мл на каждые 10 г навески, выдержать 15 мин, затем проводить обугливание.

Чтобы окисление органического вещества протекало спокойно, без разбрызгивания, тигель или чашку с навеской пробы помещают в холодную муфельную печь и медленно нагревают до нужной температуры (обычно со скоростью не более 100°C в час). При определении свинца, кадмия, цинка, меди рабочая температура озоления не должна превышать 450°C во избежание потерь определяемого элемента. Иногда добавляют вещества, способствующие более эффективному и быстрому окислению и предотвращающие улетучивание некоторых компонентов золы. Так, методика разложения пищевых продуктов для последующего определения мышьяка предусматривает проведение сухой минерализации навески в присутствии оксида или нитрата магния. Однако, добавление большого количества солей при сухой минерализации нежелательно вследствие получения в этом случае минерализата с высоким солевым составом, что может мешать последующему атомно-абсорбционному определению примесей токсичных металлов. Кроме того, возрастает величина холостого опыта из-за использования большого количества реагентов.

Ниже приведены некоторые сведения о поведении элементов при сухом озолении органических материалов.

Алюминий теряется при сухом озолении за счет взаимодействия оксида алюминия с кварцем или глазурью фарфоровой посуды при температуре выше 500°C. Для предотвращения этих потерь рекомендуют добавлять азотную кислоту или нитраты.

Барий определяют в органических материалах после их озоления при температуре 600-800°C без добавок.

Бериллий. При озолении органических материалов, содержащих фосфаты, последние переходят в $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и могут мешать выделению и определению бериллии в растворе зольного осадка.

Ванадий. Биологические материалы, каменный уголь, графит, нефть и продукты переработки озоляют при медленном нагревании без добавок или с введением окислителей. Данные о потерях ванадия и необходимости добавок противоречивы.

Висмут. Озоление проводят при температуре не выше 550°C и добавлением азотной кислоты. Наблюдаются некоторые его потери.

Германий теряется при сухом озолении органических веществ, если температура выше 600°C. Скорость нагревания не должна превышать 4°C в минуту. Чтобы уменьшить потери германия в виде тетрахлорида, рекомендуют добавлять вещества основного характера, например, гидроксид натрия, карбонат натрия, оксид магния.

Железо. Озоление образцов, содержащих железо, проводят при температуре 500-600°C, иногда при более высоких – до 800°C. Окислители, как правило, не добавляют, хотя азотная кислота и нитраты ускоряют окисление. При озолении образцов, содержащих хлориды, теряется некоторое количество железа. До сих пор нет единого мнения: можно ли озолять растительные материалы в фарфоровых тиглях.

Кадмий. Обнаружены потери кадмия при температуре озоления выше 400°C, т.к. хлорид кадмия летуч. Поэтому сухое озоление проб, содержащих кадмий, проводят с добавками. Добавляют азотную кислоту, нитрат магния, серную кислоту, карбонат натрия. Потери кадмия уменьшаются.

Калий теряется, если озоление проводят при температуре выше 400°C. Потери калия в фарфоровых тиглях больше, чем при озолении в кварцевых или платиновых тиглях.

Кальций. Озоление органических материалов, содержащих кальций, проводят в фарфоровых тиглях без добавок; температуру можно повышать до 700°C.

Кобальт. Замечены потери кобальта при озолении органических веществ вследствие взаимодействия его с материалом тигля. Используют кварцевые, платиновые и фарфоровые тигли. Чтобы предотвратить потери кобальта, увеличивают объем золы введением добавок.

Кремний. Потери при озолении не обнаружены. Биологические материалы медленно нагревают до 850°C в платиновой чашке без добавок или в присутствии сульфоната магния.

Литий теряется при нагревании выше 550°C в виде хлорида.

Магний. Не обнаружено потерь магния в виде летучих соединений. Температура озоления может быть выше 650°C. Добавки не применяют, хотя в присутствии азотной кислоты ускоряется окисление.

Марганец. Рекомендуемые температуры озоления проб, содержащих марганец, от 500 до 850°C. В некоторых биологических материалах марганец

присутствует в виде летучих соединений, и поэтому могут быть потери при нагревании до высоких температур. Скорость озоления увеличивается с добавлением азотной кислоты или нитрата магния. Тигли применяют кварцевые, фарфоровые, платиновые.

Медь теряется при озолении в платиновых тиглях вследствие взаимодействия с платиной. Зольный остаток может быть загрязнен медью из глазури фарфоровых тиглей. Температуры озоления рекомендуются 400-500°C. Чтобы уменьшить потери меди при сухом озолении рекомендуют добавлять серную кислоту.

Молибден может теряться при сухом озолении за счет сублимации MoO_3 . Поэтому озоление проб, содержащих молибден, проводят с добавками сульфоната магния или азотной кислоты.

Натрий улетучивается в виде хлорида при нагревании до 550-650°C. Озоление проводят в платиновых тиглях с добавлением серной кислоты.

Никель. Замечены небольшие потери никеля при температуре 500°C. Озоление проводят без добавок.

Олово. При сухом озолении олово улетучивается в виде SnCl_4 .

Свинец теряется при сухом озолении в заметном количестве, если в пробах присутствуют хлориды. Озоление веществ, содержащих свинец, проводится при температурах 500-600°C. Применяют добавки: азотную кислоту, нитрат магния, карбонат натрия, серную кислоту.

Стронций при нагревании не улетучивается, и поэтому в некоторых случаях пробы нагревают до 900-1000°C.

Сурьма. Чтобы исключить потери сурьмы при озолении, рекомендуют добавлять к пробам оксид магния и небольшое количество нитрата магния.

Титан не теряется при озолении даже при температуре 850°C.

Хром. Озоление проб, содержащих хром, проводят при температуре 600-700°C. Добавки, как правило, не используют.

Цезий теряется при озолении в виде хлорида и нитрата, если проба нагревается длительное время при температуре выше 500°C.

Цинк теряется при сухом озолении в виде летучего хлорида цинка. Потери уменьшаются с добавлением к пробе серной кислоты и нитрата магния, карбоната кальция и др. Температуру озоления устанавливают в зависимости от вида озоляемого вещества и применяемой добавки: 500-550°C в присутствии карбоната кальция и 850°C – смеси серной кислоты и нитрата магния. Необходимо учитывать, что в результате взаимодействия цинка с глазурью фарфоровых тиглей возможны потери цинка или загрязнение пробы остатками от предыдущих проб.

Как видно из приведенных выше данных, большое значение при проведении сухой минерализации имеет материал используемой лабораторной посуды: лучше всего использовать для этих целей кварцевые или стеклоуглеродные чашки и тигли. Кроме того, важно придерживаться рекомендуемой скорости повышения температуры в начале озоления и строго контролировать максимальную температуру обжига. Параллельно проводят минерализацию добавляемых к навеске реактивов для контроля их чистоты.

Использование способа сухой минерализации при разложении пищевых продуктов, сырья, кормов и других образцов с высоким содержанием органики имеет следующие недостатки:

– большая продолжительность стадии разложения (при навесках 10-20 г продолжительность составляет 6-14 часов). Минерализацию считают законченной, когда зола станет белого или слегка окрашенного цвета, без обугленных частиц. При наличии обугленных частиц повторяют обработку золы раствором азотной кислоты, выпаривание и повторное прокаливание при температуре до 300 °С. Этот цикл приходится повторять несколько раз;

– возможные потери определяемых элементов вследствие летучести некоторых соединений;

– большие затраты электроэнергии (мощность муфельных печей обычно составляет 3-8 кВт).

Особенно большое значение уделяется процессу деструкции пищевых продуктов при определении в них соединений ртути в связи с их высокой летучестью. При этом ГОСТ рекомендует деструкцию «закрытым» и «открытым» способами.

Деструкция «закрытым» способом (для анализа творога и творожных изделий, сливочного масла, сычужных и плавленых сыров, маргарина, растительных масел, жировых продуктов) проводится в специальном аппарате, который состоит из двугорлой круглодонной колбы, холодильника и капельной воронки, соединенных посредством шлифов (рис. 5.1).

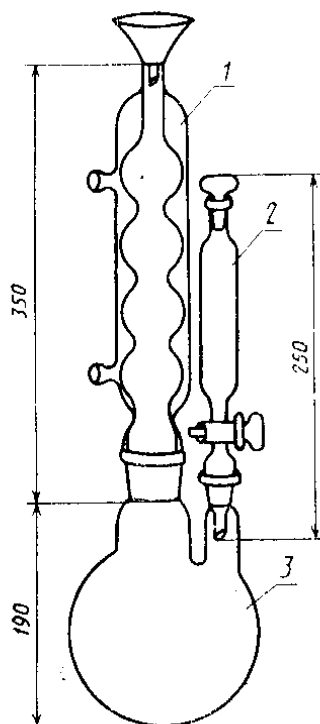


Рисунок 5.1 – Аппарат для деструкции: 1 – холодильник; 2 – капельная воронка; 3 – реакционная колба

В реакционную колбу аппарата для деструкции помещают исследуемую пробу, добавляют раствор персульфата калия, раствор азотной кислоты, соединяют с обратным холодильником и по каплям через капельную воронку прибавляют концентрированную серную кислоту. Колбу выдерживают при комнатной температуре, а затем помещают на водяную баню. Время нахождения колбы на бане зависит от вида продукции. Деструкцию проводят до полного просветления придонного слоя. По окончании деструкции аппарат снимают с бани и охлаждают в течение 15 минут, а затем промывают горячей водой через холодильник. Колбу отсоединяют от холодильника, содержимое фильтруют в коническую колбу. Реакционную колбу и фильтр несколько раз промывают кипящей водой.

Деструкцию «открытым» способом (для всех видов продуктов) проводят в термостойкой конической колбе вместимостью 750 мл. Пробу равномерно распределяют по дну колбы, добавляют определенные количества персульфата калия, этанол, порциями раствор HNO_3 , закрывают колбу воронкой диаметром 25 мм, содержимое перемешивают и выдерживают при комнатной температуре в зависимости от вида продукции от 20 до 30 мин или оставляют на ночь (зерно, кондитерские изделия). Серную кислоту наливают в стакан вместимостью 50 мл и осторожно по каплям в колбу с пробой через воронку. Скорость внесения серной кислоты должна постоянно поддерживать реакцию разложения азотной кислоты, но чтобы не происходило выделение оксидов азота из колбы, так как при бурном течении реакции возможны потери ртути. По окончании внесения серной кислоты колбу оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре до прекращения выделения бурых паров оксидов азота. Затем колбу помещают на водяную баню. В первые 15 мин нахождения колбы на водяной бане возможно бурное разложение азотной кислоты с большим выделением оксидов азота. При бурном течении реакции в колбу добавляют порциями кипящую воду или снимают на 3-5 мин с бани.

Деструкцию проводят до полного просветления придонного слоя жидкости в колбе, но не менее 45 мин. Колбу снимают с бани и горячий деструктат фильтруют в мерный цилиндр, смывая колбу из-под деструктата и фильтр горячей водой и собирая промывные воды в тот же цилиндр. Жидкость охлаждают, доводят до определенного объема и выливают в склянку для определения ртути. Добавляют в склянку при помешивании раствор марганцовокислого калия в количестве, обеспечивающем полное окисление ртути в исследуемом образце. Избыток KMnO_4 восстанавливают солянокислым гидроксиламином. Затем приливают в склянку раствор двухлористого олова, сразу же вводят барбатер (аэратор) и проводят определение ртути методом «холодного пара».

Способ мокрой минерализации. Этот способ основан на полном разрушении органических веществ при нагревании навески пробы с окислительными смесями кислот. Используют для этих целей концентрированные серную и азотную кислоты с добавлением соляной, хлорной кислоты или пероксида водорода. Иногда навеску нагревают только с

пероксидом водорода. Способ мокрой минерализации может использоваться при разложении всех видов пищевых продуктов и сырья, кроме масел и жиров.

Разложение проводят в стеклянной или кварцевой посуде (колбы Кьельдаля), для нагревания применяют плитки или песчаные бани. Навески жидких и пастообразных продуктов переносят в колбу Кьельдаля или в плоскодонную колбу, смывая стенки стакана дистиллированной водой. Навески твердых и пастообразных продуктов берут на обеззоленный фильтр, заворачивают в него и стеклянной палочкой помещают в сосуд для минерализации. От проб пива, минеральной воды, безалкогольного напитка, предварительно освобожденных от углекислого газа, пипеткой отбирают необходимую аликвоту, переносят в колбу Кьельдаля и упаривают на электроплитке до 10-15 мл. Навески сухих продуктов (желатин, сухие яичные продукты) помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 15 мл воды, перемешивают.

В колбу с пробой продукта порциями добавляют смеси кислот, добавляют кипелки и упаривают содержимое колбы до объема 3-5 мл. Эту процедуру повторяют 2-4 раза. Используют азотную, серную, хлорную кислоты. Не допускается изменять последовательность внесения кислот: хлорная кислота всегда добавляется последней. Параллельно проводят минерализацию добавляемых реактивов для контроля их чистоты. Полученный минерализат после охлаждения используют для анализа полностью или количественно переносят водой в мерную колбу, доводят до метки водой и перемешивают.

Растительное и сливочное масло, маргарин, пищевые жиры и сыры перед атомно-абсорбционным определением в них токсичных элементов обрабатывают по способу кислотной экстракции (неполная минерализация). В термостойкую колбу с навеской продукта добавляют раствор соляной кислоты (1:1), вносят кипелки, вставляют холодильник и кипятят 1,5 часа. Затем содержимое колбы медленно охлаждают до комнатной температуры, не вынимая из холодильника. Колбу с экстракционной смесью помещают в холодную водяную баню для затвердевания жира. Затвердевший жир прокалывают стеклянной палочкой, водный слой фильтруют через фильтр, смоченный раствором кислоты, используемой для экстракции, в мерную колбу. Оставшийся в колбе жир расплавляют на водяной бане и вновь повторяют кислотную экстракцию.

Способ мокрой минерализации имеет следующие недостатки:

- большая длительность операций (при навесках 10-20 г – 6-20 часов);
- большой расход кислот;
- высокое значение холостого опыта;
- возможная потеря определяемого элемента в виде легколетучих соединений.

Интенсификация пробоподготовки. Радикально уменьшить длительность анализа пищевых продуктов можно, применяя интенсификацию пробоподготовки. Одним из эффективных приемов достижения этого является ультразвук. Ультразвук – это акустические волны, частота которых превышает

$(1-2) \cdot 10^4$ Гц (10-20 кГц). Хотя ультразвук не отличается по своей природе от упругих волн слышимого диапазона и его распространение подчиняется общим законам распространения звуковых волн, он обладает специфическими особенностями. В плане интенсификации пробоподготовки следует прежде всего отметить высокую интенсивность ультразвука, а также возникновение нелинейных эффектов – прежде всего акустические течения и кавитация. Акустические течения – это регулярное смещение среды вихревого характера, заключающееся в том, что переносимое звуковой волной количество движения, связанное с колебаниями частиц среды, при поглощении волны передается среде, вызывая ее равномерное движение. Акустические течения способствуют интенсификации массообменных процессов, являясь важнейшим фактором интенсификации процессов концентрирования соосаждением и экстракцией при воздействии на систему ультразвуковых колебаний. Кавитация – это образование в жидкости пульсирующих пузырьков, заполненных паром, газами и их смесью. При схлопывании кавитационного пузырька развивается давление $3 \cdot 10^7$ Па и температура 3000 К. При этом вещества, содержащиеся в кавитационном пузырьке и прилегающей к нему области, распадаются на атомы, образуется множество радикалов, развивается свечение жидкости – сонолюминесценция. Присутствующие в жидкости вещества реагируют с радикалами, с возбужденными молекулами газа и воды, со вновь образованными химическими соединениями. При анализе водорастворимых продуктов (поваренная соль, некоторые сухие напитки, сахар, лимонная кислота и др.) ультразвук применяют для интенсификации процесса растворения проб, для разрушения органических соединений, дегазации анализируемых растворов, для интенсификации процессов концентрирования, а также для перевода определяемых элементов в форму, удобную для последующего концентрирования и определения.

При анализе пива, вин, некоторых напитков и коньяка возможно прямое атомно-абсорбционное определение Cu, Zn и Fe после проведения дегазации раствора интенсивным перемешиванием в течение 20 минут или воздействием ультразвука в течение 20-30 с. При этом время удаления этанола из анализируемых проб сокращается в 20 раз.

Сахар – один из наиболее сложных объектов для минерализации. Сухая минерализация занимает 40 ч и более. Из растворов сахара экстрагируются Pb, Cu и Cd в виде диэтилдитиокарбаматов в метилизобутилкетон. Однако, экстракция возможна лишь при концентрации сахара не более 15 г/л, при этом степень извлечения не превышает 90%. Предварительная обработка анализируемых растворов ультразвуком обеспечивает увеличение степени извлечения Pb, Cu и Cd до 98-99% при экстракции из растворов с концентрацией сахара до 75 г/л. Ультразвук, наряду с ультрафиолетовым облучением, окислением, озонированием, способствует разрушению органических соединений при определении Pb, Cu, Cd, Zn, В, Hg в рассолах и растворах поваренной соли. Воздействие ультразвука на растворы поваренной

соли позволило увеличить степень соосаждения Pb, Cu, Cd и Zn с 90 до 99%, а гомогенизация экстрактов с ультразвуком при анализе поваренной соли на содержание Pb, Cu, Cd и Hg улучшает точностные характеристики результатов анализа и повышает его экспрессность.

При анализе водонерастворимых продуктов (хлебобулочные изделия, мясо, натуральный кофе и др.) ультразвук используют для интенсификации процессов минерализации. Применение ультразвука позволяет в 20-30 раз повысить скорость мокрой минерализации мясных, хлебных и молочных продуктов, комбикормов, кукурузы, мясокостной муки, отрубей пшеничных в 4-6 раз. Воздействие ультразвука частотой 18-44 кГц и интенсивностью более 8 Вт/см² в течение не менее 3 мин повышает экспрессность минерализации молокопродуктов в 20-30 раз. Применение ультразвука позволило увеличить степень и экспрессность извлечения микроэлементов из образца в раствор при анализе почв и растений по сравнению с сухим и мокрым озолением в 15-20 раз. Ультразвуковая интенсификация кислотной минерализации жиров и масел, хлебопродуктов в 20-40 раз сокращает время минерализации, степень извлечения Pb, Cu, Cd повышается с 90 до 98-99%. Ультразвук использован также и для интенсификации стадии минерализации при определении мышьяка в различных пищевых продуктах. Применение ультразвука в сотни раз ускоряет стадию минерализации, сокращает общую продолжительность анализа в 15 раз и в 2 раза – расход вводимых окислителей.

Разложение в закрытых системах. Чтобы устранить указанные выше недостатки, связанные с использованием для разложения открытых систем, разработаны и предложены альтернативные способы пробоподготовки с использованием закрытых реакционных сосудов – автоклавов, ампул, бомб. В последние годы предпочтение все чаще отдается методам автоклавной пробоподготовки в микроволновых печах.

Достоинства метода разложения в автоклаве:

- быстрое вскрытие (время разложения навески пищевых продуктов составляет 3-4 часа плюс охлаждение автоклава 1 час);
- высокая эффективность деструкции при повышенном давлении;
- практически полное исключение потерь летучих элементов;
- небольшие количества минеральных кислот, необходимых для разложения и, следовательно, уменьшения величины холостого опыта;
- экономичность по сравнению с сухой минерализацией с использованием муфельных печей.

Ограничение использования автоклавов обычно связано с возможностью разложения сравнительно небольших навесок (1-4 г), что требует использования чувствительных методов при определении низких концентраций элементов. Автоклав представляет собой герметизируемую в металлическом кожухе фторопластовую реакционную камеру, в которой исследуемые вещества подвергаются обработке реактивами под воздействием температуры и давления (температура – до 320°C, рабочее давление – до 130 атм). Реакционная камера состоит из реакционной емкости и крышки реакционной емкости. Материал реакционной камеры (фторопласт)

обеспечивает химическую инертность внутреннего объема при работе в агрессивных средах. Реакционная камера помещена в разъемный металлический кожух, состоящий из корпуса с седлом (доньшком) и крышки. В крышке смонтирован предохранительный клапан. Давление в реакционной камере создается при нагреве автоклава за счет роста давления паров растворов и выделения газообразных продуктов реакции. Конструкция уплотняющего устройства рассчитана на герметизацию реакционной камеры при рабочем давлении в ней и исключает потерю исходных веществ и продуктов реакции в течение всего рабочего цикла. Предохранительный клапан срабатывает при определенном давлении, что свидетельствует о превышении рабочего давления в автоклаве. Это случается, если допущены ошибки в дозировке реагентов, несоблюдении рекомендаций, указанных в конкретной методике анализа. При срабатывании предохранительного клапана происходит разгерметизация реакционной камеры и сброс избыточного давления.

Конструкция реакционной емкости позволяет размещать в ней дополнительные приспособления: вкладыши из кварца или фторопласта для обработки веществ очищенными дистилляцией реактивами и их парами; графитовые электроды с насадками для концентрирования примесей из навесок вещества непосредственно в кратере графитового электрода с отгонкой макрокомпонента в виде летучего молекулярного соединения. Существуют автоклавы, где одновременно в кварцевых сосудах можно разлагать 21 образец.

Большую популярность за последнее время завоевала микроволновая (в русской терминологии – СВЧ) пробоподготовка, особенно, когда она сочетается с повышенной температурой и давлением. Микроволновое излучение – вид электромагнитного излучения. Это неионизирующее излучение, частоты которого лежат в диапазоне 300-300000 МГц. Наиболее часто используется частота 2450 МГц. Основным фактором воздействия поля при разложении проб минеральными кислотами считают быстрый разогрев смеси за счет активизации вращения диполей растворителя под действием высокочастотного электромагнитного поля, а также за счет ионной проводимости. Вклад каждого из этих механизмов зависит от температуры раствора, его вязкости, содержания солей и ряда других факторов. Считают, что микроволновой подогрев способствует разрушению приповерхностных слоев твердого вещества, обеспечивая существенное увеличение поверхности взаимодействия с кислотами. Кроме того, в растворе активируются процессы диффузии и массопереноса. Существенное влияние на скорость протекания химических реакций могут оказывать также нетепловые эффекты, к которым относят поляризацию и ионизацию молекул, нарушение структуры жидкости, ослабление сольватационных и гидратационных эффектов. Под влиянием микроволнового поля возможно образование в растворах свободных радикалов и акватированных электронов, активизация процессов замещения во внутренней координационной сфере комплексов, гидролиза и комплексообразования. По-видимому, тепловые эффекты оказывают

наибольшее влияние на процессы растворения твердых веществ, а нетепловые сказываются в основном на химических превращениях в растворе. Использование СВЧ-излучения в аналитической практике по-настоящему стало возможным в середине 80-х годов с появлением серийной микроволновой установки, снабженной специальной вентиляционной системой для отвода агрессивных паров, коррозионно-стойким покрытием, особым магнетроном, вращающимся столиком, автоклавами и устройством для контроля давления в них. Возможность варьировать программу нагрева, регулируя время и температуру (через мощность излучения) разложения позволила унифицировать процесс, сделать его строго управляемым и надежным. Сейчас микроволновые печи для разложения выпускает множество фирм; созданы автоклавы-бомбы для специальных целей (давление до 8,4 МПа и температура до 250°C). Наряду с этим производятся устройства не только для разложения, но и для сушки, гидролиза, стерилизации, обжига и сплавления (муфельные печи) и т.д. Разработаны и новые (двойные) автоклавы, обеспечивающие большую надежность и возможность использования зондов для контроля давления и температуры.

Следует особо отметить гармоничную сочетаемость микроволновой пробоподготовки с инструментальным определением. Так, подготовленные к анализу растворы могут быть проанализированы атомно-абсорбционным или атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методами в автоматическом режиме с использованием проточно-инжекционной системы. Возможно и непосредственное сочетание разложения в потоке с непрерывной подачей трансформированной пробы в анализатор: разложение суспензий твердых проб, крови и сыворотки и т.д. Весьма интересна роботизированная система дистанционного управления микроволновой печью, которая позволяет определять влагу и готовить к анализу образцы радиоактивных отходов. Очевидной перспективой является и полная автоматизация пробоподготовки: отбор навесок, высушивание, растворение, разбавление, подача растворов в анализатор. Такие системы уже созданы и используются.

Для микроволнового разложения используют те же реактивы (чаще всего кислоты и их смеси), что и при разложении обычным нагревом, например, на электроплитке. Обработку можно проводить как в обычных открытых сосудах из стекла, кварца или фторопласта, так и в закрытых системах – при повышенных температуре и давлении. Это дает возможность нагрева анализируемой смеси выше температуры кипения используемых кислот при нормальном давлении, а поэтому скорость и полнота переведения образца в раствор значительно увеличивается. Поэтому именно температура разложения определяет выбор применяемых кислот, повышение ее зачастую дает возможность исключить из процесса высококипящие хлорную (к тому же взрывоопасную), серную и фосфорную кислоты, заменив их более удобными для растворения хлористоводородной либо азотной кислотами. Большая полнота растворения пробы при повышенной температуре иногда позволяет исключить операцию доплавления. Особенно эффективно разложение в микроволновых системах органических матриц, которое проводят и в

закрытых, и в открытых системах. Часто целесообразно использование открытых систем вследствие образования в процессе окисления большого количества газообразных веществ (углекислого газа и воды). В закрытых сосудах из-за этого давление резко возрастает уже на первых минутах, поэтому операцию разложения иногда проводят в две стадии.

Принципиальными преимуществами микроволнового способа пробоподготовки являются:

- быстрота протекания процесса (минуты), включая время нагрева и охлаждения сосудов;
- универсальность, т.е. применимость для различных видов объектов;
- возможность непосредственного контроля параметров происходящих процессов (температура и давление);
- высокая производительность и экономичность;
- отсутствие контакта агрессивных сред с металлическими деталями оборудования;
- использование сосудов различной конструкции (открытых, закрытых, проточных систем).

Обычное микроволновое устройство, используемое для нагрева аналитических образцов, состоит из следующих основных компонентов: микроволнового генератора (магнетрона), волновода, СВЧ-резонатора, смесителя, циркулятора и вращающегося столика. Микроволновое излучение генерируется магнетроном, передается с помощью волновода в СВЧ-резонатор, где смеситель распределяет поступающее излучение между различными направлениями. Для равномерного нагрева реакционные сосуды помещаются на вращающийся столик. Обычно в микроволновой печи можно проводить разложение одновременно в 6-12 сосудах. Контейнеры (автоклавы) должны быть изготовлены из материалов, обеспечивающих низкие потери энергии, чтобы микроволновое излучение не поглощалось стенками сосуда, а попадало через них к раствору. С точки зрения «прозрачности» для микроволнового излучения подходящими материалами являются фторопласт и полистирол. Плавленый кварц и стекло также подходят для изготовления микроволновых контейнеров. Другие материалы, потенциально пригодные для изготовления сосудов – полисульфоновые и армированные стекловолокном эпоксидные смолы. Фторопласты являются идеальным материалом для изготовления сосудов, используемых почти во всех вариантах кислотного разложения, благодаря устойчивости ко всем кислотам и температуре плавления около 306°C. Поскольку фторопласт прозрачен для микроволнового излучения, нагревается непосредственно раствор внутри сосуда, а стенки служат изолятором. Однако фторопласт нельзя использовать в случае разложения ортофосфорной или концентрированной серной кислотами, т.к. температура кипения этих кислот превышает температуру плавления фторопласта. Кварц является прекрасным материалом для микроволнового

разложения в присутствии как ортофосфорной, так и серной кислот, но не пригоден при использовании фтористоводородной кислоты.

При разложении пищевых продуктов в микроволновой печи с использованием автоклавов чаще всего применяют азотную кислоту или смесь ее с пероксидом водорода. Азотная кислота может иметь высокую степень чистоты, что особенно важно для холостого опыта. Из-за сравнительно низкой температуры кипения (120°C) разложение азотной кислоты в открытых системах занимает много времени, и для полного разложения сложной органической матрицы часто требуются более высокие температуры или добавление других сильных окислителей (H_2O_2 , HClO_4 и др.). Под воздействием микроволнового излучения в закрытом сосуде при давлении около 0,5 МПа азотная кислота может достигать температуры 176°C , т.е. температура кипения в этих условиях повышается более чем на 50°C , при этом возрастает окислительный потенциал и реакции протекают быстрее.

Сравнительное изучение двух методов интенсификации процессов мокрой минерализации пищевых продуктов – микроволновое облучение и ультразвук – показало, что для большинства видов пищевых продуктов ультразвук более эффективен. Если применение ультразвука позволяет в 20-30 раз повысить скорость мокрой минерализации мясных, хлебных и молочных продуктов, то микроволновое облучение (открытая система) ускоряет этот процесс всего лишь в 10 раз. Это объясняется более высокими энергетическими возможностями ультразвука по сравнению с микроволновым облучением. Однако микроволновое облучение в автоклавах (закрытая система) имеет преимущество перед использованием ультразвука, состоящее в одновременном воздействии на ход химических реакций трех факторов: температуры, давления и СВЧ облучения. Так, для разложения углеводов в микроволновых печах с автоклавами времени требуется в 30 раз меньше, чем в случае озоления, а ультразвук интенсифицирует процесс только в 20 раз.

Атомно-абсорбционное определение токсичных элементов.

Поскольку атомно-абсорбционный метод – относительный, для количественного определения микроэлементов в пищевых продуктах чаще всего используют метод градуировочного графика. Стандартные растворы исследуемых элементов готовят по соответствующим ГОСТам. Допускается использование готовых коммерческих растворов с гарантированной концентрацией элементов 1000 мкг/мл на азотнокислой или солянокислой основе с массовой долей кислоты не менее 1%. Промежуточные стандартные растворы элементов готовят последовательным разбавлением основных растворов в 10 и 100 раз раствором азотной кислоты массовой долей 1%. Стандартные растворы сравнения (градуировочные) готовят из промежуточных растворов путем их разбавления тем же раствором кислоты, что и растворы проб. Диапазоны концентраций градуировочных растворов оговаривают в методике ГОСТа. В рабочих диапазонах достаточно иметь по 3-4 раствора сравнения. Растворы концентраций металлов от 1 до 10 мкг/мл хранят не более месяца, с концентрацией менее 1 мкг/мл готовят ежедневно.

При использовании способа сухого озоления или кислотной экстракции с озолением золу растворяют в тигле при нагревании в азотной кислоте (1:1). Раствор выпаривают до влажных солей и растворяют в 15-20 мл соляной кислоты массовой долей 1%. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят до метки той же кислотой.

При неполном растворении золы полученный раствор с осадком доводят до объема 30-40 мл соляной кислотой с массовой долей 1% и подогревают на водяной бане или электроплитке при слабом нагревании в течение 0,5 ч. Если в этом случае полного растворения не наблюдается, раствор отфильтровывают через промытый растворителем фильтр, осадок промывают и отбрасывают, а фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки той же кислотой.

При использовании способа мокрой минерализации полученный раствор минерализата упаривают до влажных солей и продолжают растворение, как описано выше. Контрольные чашки (стаканы, колбы), полученные вместе с минерализатами проб, проводят через все стадии приготовления испытуемых растворов с добавлением тех же количеств реактивов. Если содержание элемента в испытуемом растворе при измерениях оказывается выше верхнего предела диапазона рабочих содержаний, то проводится разбавление испытуемого раствора нулевым стандартом.

Многие стандартные методики предусматривают предварительное экстракционное концентрирование соединений определяемого элемента. Концентрирование методом экстракции проводят, если:

- после предварительных измерений концентрация анализируемых элементов оказывается меньше, чем нижняя граница рабочего диапазона концентраций;
- имеется необходимость в повышении точности анализа;
- содержание элемента в исходном растворе оказывается ниже достигнутого в данной серии измерений предела обнаружения и имеется необходимость двухсторонней оценки содержания элемента в продукте;
- при отсутствии коррекции фонового поглощения.

Наиболее распространенные экстракционные системы при атомно-абсорбционном анализе пищевых продуктов, рекомендуемые методиками ГОСТ, приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6 – Атомно-абсорбционное определение микроэлементов в пищевых продуктах после экстракционного концентрирования

Элементы	Экстракционный реагент	Растворитель	Способ атомизации	Нормативный документ
Pb, Cd	Диэтилдитиокарбамат натрия $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{N} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=S} \\ \text{SNa} \end{array} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Изопентилацетат или бутилацетат	внесение экстрактов в пламя	ГОСТ 30178-96

Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Fe	--/--	--/--	--/--	ТУ 01- 19/471111
Hg	$\begin{array}{c} \text{дтитзон} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-HN-NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{=S} \end{array}$	четыреххлорис тый углерод	разбавление экстракта этанолом и определение Hg в холодных парах	ГОСТ 26927-86
Cd	диэтилдитиокар бамат натрия	четыреххлорис тый углерод или бутилацетат	реэстракция соеди- нений Cd(II) раствором HCl(I:I) и внесение в пламя или непо- средственное внесение в пламя экстрактов	ГОСТ 26933-86
Cu	--/--	бутилацетат или метилизобутилке тон	непосредственное внесение экстрактов в пламя	ГОСТ 26934-86
Cu, Pb, Zn, Cd	$\begin{array}{c} \text{пирролидиндитио-} \\ \text{карбамат аммония} \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{N}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{SNH}_4 \end{array}$ или диэтилдитиокарба- мат натрия	метилизобутил кетон или бутилацетат	непосредственное внесение экстрактов в пламя	СТ СЭВ 5340-85
Cd, Pb	дтитзон	хлороформ	реэстракция раствором 0,2 М HCl, реэстракт вносят в пламя	методика Харьковского центра стан- дартизации, метрологии и сертификации (свидетель- ство №40/2 от 29.11.1994)

Из данных табл. 5.6 видно, что в стандартных методиках рекомендуется как непосредственное внесение органических экстрактов в пламя, так и реэстракция – переводение определяемых элементов в водный раствор – и атомно-абсорбционное определение элементов в реэстракте. Экстракционное концентрирование позволяет снизить предел обнаружения пламенного способа атомизации. При этом в случае распыления в пламя органического экстракта расход горючего газа (ацетилен) уменьшают до исчезновения светящегося конуса, а показания прибора на нуль проводят не по дистиллированной воде, а по растворителю – бутилацетату, метилизобутилкетону и т.д.

Особенности измерения низких концентраций элементов требуют тщательного соблюдения следующих требований, способствующих уменьшению дрейфа и «памяти» и увеличению отношения сигнала к шуму:

а) прогрев источника резонансного излучения перед началом измерений до получения стабильной интенсивности излучения, но не менее 0,5 ч;

б) юстировка источников резонансного и нерезонансного излучения;

в) прогрев включенной горелки перед началом измерений с одновременной ее промывкой дистиллированной водой в течение 5-10 мин;

г) точная настройка монохроматора на резонансную линию по максимуму излучения при минимальной щели, но проведение измерений при максимальной щели монохроматора;

д) юстировка высоты горелки и соотношения воздух – ацетилен перед каждой серией измерений по максимуму абсорбции одного из стандартных растворов сравнения.

Измерение проводят, распыляя в пламя нулевой стандарт и устанавливая к нему показания прибора на нуль. Затем в порядке возрастания концентрации измеряют абсорбцию стандартных растворов сравнения (или экстрактов). Измеряют абсорбцию небольшого числа (5-10) испытуемых и контрольных растворов, промывая после каждого измерения систему распылителя и горелки дистиллированной водой или нулевым стандартом (для экстрактов – растворителем) до обращения сигнала к показаниям, близким к нулю. Проверяют возможное смещение нулевой линии и продолжают измерение абсорбции испытуемых растворов, периодически повторяя контроль дрейфа нуля и чувствительности и заканчивая измерения полной градуировкой. Измерение абсорбции каждого раствора проводится не менее двух раз.

Если минерализаты пищевых продуктов анализируются электротермическим атомно-абсорбционным методом, то при выборе программы нагрева электротермического атомизатора учитывают все рекомендации, изложенные в разделе 4.6. Главная задача при этом – максимально отогнать матрицу на стадии озоления, не потеряв при этом соединения определяемого элемента. Поэтому анализ пищевых продуктов обязательно требует применения химических модификаторов, позволяющих термостабилизировать соединения аналита. Примеры химических модификаторов, применяемых при анализе пищевых продуктов, приведены в табл. 4.11. В остальном процедура измерения калибровочных растворов минерализатов аналогична. В качестве примера в табл. 5.7 приводятся условия электротермического атомно-абсорбционного определения токсикантов в пищевых продуктах, разработанные в лаборатории авторов данного издания.

Расход аргона во внутренней полости графитовой печи варьировали в каждом конкретном случае для достижения линейности градуировочного графика.

При наличии в приборе компьютерной системы расчета концентрации по значению абсорбции используют рекомендованные в технической инструкции прибора компьютерные программы.

Таблица 5.7 – Условия электротермического атомно-абсорбционного определения микроэлементов в пищевых продуктах

Определяемый элемент	Объект анализа	Химический модификатор	Программа электротермического атомизатора					
			сушка		пиролиз		атомизация	
			Т, °С	время, с	Т, °С	время, с	Т, °С	время, с
Pb	Зеленый чай, белый хлеб	FeЭДТА ⁻	110	30	1020	20	2100	5
Cd	Зеленый чай, белый хлеб	FeЭДТА ⁻	110	30	810	30	2100	5
Be	Белый хлеб	BiЭДТА ⁻	120	30	1620	30	2300	5
Mo	Мёд, конфитюр	Комплекс Pd(II) с ксиленоловым оранжевым	110	20	1300	15	2400	5
Mn	--/--	--/--	110	15	600	15	2100	5
Cr	--/--	--/--	100	20	700	20	2100	6
Ni	--/--	--/--	110	15	1600	15	2200	5

При ручной обработке данных строят график зависимости абсорбции от концентрации. По графику определяют концентрацию элемента в испытуемых и контрольных растворах. Массовую долю элемента в пробе рассчитывают в ppm (мкг/г продукта).

5.2. Горные породы, руды и минералы

Распространенность основных химических элементов в верхней литосфере (земная кора) в кларках выглядит следующим образом: O – 45,6; Si – 27,3; Al – 8,4; Fe – 6,2; Ca – 4,66; Mg – 2,76; Na – 2,3; K – 1,8; Ti – 0,63; H – 0,15; P – 0,11; Mn – 0,106; F – 0,054; C – 0,018; Cl – 0,0126 и т.д. Основной химический состав осадочных пород (глины, глинистые сланцы, пески и песчаники, карбонатные породы) и гранитных пород (граниты, диориты, эффузивы, сланцы, гнейсы, базальты, габбро, амфиболы) представлен в табл. 5.8.

Таблица 5.8 – Основной химический состав горных пород (%) по Вернадскому

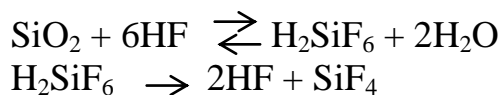
Компонент	Порода	
	осадочная	гранитная
SiO ₂	49,9	63,94
Al ₂ O ₃	12,97	15,18
Fe ₂ O ₃	2,99	2,00
FeO	2,8	2,86
MgO	3,06	2,20
CaO	11,7	3,98
Na ₂ O	1,7	3,06
K ₂ O	2,04	3,29
P ₂ O ₅	0,16	0,20
CO ₂	8,20	0,84
S	0,18	0,04
TiO ₂	0,65	0,57
H ₂ O	2,9	1,53
Cl	0,21	0,05
MnO	0,11	0,10
C орган.	0,48	0,17

Таким образом, горные породы, руды и минералы по химической природе – сложные силикаты. Аналогичным химическим составом обладают и некоторые промышленные объекты. Например, шлакообразующие смеси, используемые в черной металлургии, имеют следующий состав (%): SiO₂ – 28 – 50; Al₂O₃ – 10; CaO – 28 – 50; MgO – 10; CaF₂ – 6 – 20; Na₂O+K₂O – 3 – 10; C – 1 – 20; S – 1; P₂O₅ – 1,5; MnO – 2; FeO – 3.

Использованию атомной абсорбции в геохимическом анализе посвящено несколько монографий, в которых приводятся множество методик разложения различных типов горных пород, руд и минералов при их подготовке к анализу. Для наших целей удобно подразделять все геологические образцы на две категории – силикаты и не силикаты, т.к. в последнем случае чаще встречаются затруднения на стадии пробоподготовки таких образцов.

При проведении атомно-абсорбционного анализа геологических материалов часто требуется определение 20-30 элементов. Следовательно, при разложении проб необходимо как можно большее число определяемых элементов перевести в раствор из одной навески. Если необходимо определять один-два элемента, то полное растворение навески не всегда обязательно. Процесс вскрытия может выполняться как в открытых сосудах при нормальном давлении, так и в автоклавах при нагревании и повышенном давлении.

Разложение кислотами. Несиликатные минералы (карбонатные, сульфидные) легко разлагаются соляной и азотной кислотами. При разложении силикатов, если кремний предполагается определять из другой навески, желательна удаление кремнекислоты, т.к. она оказывает значительные помехи при распылении и атомизации анализируемых растворов. Поэтому пробы силикатов обрабатывают фтороводородной кислотой при нагревании, чтобы удалить кремний в виде летучего соединения SiF_4 .



Однако фторидные компоненты некоторых катионов устойчивы, и поэтому для устранения помех необходимо тщательное удаление фтора. Обычно кислотное вскрытие проб проводят смесью фтористоводородной с какой-нибудь кислород содержащей кислотой (серной, хлорной, азотной). Чтобы обеспечить полное удаление фтора, отгонку проводят в несколько приемов, каждый раз добавляя в чашку небольшое количество воды. Раствор после обработки навески смесью кислот, как правило, содержит нерастворимый остаток, в котором могут присутствовать неразложившиеся частицы пробы, органические и углеродистые материалы, оксиды олова, сурьмы, титана, хрома и др. При использовании серной кислоты осадок может содержать сульфаты бария, стронция, кальция, свинца. Кроме того, не все силикатные породы и минералы разлагаются смесью HF и H_2SO_4 . Не разлагаются топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$, циркон ZrSiO_4 , сподумен $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$, берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, некоторые разновидности турмалина и такие минералы, которые не относятся к силикатам: рутил TiO_2 , касситерит SnO_2 , корунд Al_2O_3 , хризоберилл (александрит) BeAl_2O_4 , шпинель MgAl_2O_4 , хромит FeCr_2O_4 , и др. Разложение проб смесью $\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$ применяется, когда необходимо определение из отдельной навески щелочных металлов, закисного железа, титана, марганца и др. И в этих случаях необходим контроль полного перевода в раствор определяемых элементов. Вскрытие серной кислотой и ее смесью с другими кислотами проводят в сосудах из платины, стеклоуглерода, фторопласта.

Вскрытие кислотами используют также и при анализе промышленных алюмосиликатов. Так, по ГОСТ 5382-91 определение Na_2O и K_2O в цементах и материалах цементного производства проводят после разложения навески смесью $\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$, отгонки HF и SiF_4 , а затем избытка H_2SO_4 с последующей обработкой сухого остатка HCl и горячей водой и фильтрованием. Ниже приведена методика кислотного разложения проб в открытых сосудах, рекомендуемая в монографии Симоновой В.И.

Навеску 0,1-0,5 г исследуемого материала, взятую с точностью до четвертого знака, помещают в чашку или стакан из фторопласта или стеклоуглерода. Смачивают водой, добавляют 10 мл 40%-ной HF и 5 мл азотной кислоты ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). По окончании процесса разложения чашки нагреваются на плитке до удаления кислот. В охлажденные чашки добавляют

10 мл HF, 2 мл HClO₄ (60%-ной) или H₂SO₄ (ρ = 1,84 г/см³). Смесь нагревают до выделения паров хлорной (серной) кислоты. В охлажденные чашки добавляют 2 мл HClO₄ или 5 мл свежеприготовленной смеси HCl+HNO₃ (3:1), если разложение проводится серной кислотой. Нагревание проводят до удаления паров кислоты. Для гарантии удаления фтора стенки чашки обмывают струей воды, которую выпаривают досуха. Обработку водой повторяют 2-3 раза. Остаток солей растворяют при нагревании в чашке, добавляя 10-20 мл HCl (1:1). Кислоту выпаривают при температуре водяной бани до получения влажных солей. Остаток солей растворяют в 20 мл HCl (1:1), раствор переносят в мерную колбу. Если в растворе имеется осадок, то необходимо его отделить. Фильтр с осадком промывают несколько раз водой, помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют, добавляют небольшое количество плавня, сплавляют. Раствор сплава присоединяют к основному, объем объединенного раствора доводят водой до метки.

Для разложения проб, содержащих труднорастворимые в кислотах HF и H₂SO₄ минералы, применяют более сильные реагенты – смеси фтороводородной, азотной и хлороводородной кислот, а также фтороводородной и хлороводородной кислот. Если в пробах необходимо определить свинец, молибден, щелочноземельные элементы, то применяют хлорную кислоту. Перхлораты металлов в остатке после удаления кислоты выпариванием при нагревании переходят в хлориды (щелочные и щелочноземельные металлы) или оксиды (железо, алюминий и др.), которые легко растворяются в воде или разбавленной хлороводородной кислоте. Как правило, перхлораты не мешают атомно-абсорбционным измерениям.

В тех случаях, когда возможна потеря определяемых элементов в виде летучих хлоридов для вскрытия проб применяют смесь фтороводородной, серной и фосфорной кислот, которая является активным реагентом и разлагает материалы, устойчивые к действию других кислот. Однако в атомно-абсорбционном анализе фосфорная кислота применяется очень редко, т.к. вязкая метафосфорная кислота и термостойкие фосфаты многих элементов препятствуют распылению и атомизации.

После разложения проб кислотами в растворах силикатов и не силикатов почти всегда имеется остаток неразложенных частиц или нерастворившихся солей. Полное растворение трудноразлагаемых материалов обеспечивается, если проба обрабатывается кислотами при повышенном давлении, которое развивается в герметически закрытых автоклавах при нагревании от 120 до 250 °С. Растворы, полученные после разложения проб кислотами, содержат небольшое количество солей и вполне пригодны для определения, как основных элементов, так и элементов примесей методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Сплавление. Сплавление с последующим растворением сплава в кислотах обеспечивает полное растворение минералов, не разлагаемых или трудноразлагаемых кислотами. Применяют щелочные плавни (гидроксиды, карбонаты, пероксиды, бораты щелочных металлов), кислотные плавни (бисульфаты, пиросульфаты, фториды щелочных и других металлов). При

анализе геологических материалов наиболее широко применяется безводный карбонат натрия или смеси карбонатов калия и натрия, карбоната натрия и буры, карбоната лития и борной кислоты.

Сплавление предусматривает постепенное нагревание смеси порошка пробы с флюсом до разрушения структуры и образования жидкой фазы. Взаимодействие частиц пробы с расплавленным флюсом приводит к образованию различных соединений. Сплавление с карбонатами щелочных металлов проводят в платиновых тиглях, в отдельных случаях в железных или никелевых. Карбонаты щелочных металлов плавятся без разложения, в то время как карбонаты других элементов разлагаются при нагревании с выделением диоксида углерода. В процессе сплавления проб сульфатов, силикатов, фосфатов и других соединений с карбонатами щелочных металлов образуются соответствующие соли щелочных металлов. При растворении сплава в воде соли щелочных металлов переходят в раствор. Нерастворившийся остаток содержит карбонаты, оксиды или гидроксиды металлов. Кремневая кислота выпадает в виде геля. Если сплав растворяют в хлористоводородной кислоте, то все катионы переходят в раствор, кремневая кислота образует гелеобразный осадок, на котором могут сорбироваться ионы поливалентных металлов.

Сплавление с карбонатами щелочных металлов не обеспечивает разложение веществ с высоким содержанием алюминия, некоторых разновидностей бериллов, цирконов, хромитов. Более сильные реагенты – смеси карбоната натрия и буры или карбоната лития и борной кислоты. Сплавление с этими плавнями обеспечивает разложение упомянутых минералов и пород. Разлагаются турмалины, дистен, хромиты, ильмениты. Активное действие плавней обусловлено тем, что при медленном нагревании в начале сплавления выделяются пузырьки CO_2 и других газов. Это способствует быстрому и более полному разложению вещества. Прозрачный сплав получается за 10-30 минут при температуре 900-1000 °С. Сплавление проводят в платиновых тиглях.

Сплав растворяют в воде или кислоте. В водный раствор переходят алюминий, щелочные металлы, хром, частично кремний, железо, молибден. В осадке остаются оксиды, гидроксиды, карбонаты и основные карбонаты поливалентных металлов. После добавления хлористоводородной кислоты осадок полностью растворяется. Все элементы пробы, включая кремний, переходят в раствор. При использовании метода сплавления наблюдаются потери ряда элементов. Соединения висмута и меди восстанавливаются до металлов и при контакте с тиглем сплавляются с платиной. В виде летучих соединений теряются полностью таллий, ртуть, частично селен, мышьяк.

Количество добавляемого плавня обычно в 6-10 раз превышает массу анализируемой навески, за исключением тех случаев, когда необходимо разлагать карбонатные породы, в которых содержание кремния незначительно, т.к. при нагревании карбонатной пробы образуются оксиды кальция или магния, которые сами являются плавнями. В результате после растворения сплава, как правило, получается прозрачный раствор, в котором концентрация

солей может быть 20 мг/мл и более в зависимости от объема раствора и количества флюса. Из этих растворов проводится определение основных элементов и элементов-примесей, если их содержание в растворе превышает границу обнаружения атомно-абсорбционного метода. Для проведения атомно-абсорбционных измерений растворы, как правило, необходимо разбавить в 2-10 раз в зависимости от общей концентрации солей в растворе.

Определение основных элементов в минеральном сырье сложного состава (различные руды, концентраты, минералы) проводится по традиционному сложившимся схемам. Ниже приведены рекомендуемые схемы разложения проб геологических материалов при определении их основного состава с применением атомно-абсорбционной спектроскопии.

Сплавление со смесью карбоната натрия и буры. Навеску 0,1-0,2 г, предварительно измельченного исследуемого материала, взятую с точностью до четвертого знака, помещают в платиновый тигель, добавляют 1-2 г смеси карбоната натрия и буры (2:1) и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Тигель помещают в холодную печь, нагревают до 900°C, сплавляют 15-20 минут. Теплый тигель опускают в стакан с водой. При этом сплав растрескивается на куски, которые легко отделяются со стенок тигля и быстро растворяются в воде. Сплав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. Можно оставить на ночь. После полного разрушения сплава добавляют 15 мл разбавленной HCl (1:1). Раствор перемешивают и подогревают до полного растворения гидроксидов. Прозрачный охлажденный раствор переводят в мерную колбу. Обмывают стакан и тигель водой, промывные воды сливают в колбу. Объем раствора в колбе доводят водой до метки и перемешивают.

В последнее время для определения основных компонентов, наряду с химическими, используют и атомно-абсорбционный метод, что в несколько раз ускоряет проведение полного анализа без снижения требований к точности определения.

Алюминий. При анализе геологических материалов возникает необходимость определения алюминия, как примеси и как основного компонента от 0,01 до 60 % Al_2O_3 (в бокситах) и более (в корундах). Атомно-абсорбционный метод обеспечивает достаточно низкие пределы обнаружения алюминия и высокую точность определения из растворов вскрытых проб без отделения сопутствующих элементов. Причем более высокая точность определения достигается из растворов, не содержащих кремний, и с низким солевым фоном. Метод позволяет определять от 0,1% Al и выше при атомизации в пламени закись азота – ацетилен. Основные помехи, которые встречаются при атомно-абсорбционном определении алюминия, связаны с неполной атомизацией, т.к. при испарении аэрозоля в пламени образуются термостойкие соединения с кислородом, например, оксид. Степень ионизации алюминия в пламени закись азота – ацетилен составляет 10%. Подавление атомизации атомов алюминия в присутствии натрия, лития, калия, бария, кальция приводит к увеличению сигнала алюминия. Процесс атомизации алюминия в горючем пламени $N_2O - C_2H_2$ зависит от концентрации кремния в

растворе. Поэтому для атомно-абсорбционного анализа необходимо применять растворы проб, из которых кремний удален. Для устранения помех в растворы проб и градуировочные растворы добавляют соли лантана или стронция из расчета 0,1% La или Sr в растворе.

Железо находится практически во всех горных породах и является составной частью сотен различных материалов. При анализе геологических материалов и технологических продуктов возникает необходимость определения железа в широком диапазоне концентраций – от 10^{-3} до 70%. При определении общего содержания железа исследуемый материал необходимо полностью перевести в раствор. В отдельных случаях, при анализе карбонатных пород, железных руд и минералов навеску сначала обрабатывают HCl, а затем неразложившийся остаток обрабатывают смесью кислот или сплавлением одним из способов. Метод атомной абсорбции позволяет определить общее содержание железа в растворах без отделения сопутствующих элементов. На результаты определения не влияют элементы Al, K, Na, Ca, Mg, Zn, Cu, если их содержание не превышает 5 мг/мл. Чтобы исключить возможные влияния сопутствующих элементов, калибровочные растворы выравнивают по содержанию основных элементов с анализируемыми растворами проб. Для атомизации железа применяют воздушно-ацетиленовое пламя. Отмечаются влияния в конденсированной фазе в присутствии кремния, поэтому рекомендуется кремний удалять из раствора пробы в процессе разложения. Помехи частично уменьшаются при добавлении в растворы стронция или лантана. Органические вещества (ацетон, изоамиловый спирт, монокарбоновые кислоты), введенные в анализируемый раствор, повышают атомное поглощение железа.

Марганец. При анализе геологических материалов необходимо определять содержание марганца от 10^{-4} % до десятков процентов при исследовании марганцевых руд и материалов, например, пиролюзита MnO_2 , псиломелана $MnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$, манганата $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, родохрозита $MnCO_3$, родонита $MnSiO_3$, граната $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$. Атомно-абсорбционная спектроскопия в воздушно-ацетиленовом пламени позволяет определять до 10^{-4} % марганца в исходном материале. Ацетон, изоамиловый спирт, монокарбоновые кислоты снижают предел обнаружения. Более существенное снижение пределов обнаружения достигается с использованием электротермического атомизатора. Разложение проб осуществляется кислотами или сплавлением. Если в исследуемом материале присутствуют органические вещества и сульфиды, то необходимо прокалить навеску, что связано с депрессирующим влиянием сульфат-ионов на атомное поглощение марганца. При атомизации растворов в воздушно-ацетиленовом пламени наблюдаются помехи от сопутствующих элементов. Наиболее заметное влияние оказывают алюминий, кремний, фосфор в количествах 0,2-0,5 мг/мл, 1 мг/мл железа, магния, 2-3 мг/мл кальция, натрия. Большие концентрации хрома (2 мг/мл) увеличивают поглощение атомов марганца, что связано с неселективным поглощением. Помехи учитывают методом добавок и использованием дейтериевого корректора фона.

Титан. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии обеспечивает количественное определение титана в интервале содержаний 0,01-5 % TiO_2 в исходном материале в пламени закись азот-ацетилен. Наблюдаются помехи от сопутствующих элементов кремния, кальция, железа, алюминия, магния, фосфора, натрия. Характер и степень влияния зависят от кислоты, присутствующей в растворе. Так, в растворах $HCl - HF$ железо до 1 % не оказывает влияния на абсорбцию титана. В растворах с HF в присутствии железа увеличивается абсорбция титана и устраняются помехи от других сопутствующих элементов. Если в растворы добавить HF , NH_4F или соли хромотроповой кислоты, то атомное поглощение титана увеличивается на 50-60 %, вероятно, вследствие предотвращения возможности образования связи $Ti - O$. Прочные кислородные соединения Ti даже в высокотемпературном пламени $N_2O - C_2H_2$ разрушаются не полностью. Для повышения точности результатов анализа из растворов проб удаляют кремний, в градуировочных и анализируемых растворах уравнивают содержание Al , Fe , Na .

Кальций. При анализе известняков, доломитов, фторидов, фосфоритов разложение проб рациональнее начинать с обработки навески HCl . Затем нерастворенный остаток разлагают смесью кислот или сплавлением. Когда необходимо определять кальций только в карбонатной части исследуемого материала, нерастворимый в HCl остаток отбрасывают. Атомно-абсорбционный метод позволяет определять содержание кальция в пробах от 0,1% CaO и выше с относительным стандартным отклонением 0,01-0,02. Влияние состава раствора на величину атомного поглощения исключается введением в раствор спектроскопических буферов, использованием более горячего пламени $N_2O - C_2H_2$, введением ионизационного буфера KCl (из расчета 1 мг/мл калия). Скорость испарения солей кальция в пламени уменьшается в ряду хлорид-нитрат-сульфат кальция. Следовательно, в процессе разложения проб необходимо все соли кальция перевести в хлориды, и в растворе должно быть достаточное количество HCl . При атомизации в пламени воздух-ацетилен атомное поглощение Ca зависит от концентрации в растворе Si , Al , P , Ti , V , Zr и других элементов, образующих термостойкие оксиды. Освобождающими добавками служат соли стронция и лантана, ЭДТА, оксихинолин. В горячем пламени $N_2O-C_2H_2$ обеспечивается более полное испарение частичек аэрозоля, и поэтому изменение состава раствора в незначительной степени влияет на абсорбцию атомов кальция. Заметные помехи оказывают Si и Al . Кремний можно удалить из раствора в процессе разложения пробы, а влияние Al устраняется методом добавок.

Магний определяется атомно-абсорбционным методом с 0,0005% Mg в исходном материале. Такой предел обнаружения обеспечивается как в пламени воздух-ацетилен, так и в пламени закись азота-ацетилен. Определение магния проводят из растворов, полученных после разложения пробы по одной из схем, описанных выше. Метод обеспечивает точность определений 0,06-0,02 в диапазоне содержаний 0,02-40% MgO . Атомизацию лучше проводить в пламени $N_2O-C_2H_2$ для устранения помех в конденсированной фазе от Si , Al , P , Ti и других элементов. Для устранения помех наряду с высокотемпературным

пламенем используют высвобождающие добавки (SrCl_2 , LaCl_3 , CaCl_2 , Na_2 ЭДТА).

Барий. При разложении пород и минералов, содержащих барий (барит BaSO_4 , витерит BaCO_3), следует учитывать, что сульфат бария практически нерастворим в минеральных кислотах. Определению мешает кремний, поэтому его удаляют из раствора. Навеску 0,5-1 г исследуемого материала обрабатывают кислотами $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ в открытых сосудах для удаления кремния. Как можно полнее удаляют фтор. Сухой остаток сплавляют с карбонатом натрия или смесью карбоната натрия с бурой. При сплавлении BaSO_4 переходит в BaCO_3 . Сплав выщелачивают водой. Нерастворимый остаток содержит карбонаты щелочноземельных металлов и магния, оксиды железа, титана, частично оксид алюминия. В водную вытяжку переходят сульфаты щелочных металлов, большая часть алюминия. Нерастворимый остаток отделяют, промывают несколько раз 1-2%-ным раствором Na_2CO_3 , чтобы полностью удалить из остатка сульфатов. Если их не удалить, то после растворения остатка в разбавленной HCl снова образуется нерастворимый BaSO_4 . Затем остаток промывают водой. Дальнейшая обработка остатка зависит от схемы анализа. Когда не требуется отделять сопутствующие элементы, осадок смывают с фильтра струей воды в стакан, растворяют в 10 мл HCl (1:1). Промывают фильтр небольшой порцией HCl (1:1). Выпаривают кислоту до влажных солей, которые растворяют в 25 мл 5 %-ной HCl . Раствор переводят в мерную колбу и разбавляют водой до метки.

Если необходимо удалить сопутствующие элементы и оставить в растворе всю группу щелочноземельных, то осадок в стакане растворяют в 25 мл 5М HNO_3 . Раствор нагревают почти до кипения. Прибавляют по каплям раствор аммиака (без CO_2) для осаждения железа, алюминия, марганца и других металлов. Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором NH_4NO_3 и отбрасывают. Раствор переводят в мерную колбу и разбавляют водой до метки. При определении бария в породах и минералах, содержащих большое количество кальция, соосаждают барий с сульфатом свинца.

В полученных растворах барий определяется методом атомно-абсорбционной спектрометрии без отделения сопутствующих элементов начиная с 0,1% Ba. При определении более низких содержаний бария необходимо отделение щелочноземельных элементов от сопутствующих. При испарении аэрозоля в пламени образуются термостойкие соединения бария, поэтому барий атомизируют в горячем пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$. Наблюдаются значительные помехи со стороны Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , которые устраняют методом добавок, введением ионизационных и спектроскопических буферов – KCl , Na_2 ЭДТА, оксихинолин, NH_4Cl , соли лантана. Отмечается также спектральная помеха со стороны кальция – молекулярная полоса поглощения гидроксида кальция совпадает с наиболее сильной линией поглощения бария 553,6 нм. Это влияние сильнее в воздушно-ацетиленовом пламени, т.к. при высокой температуре уменьшается количество молекул в пламени. Помехи от молекулярной полосы исключаются, если измерение атомного поглощения проводить по ионной линии бария 455,4 нм.

Более радикальный путь повышения точности определения бария – отделение его от кальция в процессе подготовки рабочего раствора проб.

Стронций. Наиболее широкое применение в аналитической службе для определения стронция нашла пламенная фотометрия, однако атомно-абсорбционный метод более специфичен и обеспечивает более низкие пределы обнаружения особенно в пламени $N_2O - C_2H_2$ (0,006 мкг/мл Sr). При определении стронция наблюдаются такие же помехи, как при определении бария и кальция. Для устранения их в анализируемые растворы вводят ионизационный буфер (1-2 мг/мл K) и спектроскопические буферы (Na_2 ЭДТА, соли лантана, 8-оксихинолин, глицерин и др.). В горячем пламени $N_2O - C_2H_2$ химические помехи проявляются в меньшей степени и только при больших концентрациях (> 2 мг/мл) влияющего элемента.

Щелочные металлы. Натрий и калий – основные породообразующие элементы, литий, рубидий, цезий – редкие элементы. Li, Rb, Cs встречаются в небольших количествах во многих щелочных минералах, например, в полевых шпатах, слюдах. Литий и цезий образуют собственные минералы, например, сподумен – алюмосиликат лития $LiAl(SiO_3)_2$, лепидолит – литиевая слюда непостоянного состава с содержанием от 1,5 до 5% Li_2O . В лепидолите содержится до 0,7% Cs_2O . Петалит – алюмосиликат лития Li $[AlSi_4O_{10}]$ содержит до 4,5 % Li_2O . Минералы цезия поллуцит $Cs_2Al_2Si_4O_{12} (H_2O \cdot SiO_2)$ и авогадрит (K, Cs) BF_4 являются редкими. Рубидий – типичный рассеянный элемент, не образует собственных минералов, но более распространен, чем литий и цезий. Основная масса рубидия сосредоточена в калиевых минералах, относительно высокие его содержания находятся в минералах лития и цезия. При анализе горных пород, руд, минерального сырья содержание щелочных металлов необходимо определять в широком диапазоне концентраций – от 0,001 % до десятков процентов. Эмиссионная фотометрия обеспечивает более низкие пределы обнаружения щелочных металлов, однако влияние состава меньше в атомно-абсорбционном методе. Для определения щелочных металлов методом атомной спектроскопии необходимо все щелочные металлы перевести в хлориды, которые хорошо растворяются в воде. Если анализируемая проба нерастворима в HCl, то ее сначала обрабатывают смесью кислот HF, $HClO_4$, HNO_3 или HF, H_2SO_4 , HNO_3 . Обработка навески пробы этими смесями способствует удалению кремния. Затем необходимо удаление фтора и превращение сульфатов или перхлоратов в хлориды. Когда в пробах содержатся минералы, трудно разлагаемые в кислотах, вскрытие производят спеканием навески пробы со смесью $NH_4Cl - CaCO_3$. Спекшуюся массу выщелачивают водой, ею же извлекаются щелочные металлы. В процессе разложения пробы и подготовки раствора к анализу потери щелочных металлов могут достигать 4-5%. Поэтому наиболее предпочтительный метод разложения – это вскрытие смесью кислот в закрытых сосудах или автоклавах.

Щелочные металлы атомизируются в пламенах с невысокой температурой – воздушно-пропановом или воздушно-ацетиленовом. Основная причина взаимного влияния на интенсивность линий в спектре излучения и на величину атомного поглощения – это ионизация атомов. Наиболее высокая

степень ионизации наблюдается для атомов Cs и K. Добавление в пламя другого щелочного металла уменьшает степень ионизации первого, что приводит к росту парциального давления первого металла и соответственно увеличивается его интенсивность излучения или величина атомного поглощения. Эффект тем значительнее, чем больше температура пламени, меньше концентрация первого металла, выше атомный номер первого (определяемого) и второго (добавляемого) элементов. В связи с этим наиболее подходящие буферные элементы, снижающие ионизацию щелочных металлов, – калий и цезий.

Степень ионизации щелочных металлов растет, если в пламени присутствуют атомы, способные захватывать электроны (например, по уравнению $Cl + e \leftrightarrow Cl^-$). Это одна из причин анионного эффекта. Другое проявление анионного эффекта – помехи в конденсированной фазе, связанные с образованием термостойких соединений Al, Si, Ti и др. Способность к их образованию возрастает в ряду Na, K, Li, Rb, Cs. Таким образом, концентрация атомов рубидия и цезия в пламени наиболее подвержена изменению из-за присутствия в растворе других катионов и анионов. Устраняют химические помехи в конденсированной фазе путем повышения эффективности распыления, добавляя в растворы 3-5% бутилового спирта или другого органического растворителя. Анионный эффект проявляется, если в растворе присутствуют большие концентрации кислот. В присутствии Ca, Sr или Fe наблюдаются спектральные помехи, связанные с излучением молекулярных полос, которые находятся близко к резонансным линиям щелочных металлов.

Хром, никель, кобальт. Распространенность этих элементов группы железа в земной коре значительно меньше, чем железа и марганца. Основные минералы хрома – хромиты – представляют собой хромшпинели состава $(Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)_2O_4$. Содержание хрома в хромшпинелях может изменяться от 18 до 62% Cr_2O_3 ; содержание железа от 2 до 30% Fe_2O_3 и FeO до 18%; содержание магния от 6 до 16% MgO; содержание алюминия до 33% Al_2O_3 . Также известны силикатные минералы хрома – хромгранат $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$, волконскоит $(Cr, Fe, Al)_4 \cdot (Si_4O_{10}) \cdot (OH)_8 \cdot 2H_2O$ и др.

Известны никелевые минералы типа сульфидов, арсенидов, сульфоарсенидов, силикатов. Кобальт – постоянный спутник никеля и почти всегда содержится в никелевых минералах. Он образует ряд собственных минералов, в которых характерна связь кобальта с мышьяком. Например, кобальтин или кобальтовый блеск $CoAsS$, скуттерудит $CoNiAs_3$, эритрин $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Кобальт часто присутствует в марганцевых рудах.

При атомно-абсорбционном определении этих элементов необходимо полное растворение навески пробы, т.к. хромиты обычно разлагаются в последнюю очередь. Чтобы полностью разложить навеску, обработку кислотами проводят в автоклавах или применяют сплавление. Щелочные плавни не всегда разлагают хромиты. Более полное разложение минералов хрома наблюдается при сплавлении с пероксидом натрия и карбонатом калия-натрия или с карбонатом натрия и бурой. При разложении проб с этими

плавнями хром окисляется полностью до шестивалентного. Если сплав выщелачивают водой, то хром переходит в раствор и таким образом отделяется от основной массы железа и ряда других компонентов пробы, соединения которых не растворяются в воде. Никель и кобальт находятся в остатке, который обычно растворяют в HCl. Если в пробах содержатся сульфиды или органическое вещество, то их предварительно прокаливают или обрабатывают HCl или HNO₃ для озоления органической составляющей, удаления основной массы серы и мышьяка. Затем разложение пробы проводится по общей методике кислотами или сплавлением.

Атомно-абсорбционная спектроскопия пламени при распылении растворов проб, полученных после разложения навески, позволяет определять содержание Cr, Ni и Co от 0,001% и выше без отделения сопутствующих элементов. При этом необходима коррекция фона либо с корректором, либо каким-либо другим способом, например, по нерезонансным линиям. Атомизация Cr, Ni и Co проводится обычно в воздушно-ацетиленовом пламени. Степень окисления хрома оказывает влияние на величину атомного поглощения. В воздушно-ацетиленовом обогащенном пламени атомное поглощение трехвалентного хрома больше, чем шестивалентного. При стехиометрическом соотношении газов в горючей смеси разница практически не наблюдается. В связи с этим необходимо полное окисление хрома в процессе подготовки растворов проб, строгий контроль за соотношением газов в пламени и соответствие валентности хрома в калибровочных и анализируемых растворах проб. При значительном содержании сопутствующих элементов (K, Ca, Mg, Fe, Na и др.) наблюдается неселективное поглощение, величина которого зависит от типа пламени, соотношения газов в горючей смеси и природы анионов. В азотно – и серноокислых растворах неселективное поглощение больше, чем в присутствии HCl. В пламенах, обедненных горючим, неселективные помехи меньше, но одновременно уменьшается и величина атомного поглощения хрома.

Цветные металлы – медь, цинк, свинец, висмут, кадмий, сурьма – в большинстве пород присутствуют в следовых количествах. Они образуют минералы в виде сульфидов простого или сложного состава или оксидов разной степени окисления, например, сульфидные минералы меди (халькопирит CuFeS₂, халькозин CuS), цинка (сфалерит ZnS), свинца (галенит PbS), висмута (висмутин Bi₂S), сурьмы (сурьмяный блеск Sb₂S). Продуктом окисления сульфидных минералов являются оксиды, силикаты, карбонаты цветных металлов: малахит CuCO₃·Cu(OH)₂, азурит 2CuCO₃·Cu(OH)₂, хризокол CuSiO₃·2H₂O, цинкит ZnO, смитсонит ZnCO₃, виллемит Zn₂SiO₄, англезит PbSO₄, перуссит PbCO₃, висмутит (BiO₂)CO₃, базовисмутит 2Bi₂O₃CO₃·H₂O, валентинит Sb₂O₃, сервантит Sb₂O₄, сурьмяная охра Sb₂O₃·H₂O, стибиконит Sb₂O₄·H₂O и др. Минералы кадмия мало известны, встречаются редко. Кадмий – типично рассеянный элемент. Встречаются породы, обогащенные минералами одного металла. Полиметаллические руды – это породы,

обогащенные минералами нескольких цветных металлов. Цветные металлы встречаются в свободном состоянии в виде самородков.

При разложении навесок руд цветных металлов пробу вначале обрабатывают HCl при кипячении для удаления основного количества серы. Раствор выпаривают до влажных солей и продолжают обработку другими кислотами (HNO₃, HClO₄, HF). Серную кислоту применять не следует, т.к. возможны потери свинца из-за осаждения PbSO₄. Однако сульфат свинца может образоваться в результате окисления сульфидов, присутствующих в пробе. Если в осадке имеется BaSO₄, то вероятность присутствия свинца в осадке возрастает вследствие изоморфного соосаждения. Поэтому для обеспечения полного растворения навески остаток отделяют фильтрованием и сплавляют. Сплав растворяют в кислоте, раствор сплава и фильтрат объединяют.

Разложение сплавлением следует предпочесть для окисленных руд и руд с большим содержанием Pb, Cu, Bi, Sb. При растворении сплава и разбавлении растворов соли висмута и сурьмы легко гидролизуют. Поэтому отделение нерастворимого остатка и промывание его должно проводиться в достаточно кислых растворах. Когда разлагается большая навеска минерала с высоким содержанием свинца, необходимо учитывать невысокую растворимость хлорида свинца.

В полученных растворах определяют цветные металлы в пламени ацетилен-воздух методом атомно-абсорбционной спектроскопии, которая обеспечивает достаточно низкие пределы обнаружения этих элементов: Cu – 10⁻⁴ %, Zn и Cd – 10⁻⁵ %, Pb, Sb и Bi – 10⁻³%. Если необходимо определить более низкие содержания, их предварительно концентрируют с помощью экстракции. Отдельные цветные металлы или всю группу экстрагируют хлороформом, бутилацетатом, четыреххлористым углеродом, метилизобутилкетонем или смесью изо-пентанола с метилизобутилкетонем в виде комплексов с N-циннамоилфенилгидроксиламином, N-бензоилфенилгидроксиламином, 8-оксихинолином, диэтилдитиокарбаматом натрия, пирролидиндитиокарбаматом аммония и др. Снижению предела обнаружения способствует также использование электротермического способа атомизации.

Атомное поглощение цветных металлов повышается благодаря добавлению в раствор ацетона, изопропилового спирта, монокарбоновых кислот и других органических растворителей. Этот простой прием снижения предела обнаружения эффективен в тех случаях, когда концентрация солей в растворе не велика. Аналитический сигнал Cu, Zn, Pb, Bi, Cd, Sb уменьшается, если в растворе присутствует более 1 мг/мл Si, Al, Ca, Ti, Zr или более 2 мг/мл Fe, Mg, Sr, Ba, Na и др. Причиной снижения величины атомного поглощения является неполнота испарения частичек аэрозоля растворов с большей концентрацией растворенного вещества, неполная диссоциация термостойких соединений сопутствующих элементов, в состав которых входят цветные металлы (физическая блокировка). Кроме того, при большой концентрации Ca, Si, Fe, Mg, Na наблюдаются полосы поглощения молекулярных соединений

вблизи наиболее сильных линий в спектрах поглощения Cu, Zn, Bi, Sb, Pb. Поэтому при работе с растворами с высокой концентрацией растворенного вещества необходим корректор неселективного поглощения.

Молибден образует ряд минералов сульфидного и окисленного типов. Наиболее распространенный – молибденовый блеск MoS_2 . Встречаются также молибдат $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, повеллит $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$, вульфенит PbMoO_4 . Молибденовые минералы имеют сравнительно простой состав, они хорошо разлагаются кислотами. Для оценки месторождения часто требуется раздельное определение сульфидного и окисленного молибдена. Определение основано на разной растворимости молибденита и окисленных минералов молибдена в кислотах. Определение молибдена как примеси в породах, рудах и минералах – более сложная задача. Атомно-абсорбционная спектрометрия при атомизации растворов проб геологических материалов в пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ позволяет определять от $10^{-3}\%$ Мо. Разложение проб проводят кислотами или сплавлением. Пробы, содержащие органическое вещество, предварительно прокалывают или разлагают сплавлением с добавкой сухих окислителей. Сплавление проводят в платиновых, графитовых, никелевых тиглях. Никелевые тигли могут содержать молибден. При сплавлении и прокаливании нагревание должно быть медленным, особенно в начале. Охлажденный плав выщелачивают водой, куда переходят сульфаты щелочных металлов, галогениды, фосфаты, алюминаты, германаты, молибдаты, вольфраматы, станнаты, хроматы. Чтобы обеспечить полное растворение молибдена, добавляют пероксид водорода в водную вытяжку и кипятят вместе с остатком. При этом обеспечивается полное окисление молибдена до шестивалентного, растворимость соединений которого выше, чем соединений молибдена низшей валентности.

При определении молибдена методом атомной абсорбции предпочтительно кислотное разложение, что предотвращает большую концентрацию солей в растворе. Пробы, содержащие сульфиды, предварительно обрабатывают HCl и HNO_3 , чтобы удалить основную массу серы. Если в пробе содержится молибденит, то его мелкие частицы всплывают, образуя на поверхности жидкости серую пленку, которая постепенно поднимается по стенкам чашки. Пленку рекомендуют смыть со стенок спиртом (1-2 мл). Количественный перевод молибдена в раствор обеспечивается смесью $\text{HF}+\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$ при разложении в открытых сосудах, одновременно удаляется кремний. Необходимо тщательное удаление фтора и обработка остатка солей раствором HCl . Это способствует повышению степени атомизации молибдена в пламени.

Молибден тугоплавкий элемент ($t_{\text{пл}} = 2630^\circ\text{C}$), кроме того, образует тугоплавкие карбиды. Поэтому для атомизации применяют пламя $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$. Степень атомизации выше в пламени, обогащенном углеродом. Поэтому предел обнаружения Мо из органических растворов ниже, чем из водных. Величина аналитического сигнала зависит от присутствия посторонних элементов – Al, Ca, Fe, Cr, Mn, SO_4^{2-} . Добавление в раствор Na, K, HCl снижает предел обнаружения Мо в воздушно-ацетиленовом пламени. Этот

эффект еще сильнее в пламени $N_2O-C_2H_2$, т.к. добавка соединений натрия и калия уменьшает ионизацию атомов молибдена. Когда содержание сопутствующих элементов в растворе велико, проводят предварительное отделение и концентрирование молибдена, используя ионный обмен и экстракцию. Наиболее низкие пределы обнаружения молибдена достигаются при использовании электротермических атомизаторов. Атомизация в графитовых трубках осложняется образованием термостойких карбидов.

Бериллий относится к рассеянным элементам. Присутствует в основном в силикатных породах в малых количествах, порядка 10^{-4} %. Известны минералы с высоким содержанием бериллия. Это силикаты, алюминаты, алюмосиликаты. Наиболее распространенный минерал – берилл $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Встречаются бериллы с примесями цезия, рубидия, лития, хрома, железа, натрия. При анализе пород, руд и минералов необходимо определять очень низкие концентрации бериллия и целые проценты, если исследуются бериллиевые минералы и соли. В ходе анализа бериллию сопутствует алюминий, и поэтому разложение анализируемых минералов проводят так же, как и при определении алюминия. Применяют сплавление и кислотное разложение в автоклавах или открытых сосудах с дополнительной обработкой нерастворимого остатка. Бериллий при выщелачивании сплава пробы с карбонатом натрия выпадает в осадок.

Для атомизации бериллия применяют пламена C_2H_2 -воздух и $C_2H_2-N_2O$ и электротермический атомизатор. Пределы обнаружения составляют $n \cdot 10^{-4}$, $n \cdot 10^{-5}$ и $n \cdot 10^{-6}$ % бериллия, соответственно. В пламени воздух-ацетилен отмечается много помех, в пламени $N_2O-C_2H_2$ влияние состава растворов меньше. При атомизации в электротермическом атомизаторе наблюдается неселективное поглощение в присутствии более чем 0,2 мг/мл соединений Si, Al, Ca, Mg, Ti. При разложении хлорной кислотой получают перхлораты, которые создают наиболее сильные неселективные помехи в электротермическом атомизаторе.

Чтобы исключить влияние состава проб на результаты атомно-абсорбционного определения бериллия, в процессе разложения проб удаляют кремний. В полученные растворы добавляют спектрохимические буферы, которые предотвращают образование труднолетучих и термостойких соединений алюминия, кальция и других сопутствующих элементов. При анализе растворов в электротермических атомизаторах для разложения проб не применяют хлорную кислоту. Устранение помех достигается с использованием методов предварительного разделения и концентрирования, чаще всего – экстракцией.

Олово в рассеянном состоянии фиксируется в гранитоидах, пегматитах, слюдах, полевых шпатах и различных осадочных породах. Благодаря большому удельному весу минералы олова концентрируются в россыпях. Олово образует около двадцати минералов, которые по химическому составу относятся к сульфидам, оксидам, сульфостаннатам. Наиболее распространенный минерал олова касситерит не разлагается кислотами.

Только коллоидные формы диоксида олова, которые встречаются в окисленных сульфидных рудах, растворяются в разбавленных кислотах. Станнин и сульфидные минералы олова разлагаются в концентрированных кислотах при нагревании.

Если пробы, содержащие олово, обрабатывать HCl, то при нагревании в открытых сосудах могут быть значительные его потери из-за большой летучести хлорида олова. Олово теряется даже при выпаривании раствора без кипения, когда на стенках чашки образуется кольцо сухих солей. Улетучивание не происходит, если разложение проводить в растворе HCl под часовым стеклом или в закрытом сосуде. Хлорид олова не улетучивается, если в раствор добавить серную кислоту. При разложении пород, руд и минералов азотной кислотой олово осаждается в виде метаоловянной кислоты. Количественный перевод олова в осадок обеспечивается при повторном выпаривании с азотной кислотой и подсушивании осадка.

Перевод соединений олова в растворимое состояние осуществляется сплавлением их со щелочами при добавлении металлического цинка, натрия, калия. Касситерит может быть разложен сплавлением со смесями пероксида натрия и буры, карбоната натрия и буры. Сплав растворяют в воде, а затем добавляют достаточное количество HCl, чтобы предотвратить гидролиз соединений олова. При добавлении 1% винной кислоты олово не гидролизуется и в слабом растворе HCl. Атомно-абсорбционный метод с атомизацией в пламени $N_2O-C_2H_2$ позволяет определять от 0,001% Sn и выше; в воздушно-ацетиленовом пламени нижний предел определяемых концентраций 0,01% Sn. Предел обнаружения снижается, если олово находится в виде фторидных комплексов или соединений и атомизируется в пламени, обогащенном горючим газом, или в среде с восстановительными свойствами.

Атомно-абсорбционный сигнал олова в значительной степени зависит от состава раствора при атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени. В более горячем пламени $N_2O-C_2H_2$ помехи проявляются при более высоких концентрациях сопутствующих элементов. Алюминий, хром, магний, титан, ванадий уменьшают атомное поглощение олова. Поглощение снижается в присутствии HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 . Наблюдается увеличение абсорбции олова при введении в пламя калия, щелочноземельных элементов, лантана и др.

5.3. Почвы

Почва – это естественно-историческое образование, возникшее в результате изменения поверхностного слоя литосферы совместным воздействием воды, воздуха и живых организмов. Почва – это геологическое тело, отличающееся от всех похожих на нее глинистых и песчаных образований прежде всего накоплением разложившейся органики и свойством плодородия.

Почва состоит из:

1. твердых компонентов;
2. жидких компонентов;

3. газообразных компонентов;
4. макро- и микроорганизмов (растительных и животных).

Твердая компонента состоит из минеральной части и органической части (гумуса). Минеральную часть составляют первичные материалы, оставшиеся от материнской породы, а также вторичные минералы, образовавшиеся в результате разложения первичных – это глинистые минералы, а также минералы-соли – карбонаты, сульфаты, галогениды и др., выпавшие в осадок из почвенных вод. Гумус – это сложное органическое вещество, образовавшееся в результате физико-химического разложения отмершей органики. Гумус содержит около 50 % углерода в виде белков, аминокислот, углеводов, лигнина, природных смол. Разрушение лигнина ведет к появлению пирокатехина, пирогаллола, оксигидрохинона. Разрыв ароматического кольца дает муконовую или щавелевую кислоты. Все эти соединения участвуют в реакциях вторичного синтеза, приводящих к образованию гуминовых кислот. Гуминовые кислоты – наиболее распространенные природные органические соединения, образующиеся в результате разложения растительного вещества и последующего взаимодействия продуктов распада при участии микроорганизмов. Молярная масса гуминовых кислот колеблется от 2000 до 300000. Гуминовые кислоты экстрагируются из почв слабыми щелочами и выпадают в осадок при подкислении. Соединения, остающиеся в растворе после осаждения гуминовых кислот, называются фульвокислоты.

Жидкая компонента почв представлена свободной, связанной, капиллярной водой. Вся жидкую компоненту почв называют почвенным раствором, который содержит NO_3^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} – анионы и другие соли, водорастворимые органические кислоты и их соли, сахара и др. соединения, в том числе и труднорастворимые.

Почвенная биота представлена флорой и фауной (дождевые черви, мокрицы, земляные клещи, грибы, бактерии, водоросли). Особую роль играют газы почвы – азот, водород, кислород, углекислый газ, метан, аргон и др. Макросостав почвы является одним из решающих факторов при взятии, подготовке и вскрытии образцов почв перед их атомно-абсорбционным определением. Так, большинство элементов взаимодействуют с гуминовыми веществами почвы, и их связи могут быть описаны с помощью явлений ионного обмена, сорбции на поверхности, хелатообразования, коагуляции и пептизации. Связывание металла может проходить по нескольким реакционным центрам гуминовой кислоты. Все реакции между органическими веществами и катионами ведут к образованию водорастворимых и/или нерастворимых в воде комплексов. Выделены три группы элементов по индексу сродства к гуминовым веществам:

- а) наибольшее сродство к органическому веществу имеют Ga, Be, B, Br и Sb;
- б) среднее – Co, Ni, Cu, Cr, Se;
- в) минимальное сродство, но присутствуют во всех органических фракциях – Cd, Mn, Mo, Fe, Zn и As.

Еще одна особенность атомно-абсорбционного анализа почв заключается в том, что оценку почв проводят не только по валовому содержанию элементов, но и по содержанию их подвижных форм. Под подвижными формами элементов обычно понимают ту их часть, которая извлекается теми или иными растворителями – растворами солей, минеральных кислот 1 М HCl, 1 М HNO₃, 1 М CH₃COOH, буферными растворами – аммиачно-ацетатный буфер pH 4,5-4,8.

Сравнение среднего содержания элементов в почвах и чувствительности их определения атомно-абсорбционным методом показывает, что прямым методом в минерализате почв можно определить валовое содержание Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Mn, Ba, Sr, Cr, Rb, Zn, Ni, Li, Ga, Cu, Pb, Co, Be. Элементы, образующие в пламени термостойкие соединения или соединения с высокой энергией диссоциации (В, Zr, некоторые РЗЭ), не могут быть определены с достаточной для практических целей чувствительностью. Нельзя определить элементы, спектры которых не имеют линий поглощения, лежащих в доступной для наблюдения области спектра (ниже 200 нм): это F, Cl, C, N, S, P, O.

В области почвоведения, агрохимии и защиты окружающей среды атомно-абсорбционный метод позволяет решать следующие аналитические задачи: 1) валовый анализ почв и зольный анализ растений; 2) определить катионный состав водных вытяжек из почвы; 3) определить емкость поглощения и состав обменных катионов почвы; 4) определить валовое содержание и формы соединений наиболее биологически важных микроэлементов; 5) проводить контроль загрязнения почв, растений, вод на тяжелые металлы и некоторые не металлы.

Данные о нормативных документах, регламентирующих атомно-абсорбционные методики определения состава и загрязняющих веществ в почвах и отвалах, обобщены в табл. 5.9.

Метод отбора проб почв зависит от целей исследования. В целях контроля загрязнения почв металлами отбор проб следует производить в соответствии со следующими документами:

1. ГОСТ 17.4.4.02.-84. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. – М.: Издательство стандартов, 1985.
2. ГОСТ 17.4.3.01. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. – М.: Гидрометеоиздат, 1981.
3. Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. – М.: Гидрометеоиздат, 1983.

Таблица 5.9 – Перечень атомно-абсорбционных методик определения состава и загрязняющих веществ почв и отвалов

Показатель	Наименование методики	Объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Источник
Оксид железа(III)	Материалы и изделия огнеупорные. Методы определения оксида железа.	Кремнеземы, алюмосиликаты, глиноземно-известковые, магнезиальные материалы.	0,01-6% Fe ₂ O ₃	ГОСТ 2642.5-86
Кальций в водной вытяжке почв	Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке.	Почвы засоленные	≥ 1,25 ммоль/100г Ca	ГОСТ 26428-85
Кальций водорастворимый	Почвы тепличные. Метод определения водорастворимого кальция и магния.	Почвы тепличные	≥ 125 Ca ≥ 25 Mg	ГОСТ 27753.9-88
Кальций обменный	Почвы. Определение обменного кальция и обменного (подвижного) магния методами ЦИНАО.	Все типы почв, кроме карбонатных, загипсованных и засоленных горизонтов.	≥ 0,3 ммоль/100г Ca 1-10 ммоль/100г Mg	ГОСТ 26487-85
Кадмий	Определение кадмия в почве	Почвы сельхозугодий.	0,2-20	Методические

	атомно-абсорбционным методом.			указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (издание 2-е переработанное и дополненное) – М., 1992.
Подвижные формы кадмия	Определение кадмия в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы сельхозугодий	0,4-40	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., 1989.
	Определение подвижных форм соединений кадмия в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы разного типа	0,5-10	
Марганец обменный	Почвы. Определение обменного марганца методами ЦИНАО.	Почвы разного типа	11-138	ГОСТ 26486-85
Подвижные формы меди	Атомно-абсорбционный метод определения подвижной формы меди.	Почвы разного типа	2-25	МУ 3210-85
	Определение меди в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы сельхозугодий	1-300	Методические указания по определению

				тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (издание 2-е переработанное и дополненное) – М., 1992.
Медь общая	Определение меди в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы сельхозугодий	5-150	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., 1989.
Подвижные формы никеля	Атомно-абсорбционный метод определения подвижной формы никеля в почвах.	Почвы разных типов	3-42	МУ 3210-85
Никель	Определение никеля в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы разных типов	3-42	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., 1989.
Ртуть	Атомно-абсорбционный метод	Почвы разных типов	2,5-250	СанПиН 42-128-4433-

	определения ртути в почве			87
Свинец	Атомно-абсорбционный метод определение свинца в почве	Почвы разных типов	12-120	СанПиН 42-128-4433-87
Свинец валовый	Атомно-абсорбционный метод определение свинца в почве	Почвы сельхозугодий	5-200	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (издание 2-е переработанное и дополненное) – М., 1992. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., 1989.
Свинец подвижный	Атомно-абсорбционный метод определения свинца в почве	Почвы сельхозугодий	1-400	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий

				и продукции растениеводства (издание 2-е переработанное и дополненное) – М., 1992. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., 1989.
Подвижные виды хрома	Атомно-абсорбционный метод определения подвижной формы хрома в почве.	Почвы разных типов	2-200	СанПиН 42-128-4433-87
Цинк валовый	Определение цинка в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы сельхозугодий	2-150	Методические указания по определению
Цинк подвижный	Определение цинка в почве атомно-абсорбционным методом	Почвы сельхозугодий	2-300	тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (издание 2-е переработанное и дополненное) – М.,

				1992. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., 1989.
Кислоторастворимые формы металлов	Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом	Почвы	от 20 ppm Ni, Cu, Pb, Zn; от 1 ppm Cd; верхний предел не ограничен	РД 52.18.191-89. Методические указания

При отборе проб почв должна быть определена протяженность и топография зон загрязнения, которая зависит от розы ветров, периода выпадения осадков. Для контроля загрязнения тяжелыми металлами отбор проб проводят не менее 1 раза в 3 года. При изучении динамики самоочищения отбор проб проводят в течение первого месяца еженедельно, а затем ежемесячно в течение вегетационного периода до завершения активной фазы самоочищения. При контроле загрязнения почв предприятиями промышленности пробные площадки намечают вдоль векторов «розы ветров». При неоднородном рельефе местности пробные площадки располагаются по элементам рельефа. Участки для отбора проб почв должны хорошо отражать структуру района исследования: почвенного покрова, материнской породы, рельефа, геологии и гидрологии. Для контроля загрязнения почв сельскохозяйственных угодий в зависимости от характера источника загрязнений, возделываемой культуры и рельефа местности на каждые 0,5-20 га территории закладывают не менее 1 пробной площадки размером не менее 10×10 м. Точечные пробы отбирают на пробной площадке из одного или нескольких слоев или горизонтов методом конверта (четыре точки в углах и одна в центре). Вокруг каждой из пяти точек делается еще по четыре прикопки. Каждая проба должна представлять собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов или слоев данного типа почвы. Пробы почвы на целине необходимо отбирать на глубину 0-5 см, на пашне – 0-20 см (или на глубину пахотного горизонта). Объединенную пробу составляют путем смешивания точечных проб, отобранных на одной пробной площадке. Для химического анализа объединенную пробу составляют не менее чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы быть не менее 1 кг. Для контроля загрязнения поверхностно распределяющимися веществами, в том числе тяжелыми металлами, точечные пробы отбирают послойно с глубины 0-5 и 5-20 см массой не более 200 г каждая. При отборе точечных проб и составления объединенной пробы должна быть исключена возможность их вторичного загрязнения. Инструменты для отбора проб почв должны быть из прочной пластмассы. Можно применять инвентарь из любой стали, предварительно очистив его от ржавчины. Однако, перед взятием пробы слой, который соприкасался с металлом, необходимо удалить острым ножом из пластмассы. При отборе проб не следует употреблять оцинкованные ведра, медные изделия, эмалированные тазы, окрашенные инструменты и детали, содержащие цветные металлы или определяемые элементы.

Пробы почвы для химического анализа высушивают до воздушно-сухого состояния по ГОСТ 5180-75. Воздушно-сухие пробы хранят в матерчатых мешочках, в картонных коробках или в стеклянной таре. Отобранные пробы необходимо зарегистрировать в журнале и пронумеровать, заполнив сопроводительный талон. Для определения химических веществ пробу почвы в лаборатории рассыпают на бумаге или кальке и разминают пестиком крупные комки. Затем выбирают включения – корни растений, насекомых, камни, стекло, уголь, кости животных, а также новообразования –

друзы гипса, известковые журавчики и др. Почву растирают в ступке пестиком и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Отобранные новообразования анализируют отдельно, подготавливая их к анализу так же, как пробу почвы. Для определения валового содержания минеральных компонентов из просеянной пробы отбирают представительную пробу массой не более 20 г и растирают ее в ступке из агата, яшмы или плавленого корунда до пудрообразного состояния.

Разложение почв и почвообразующих пород сплавлением. Удобным способом разложения почв и почвообразующих пород перед их атомно-абсорбционным определением является сплавление с тетраборатом стронция. Присутствие в растворе стронция в сочетании с высокотемпературным пламенем $N_2O-C_2H_2$ приводит к подавлению взаимных влияний элементов. Плавень $Sr(BO_2)_2$ получают путем смешивания тонкоизмельченных солей $SrCO_3$ и H_3BO_3 и нагревания в муфеле до $300\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим выдерживанием в течение 1 часа при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$. Тонкоизмельченную пробу массой 0,1 г и 0,5 г плавня смешивают и помещают в графитовую капсулу (тигель). Тигель помещают в высокочастотную индукционную печь и сплавляют содержимое при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 минут до полной прозрачности плава. Горячий плав вместе с тиглем помещают в стакан с разбавленной азотной кислотой и перемешивают с помощью магнитной мешалки. Раствор разбавляют до 200 мл и используют для атомно-абсорбционного анализа. Определение Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg проводят в пламени $N_2O-C_2H_2$, а для определения Na, K, Mn, Cu, Ni и других элементов используют пламя ацетилен-воздух. Градуировочные растворы готовят разбавлением исходных растворов элементов раствором, содержащим 50 г $Sr(BO_2)_2$ и 50 мл 65 %-ной HNO_3 в 1 л.

Для определения породообразующих и некоторых других микроэлементов атомно-абсорбционным методом предложено также сплавление со смесью соды и буры, кислотное разложение смесью $HF+HNO_3+HClO_4$ (в случае неполного разложения остаток доплавляют со смесью соды и буры или метаборатом лития; кремний определяют из отдельной навески), сплавление с метаборатом лития. Плав метабората и тетрабората лития не растворяются в воде и кислотах при комнатной температуре, поэтому для выщелачивания плава его обрабатывают горячей 1М HCl , растворение проводят с использованием магнитной мешалки.

Кислотное разложение почв. При обработке почв, пород и подобных проб кислотами в любом сочетании без применения HF всегда имеется риск потери ряда элементов из-за неполноты разложения проб, т.к. при обработке этими кислотами минеральная часть почв полностью не разлагается. В присутствии HF основная часть почвенных минералов (за исключением очень редких и устойчивых) разлагается полностью. При повышенных температурах образуется летучий SiF_4 , который уносится из реакционной среды. Концентрация солей в конечном растворе за счет этого значительно снижается, а самое главное – удаляется кремний, который часто мешает атомно-абсорбционному определению других элементов.

Чтобы определить валовое содержание элементов в почвах обычно используют HF в присутствии H₂SO₄. Такой прием служит для замедления начальной реакции между HF и тонкоизмельченной почвой, и для перевода легколетучих фторидов некоторых элементов в труднолетучие сульфаты. Перед разложением рекомендуется всю массу тонкоизмельченной почвы смачивать водой. Несоблюдение этой рекомендации ведет к перегреву почв и к возможной потере образца за счет разбрызгивания. Однако при атомно-абсорбционном определении элементов сульфат-ион является весьма нежелательным компонентом раствора, подавляющим абсорбцию многих элементов, а также дающим с некоторыми элементами трудно растворимые осадки.

Удобным компонентом при разложении почвы с помощью HF является HCl, т.к. большинство ее солей легко растворимо, сама кислота легко удаляется при выпаривании, однако при атомно-абсорбционном определении некоторых металлов возможна неполная атомизация получаемых хлоридов. Необходимо также учитывать, что при разложении с HCl и выпаривании растворов возможны потери таких элементов, как As(III), Se(IV), Sb(III), Hg(II) и других, образующих летучие хлориды.

Эффективный способ разложения почв и других силикатных материалов смесью HCl+HNO₃+HF с конечным растворением остатка в разбавленной HNO₃ для определения многих макро- и микроэлементов описан в Методических рекомендациях по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами (под ред. Зырина Н.Г., Малахова С.Г. – М.: Гидрометеиздат, 1981). Разложение проводят во фторопластовых или стеклоуглеродных стаканах или чашках. К 0,5-1 г смоченной бидистиллятом почвы приливают 3-5 мл царской водки и 10 мл HF, стаканчик медленно нагревают на плитке, выпаривая содержимое до влажных солей. Обработку почв HF (если выпаривание произведено досуха, то и царской водкой) повторяют 2-3 раза, последующие алиquotы HF сокращают до 5 мл. Для удаления фтора сухой остаток обрабатывают концентрированной HNO₃ и выпаривают досуха (операцию повторяют 2 раза). К остатку в стаканчике приливают 10 мл разбавленной HNO₃, нагревают до кипения и фильтруют через фильтр средней плотности в колбу вместимостью 25-50 мл. Стаканчик и фильтр несколько раз промывают 0,5 М раствором HNO₃. Полученный раствор используют для определения элементов атомно-абсорбционным методом. Для определения некоторых микроэлементов на фоновом уровне необходимо получить максимально возможную концентрацию элемента в растворе. Практически это можно достичь, растворяя 1 г почвы в конечном объеме растворителя 25 мл. Дальнейшее увеличение навески нецелесообразно.

Кислоторастворимые формы соединений элементов в почвах. Для характеристики содержания в почвах подвижных форм соединений элементов в качестве экстрагентов часто используют кислоты. Так, подвижный кобальт в некарбонатных и малокарбонатных почвах предложено извлекать 1 М HNO₃, медь – 1 М HCl, Mn – 0,05 М H₂SO₄. В этих вытяжках определяют и другие

элементы – Fe, Zn, Ni, Pb, Cd и др. Вытяжку 1 М HNO₃ успешно используют для извлечения элементов из почв, подверженных техногенным воздействиям. Из сильно загрязненных почв эта вытяжка извлекает 60-95% тяжелых металлов, поэтому может быть использована для характеристики степени загрязнения почв. Отношение почвы к раствору – 1:10, время взаимодействия – 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивании в течение суток после кратковременного встряхивания. Пробу почвы массой 2-5 г помещают в колбу вместимостью 100 мл, добавляют 20-50 мл соответствующего экстрагента и взбалтывают суспензию на ротаторе в течение 1 часа. Для предупреждения контакта раствора с резиновой пробкой, последнюю обертывают полиэтиленовой пленкой. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают, в последующих определяют микроэлементы с использованием различных пламен. Кислоты до концентрации 1 моль/л, присутствующие в анализируемых растворах, практически не оказывают влияние на определение Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Pb, Cd в пламени ацетилен-воздух. При электротермическом определении элементов в вытяжках наиболее корректным будет использование процедуры градуировки по методу стандартных добавок.

Подвижные формы соединений элементов в почвах. Подвижные формы соединений Mn, Zn, Ca, Co и др. элементов извлекают ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8. Метод пригоден как для некарбонатных, так и для карбонатных почв, принят агрохимической службой для оценки обеспеченности почв микроэлементами.

Пробу почвы массой 2-5 г, растертой и просеянной через сито с отверстиями 1 мм, помещают в колбу емкостью 100 мл и приливают 20-50 мл буферного раствора. Суспензию взбалтывают 1 час или настаивают в течение суток после кратковременного встряхивания. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр в пробирку, первыми порциями ополаскивают пробирку и их выливают. В полученном фильтрате определяют микроэлементы атомно-абсорбционным методом. Градуировочные растворы готовят по стандартным растворам соответствующих микроэлементов, приготовленных на ацетатно-аммонийном буфере. Реактивы для приготовления буфера должны быть квалификации не ниже «х.ч.», вода – бидистиллированная. Одновременно ставят холостой опыт, проводя его через все стадии анализа. Для приготовления 1 л буферного раствора с рН 4,8 берут 108 мл 98%-ной CH₃COOH и 75 мл 25 %-ного раствора NH₄OH, добавляют 800-900 мл бидистиллированной воды, перемешивают, определяют рН и, если необходимо, доводят его величину до 4,8, после чего объем доводят до 1 л.

Определение Co, Cu, Ni в некоторых почвах в ацетатно-аммонийном буферном растворе в пламени невозможно из-за очень низких концентраций. Также невозможно определять Cd и Pb в вытяжке из незагрязненных или малозагрязненных почв. Для определения меди достаточно бывает простое выпаривание вытяжки и растворение осадка в меньшем объеме (10-кратное концентрирование). Снизить предел обнаружения атомно-абсорбционного определения можно с использованием электротермических атомизаторов либо

предварительной экстракцией дитизонатов определяемых элементов из вытяжки.

Сопоставление данных, полученных при извлечении подвижных форм микроэлементов различными экстрагентами, показало, что вытяжка 1 М HCl является лучшей для извлечения меди, 1 М HNO₃ – кобальта, 1 М KCl – цинка, 0,05М H₂SO₄ – марганца, оксалатный буферный раствор с pH 3,3 – молибдена. Работа со «слабыми» экстрагентами – 1 М уксусной кислоты и ацетатно-аммонийным буфером с pH 4,5 и 4,8 дает незначительное извлечение микроэлементов в раствор. По количеству вытесняемых элементов вытяжки могут быть расположены в ряд:

Cu	1 М HCl ≥ 1 М HNO ₃ ≈ 2,5% CH ₃ COOH ≈ буфер pH 4,8;
Co	1 М HNO ₃ ≥ 0,02М трилон Б > 1 М HCl > 2,5 % CH ₃ COOH ≈ ≈ буфер pH 4,8;
Zn	1 М HNO ₃ > 0,02 М трилон Б > 1 М HCl;
Mn	1 М HNO ₃ > 0,05 М H ₂ SO ₄ > 0,02 М трилон Б.

Для характеристики комплексного элементного состояния почв предложено одновременно делать 3 вытяжки:

1. 1 М HCl (1 М HNO₃) для извлечения элементов, входящих в состав аморфных соединений, что характеризует весь потенциальный запас элемента в почве;
2. аммонийно-ацетатный буфер pH 4,5 для извлечения обменных и растворимых в слабых кислотах форм, что характеризует актуальный запас элемента в почве;
3. 1% раствор трилона Б в ацетатно-аммонийном буфере (pH 4,5). Он позволяет дополнительно с обменными и растворимыми в слабых кислотах формами извлекать элементы из почвенных, в основном органических, комплексов также для оценки актуальных, доступных растениям, запасов тяжелых металлов.

Для оценки потенциальных запасов подвижных форм тяжелых металлов в почве в связи с ухудшением экологической обстановки, необходимостью контроля их содержания в продуктах растительного происхождения используют растворы минеральных кислот. Целесообразно анализировать вытяжки на основе 1 М HCl (1М HNO₃) и ацетатно-аммонийного буфера (pH 4,5) с трилоном Б, что позволяет контролировать содержание элементов – загрязнителей параллельно с определением биоэлементов в одних и тех же вытяжках, а также проводить оценку всего потенциально доступного запаса по содержанию в 1 М по HCl (1 М HNO₃) вытяжке. При этом одновременно по содержанию элементов в вытяжке NH₄OH + CH₃COOH + трилон Б можно определять критические уровни, при которых возможно загрязнение возделываемых культур.

Для извлечения соединений кадмия и свинца из черноземов и сероземов используют 1 М растворы CH₃COOH, NH₄NO₃ и HCl. При изучении поведения хрома в почвах, прочности его связи с компонентами почвы, а также доступности и возможности поступления элемента в растение и накопления его

там используют в качестве реагентов 0,1 и 1 М HCl, 0,5 М HNO₃, 1 М CH₃COONH₄, 1 М KCl, 0,1 М NaF, 0,1 М KH₂PO₄, 0,1 М NaOH, 1 М NH₄Cl.

Обменные формы соединений макро- и микроэлементов в почвах.

Обменные формы соединений элементов в почвах определяют после вытеснения их 1 М раствором CH₃COONH₄. В фильтрате можно определить Ca, Mg, K, Na, Mn, Zn; после концентрирования – Cu, Co, Ni, Pb, Cd. Классическая техника вытеснения обменных форм соединений элементов сводится к следующему: 5-10 г почвы, просеянной через сито с диаметром 1 мм, промывают декантацией 1 М раствором CH₃COONH₄ с pH 6,5-7,0 до прекращения реакции на Ca²⁺- ион. Фильтрат собирают в мерную колбу, доводят до метки 1 М раствором CH₃COONH₄, перемешивают, а затем определяют концентрацию элементов атомно-абсорбционным методом. Для подавления депрессирующего влияния алюминия, фосфора и др. на определение Ca и Mg в полученный раствор добавляют буфер (до концентрации 1,5-2 г/л La или Sr). Градуировочные растворы готовят на 1 М растворе CH₃COONH₄ с добавлением соответствующих количеств буферного раствора. При определении обменных форм соединений микроэлементов (Zn, Mn, Cu, Co, Ni, Pb, Cd) по упрощенной методике берут 10-20 г почвы, добавляют 100-200 мл 1М CH₃COONH₄, взбалтывают на ротаторе в течение 1 часа (или настаивают в течение суток) и фильтруют. Co, Ni, Pb, Zn и другие тяжелые металлы можно определить прямым методом в пламени в фильтрате только в загрязненных ими почвах.

Следует особо остановиться на возможных матричных помехах при атомно-абсорбционном анализе почв, как в пламени, так и в электротермических атомизаторах. В пламени отмечаются значительные химические и ионизационные помехи, происхождение которых подробно обсуждено в разделе 3.2. Типичным примером такого рода помех является понижение абсорбции при определении в растворах вскрытых и подготовленных почв щелочноземельных элементов в присутствии алюминия, кремния, фосфора, а также элементов, образующих устойчивые оксиды (алюминий, ванадий, бор, молибден и др.). Устранить влияние помех в конденсированной фазе можно двумя путями: использовать высокотемпературные пламена, энергия которых достаточно высока, чтобы разрушить молекулы и атомизировать элементы и добавлять к анализируемым и градуировочным растворам спектрохимические добавки. В качестве примера можно привести добавление к почвенному раствору соли лантана. В почвенно-агрохимической практике лантан, как правило, не является анализируемым элементом, и его часто используют в качестве защитного реагента. Ионизационные помехи устраняются путем добавления в анализируемые и градуировочные растворы избытка легкоионизируемых элементов – Cs, Rb, K, Li.

Помехи при получении и переносе аэрозоля возникают из-за различий в составе проб и эталонов в вязкости, поверхностном натяжении и т.д. Устраняются эти помехи методом добавок. Самыми нежелательными

кислотами при пробоподготовке почв являются серная и фосфорная кислоты – вызывают депрессирующий эффект. Добавка CH_3COOH вызывает рост сигнала. На примере определения валового содержания Mn в почвах было показано, что при разложении почвы сплавлением со смесью соды и буры наблюдаются значительные помехи со стороны многих элементов. Для устранения влияния Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, P и S на поглощение марганца предложено фотометрирование участка воздушно-ацетиленового пламени, находящегося значительно выше области максимальной чувствительности определения. При кислотном разложении почв смесью HCl, HNO_3 , HF с конечным растворением остатка в HCl или HNO_3 помех встречается гораздо меньше. Например, при кислотном разложении пробы почвы определение железа возможно по «чистым» градуировочным растворам, содержащим только железо. Определение железа в почвах при разложении сплавлением со смесью буры и соды проводят после буферирования лантаном, если используют пламя ацетилен-воздух, и по градуировочным растворам, содержащим только железо, при применении пламени $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$. При определении алюминия в почвах после кислотного разложения необходимо буферирование 0,1%-ным раствором калия, а при разложении сплавлением со смесью буры и соды определение проводят после буферирования лантаном (4 мг/мл), фотометрируя участок пламени на высоте 4 мм от уровня горелки.

При анализе почвенно-биологических объектов значительно увеличивается неселективное поглощение, что особенно сказывается на правильности и воспроизводимости результатов электротермической атомной абсорбции. Неселективное поглощение особенно сильно при определении низких уровней концентраций элементов, аналитические линии которых расположены в ультрафиолетовой части спектра (200-300 нм). Поэтому при электротермическом атомно-абсорбционном определении микроколичеств металлов в почвах обязательно определение проводят по методу температурно-стабилизированной печи с платформой, основные положения которой изложены в разделе 4.6.

В случае определения фоновых содержаний элементов в почвах или при недостаточной чувствительности прибора прибегают к методам предварительного концентрирования. В почвенно-агрохимической практике часто для концентрирования применяют простое упаривание проб до определенного объема с последующим растворением сухих солей в малом объеме подходящего для атомной абсорбции растворителя.

Широко распространенным и универсальным методом концентрирования являются экстракция и соосаждение. При экстракции элементов чаще всего используют реагент пирролидиндитиокарбамат аммония, который образует комплексы более чем с 30 элементами в широком диапазоне pH. Атомно-абсорбционное определение элементов непосредственно в органических экстрактах метилизобутилкетона позволяет снизить предел обнаружения на два порядка.

Добавление в анализируемый раствор смешивающихся с водой органических растворителей (например, этанола) также может увеличить

чувствительность пламенной атомной абсорбции в 5-10 раз, что часто бывает достаточно для решения конкретных почвенно-агрохимических задач. Например, введение этанола в соотношении 1:1 в ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 позволяет надежно определить в почве содержание меди, доступной для растений. Органические растворители, естественно, необходимо добавлять и в градуировочные растворы.

5.4. Металлы и сплавы

5.4.1 Цветные металлы и сплавы

Атомная абсорбция является главным образом методом определения металлов. Поэтому неудивительно, что самое широкое применение данный метод получил именно в различных отраслях металлургического производства. Конечно, атомно-абсорбционный метод не может конкурировать по скорости с оптическими или рентгеновскими спектрометрами. Однако высокая точность метода и независимость получаемых результатов от многих факторов позволяют отнести атомно-абсорбционный метод к числу наиболее пригодных для поверхностного анализа и для целей аттестации состава стандартных образцов, необходимых для калибровки оптических и рентгеновских спектрометров. Кроме того, атомная абсорбция оказывается предпочтительной в лабораториях, выполняющих меньший объем анализов, а также анализ металлов, сплавов и продуктов металлургического производства сложного, переменного, а порой и не установленного состава, для которых отсутствуют стандартные образцы.

При использовании атомной абсорбции в цветной металлургии чаще других приходится анализировать следующие типы металлов и сплавов:

- алюминий и его сплавы;
- медь и ее сплавы (бронзы, латуни, мельхиор, нейзильбер и др.);
- свинец и его сплавы (баббиты, припой, типографский сплав и др.).

Сплавы меди с цинком (латуни) содержат от 80 до 20% меди, остальное – цинк. Латуни бывают красные (менее 20% цинка, обладают хорошей тягучестью), желтые (20-50% цинка) и белые (50-80% цинка, хрупкие). Помимо этого выделяют специальные латуни, содержащие кроме Cu и Zn дополнительно Pb, Ni, Mn, Fe, Sn, Al.

Сплавы меди с оловом или алюминием (бронзы) содержат 90% меди и 10% олова. Бронзы классифицируют в зависимости от их химического состава на оловянные, алюминиевые, фосфористые, специальные. Последние наряду с Cu и S содержат также Al, Pb, Ni, Mn, Fe, Si, Be. К наиболее широко применяемым сплавам меди относятся также ЦАМы (сплавы цинка-алюминия-магния), мельхиоры (80% Cu, 20% Ni) и другие.

Наиболее распространенные алюминиевые сплавы силумин АК (Al+Si, примеси Fe, Mn, Ca, Ti, Cu, Zn), сплавы АВ (Al+Si+Mg, примеси Ca, Zn, Pb, Sn и др.), АМгМц (Al+Mg+Mn).

Баббиты, припой и типографские сплавы содержат в качестве основных компонентов Pb, Sn, Sb. Марки баббитов отличаются в зависимости от

массовой доли олова – оловянные и свинцовые. Так, баббит Б83 содержит около 8% сурьмы, 2,5-3,5% меди, 0,8-1,2% кадмия, до 0,3% никеля, 0,1% свинца, остальное олово. Баббит Б16 содержит лишь 17% олова и 64% свинца. Баббит БК содержит кальций, а БКА – еще и алюминий. Аналогичный состав имеет припой оловянно-свинцовые (ПОС). Специальные припои могут содержать до 5% серебра.

Сплавы никеля – это бронзы, латуни, монетные сплавы, сплавы для электрических сопротивлений. Например, константан (40% Ni, 60% Cu), никелин (31% Ni, 56% Cu, 13% Zn), манганин (4% Ni, 12% Mn, 84% Cu), сплавы для зубных протезов – тикониум (68,2% Co + Ni, 30% Cr, 1,8% Be). Наряду с этим атомно-абсорбционным методом часто анализируют бериллий и его сплавы; золото и его сплавы; магний; никель, его сплавы и припои; олово, его сплавы и припои и другие. Химический состав металлов (примеси) и сплавов (нормируемые компоненты и примеси) определяется соответствующим ГОСТом или техническими условиями.

Особенно следует остановиться на анализе чистых цветных металлов – меди, цинка, алюминия, свинца и т.д. Чистые рафинированные металлы имеют соответствующую маркировку, позволяющую установить их чистоту, например:

марка		C0	C1	C2C	C2	C3	C3C
Свинец	марка						
	массовая доля Pb, %	99,992	99,985	99,99	99,95	99,9	99,5

марка		A999	A995	A99	A95	A8	A7	A6	A0
Алюминий	марка								
	массовая доля Al, %	99,999	99,995	99,99	99,95	99,8	99,7	99,6	99,0

марка		M0 _к	M0	M1	M2	M3
Медь	марка					
	массовая доля Cu, %	99,97	99,93	99,90	99,70	99,50

Как правило, при анализе чистых металлов содержание самого металла не определяют, а анализируют примеси. Массовую долю металла находят как разность 100% и суммы массовых долей всех нормируемых примесей. Исключение составляет медь – при массовой доле меди от 99,0 до 99,9% медь в сумме с серебром определяют электрогравиметрически с последующим атомно-абсорбционным досмотром оставшейся в электролите меди. Массовую долю меди свыше 99,9% определяют по разности, вычитая сумму определяемых примесей из 100 %.

При анализе цветных металлов и сплавов необходимо определять довольно значительное количество элементов в диапазоне концентрации от 10^{-5} до 15-20%. Роль атомно-абсорбционного метода в решении этой сложной задачи иллюстрируют данные табл. 5.10, в которой приведены сведения об

атомно-абсорбционных методиках, включенных в ГОСТы на методы химического анализа цветных металлов и сплавов.

Таблица 5.10 – Стандартные атомно-абсорбционные методики при анализе цветных металлов и сплавов

Наименование нормативного документа	Определяемые элементы	Диапазон определяемых концентраций, %
ГОСТ 19251.1-79, ГОСТ 19251.3-79, ГОСТ 19251.4-79, ГОСТ 19251.6-79. Цинк. Методы анализа. ГОСТ 19251.7-93 Цинк. Методы определения алюминия ГОСТ 23957.1-80, ГОСТ 23957.2-80. Цинк. Методы атомно-абсорбционного определения Pb, Cd, Sb и Sn.	свинец кадмий железо медь олово алюминий сурьма	0,002 – 3,0 0,001 – 0,3 0,001 – 0,2 0,0005 – 0,08 0,01 – 0,06 0,002 – 0,03 0,0005 – 0,05
ГОСТ 25284.1-95- ГОСТ 25284.8-95. Сплавы цинковые. Методы анализа.	алюминий медь магний свинец железо кадмий	3 – 13 0,005 – 8 0,005 – 0,1 0,0025 – 0,05 0,01 – 0,4 0,001 – 0,03
ГОСТ 11739.4-78, ГОСТ 11739.9-78, ГОСТ 11739.13-78, ГОСТ 11739.16-78-ГОСТ 11739.18-78, ГОСТ 11739.20-78, ГОСТ 11739.21-78, ГОСТ 11739.3-82, ГОСТ 11739.6-82, ГОСТ 11739.7-82, ГОСТ 11739.11-82- ГОСТ 11739.20-82, ГОСТ 11739.23-82, ГОСТ 11739.24-82, ГОСТ 11739.1-90, ГОСТ 11739.2-90, ГОСТ 11739.4-90, ГОСТ 11739.5-90, ГОСТ 11739.8-90, ГОСТ 11739.9-90, ГОСТ 11739.10-90, ГОСТ 11739.16-90, ГОСТ 11739.17-90, ГОСТ 11739.18-90, ГОСТ 11739.19-90, ГОСТ 11739.21-90, ГОСТ 11739.22-90, ГОСТ 11739.25-90, ГОСТ 11739.26-90, ГОСТ 11739.11-98, ГОСТ 11739.12-98, ГОСТ 11739.13-98, ГОСТ 11739.24-98, ГОСТ 11739.6-99, ГОСТ 11739.7-99, ГОСТ 11739.14-99, ГОСТ 11739.15-99, ГОСТ 11739.23-99. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы анализа. ГОСТ 12697.2-77, ГОСТ 12697.3-77, ГОСТ 12697.5-77, ГОСТ 12697.11-77. Алюминий. Методы химического анализа. ГОСТ	цинк марганец железо медь магний натрий бериллий висмут ванадий калий кадмий литий никель олово свинец сурьма хром иттрий скандий галлий	0,01 – 12,0 0,01 – 3,0 0,01 – 2,0 0,01 – 7,0 0,01 – 12,0 0,0002 – 0,05 0,001 – 1,0 0,05 – 1,0 0,05 – 0,5 0,001 – 0,05 0,01 – 1,0 0,05 – 3,0 0,005 – 8,0 0,01 – 1,0 0,01 – 1,5 0,01 – 0,3 0,01 – 1,0 0,1 – 2,0 0,1 – 5,0 0,05 – 1,0

1762.1-71 – ГОСТ 1762.7-71. Силумин в чушках. Методы анализа.		
ГОСТ 1953.1-79- ГОСТ 1953.12-79, ГОСТ 1953.13-79, ГОСТ 1953.14-79, ГОСТ 1953.15-79, ГОСТ 1953.16-79-ГОСТ 1953.17-79 Бронзы оловянные. Методы анализа.	цинк никель свинец железо висмут алюминий марганец магний	0,1 – 30,0 0,05 – 2,5 0,002 – 30,0 0,0025 – 0,6 0,001 – 0,02 0,001 – 0,25 0,05 – 0,3 0,001 – 0,05
ГОСТ 15027.1-77- ГОСТ 15027.12-77, ГОСТ 15027.14-77, ГОСТ 15027.16-86-ГОСТ 15027.18-86. Бронзы безоловянные. Методы анализа.	алюминий железо марганец олово свинец сурьма никель цинк висмут	0,01 – 13,0 0,01 – 7 0,01 – 6 0,05 – 7 0,002 – 12 0,01 – 10 0,02 – 2,5 0,2 – 1,5 0,1 – 1,5
ГОСТ 1652.1-77- ГОСТ 1652.8-77, ГОСТ 1652.9-77, ГОСТ 1652.10-77- ГОСТ 1652.13-77. Сплавы медно-цинковые. Методы анализа. ГОСТ 24978-91. Сплавы медно-цинковые. Методы определения цинка.	алюминий железо марганец олово свинец сурьма никель цинк висмут	0,03 – 8 0,01 – 2 0,01 – 4 0,005 – 2 0,005 – 4,5 0,001– 0,2 0,01 – 1 0,001 – 6,0 0,0005 – 0,05
ГОСТ 13938.2-78 – ГОСТ 13938.12-78. Медь. Методы анализа.	железо никель свинец цинк серебро	0,002 – 0,10 0,02 – 0,4 0,001 – 0,1 0,0005 – 0,006 0,001 – 0,004
ГОСТ 26880.1-86 – ГОСТ 26880.2-86 Свинец. Атомно-абсорбционные методы анализа. ГОСТ 20580.1-80 – ГОСТ 20580.8-80. Свинец. Методы химического анализа.	серебро медь цинк висмут мышьяк олово сурьма железо магний кальций	0,0002 – 0,015 0,0003– 0,15 0,0005 – 0,2 0,002 – 0,2 0,01 – 0,1 0,01 – 0,2 0,0002 – 0,25 0,0005 – 0,015

	натрий	0,0005 – 0,02 0,0005 – 0,02 0,0005 – 0,05
ГОСТ 1293.1-83 – ГОСТ 1293.5-83, ГОСТ 1293.7-83, ГОСТ 1293.10-83 – ГОСТ 1293.13-83. Сплавы свинцово-сурьмянистые. Методы химического анализа.	медь мышьяк висмут цинк железо серебро никель	0,001 – 0,3 0,001 – 1,0 0,01 – 0,15 0,0005 – 0,05 0,0005 – 0,04 0,001 – 0,1 0,0005 – 0,005
ГОСТ 21877.1-76- ГОСТ 21877.11-76. Баббиты оловянные и свинцовые. Методы анализа	медь кадмий никель свинец железо цинк висмут алюминий	0,1 – 7 0,01 – 1,2 0,1 – 0,5 0,1 – 3 0,002 – 0,1 0,001 – 0,15 0,002 – 0,10 0,002 – 0,05
ГОСТ 1367.2-83 – ГОСТ 1367.7-83, ГОСТ 1367.10-83. Сурьма. Методы анализа.	железо никель золото натрий	0,008 – 0,15 0,005 – 0,05 0,000001 – 0,002 0,00005 – 0,0002
ГОСТ 15483.1-78 – ГОСТ 15483.10-78. Олово. Методы анализа.	железо медь свинец висмут цинк	0,002 – 0,05 0,005 – 0,10 0,005 – 3,1 0,01 – 0,10 0,0003 – 0,002
ГОСТ 6689.1-92 – ГОСТ 6689.2-92, ГОСТ 6689.4-92 – ГОСТ 6689.9-92, ГОСТ 6689.11-92 – ГОСТ 6689.15-92, ГОСТ 6689.17-92 – ГОСТ 6689.22-92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы анализа	цинк железо марганец магний сурьма висмут свинец олово	0,1 – 0,6 0,01 – 6,5 0,01 – 1,5 0,002 – 0,05 0,001 – 0,05 0,001 – 0,02 0,002 – 0,1 0,01 – 0,25
ГОСТ 6674.1-96-ГОСТ 6674.3-96. Сплавы медно-фосфористые. Методы анализа	висмут сурьма железо	0,0008 – 0,02 0,001 – 0,20 0,01 – 0,5
ГОСТ 3240.1-76 – ГОСТ 3240.21-76. Сплавы магниевые. Методы анализа.	алюминий марганец	0,003 – 12,0 0,01 – 3,0

	цинк	0,02 – 8,0
	никель	0,0005 – 0,4
	медь	0,001 – 0,8
	бериллий	0,0001 –
	железо	0,015
	кадмий	0,001 – 0,2
	калий	0,02 – 2,0
	кальций	0,002 – 0,02
	натрий	0,01 – 0,2
	серебро	0,001 – 0,05
		0,5 – 2,0
ГОСТ 27225-87. Баббиты кальциевые. Метод атомно-абсорбционного определения магния, меди и алюминия.	медь	0,01 - 0,20
	магний	0,01 – 0,20
	алюминий	0,02 – 0,20
ГОСТ 9519.3-77. Баббиты кальциевые. Метод атомно-абсорбционного спектрального анализа.	кальций	0,1 – 1,2
	натрий	0,1 – 1,2
	цинк	0,001 – 0,06

Из представленных в табл. 5.10 данных видно, что атомно-абсорбционный метод, наряду с другими, включен во многие государственные стандарты и обеспечивает определение более 15 элементов в широком диапазоне концентраций.

Точность результатов атомно-абсорбционного метода при анализе цветных и черных металлов и сплавов обеспечивает отбор представительной пробы. Состав материала цветных и черных металлов и сплавов не может быть совершенно однородным по всей массе. Эта неоднородность химического состава сплавов обусловлена ликвацией. Кристаллизация сплава проходит не при определенной температуре в отличие от чистых металлов, а в некотором интервале температур. Химический состав закристаллизовавшихся при разной температуре частей сплава оказывается неодинаковым. Отдельные составляющие сплава при охлаждении перемещаются в глубинные зоны слитка, застывают в последнюю очередь. На поверхности, таким образом, металл более чистый. Это явление иногда обнаруживается визуально. Например, в сплавах меди с оловом, цвет которых желтый с красноватым оттенком, можно наблюдать белые пятна олова. Причем таких пятен в глубине слоя больше, чем на его поверхности. Значительная ликвация наблюдается для сплавов свинца-цинка, меди-свинца, цинка-олова, меди-серебра.

В связи с этим главная задача при отборе проб металлов и сплавов – это обеспечение представительности пробы. Отбор проб цветных металлов и сплавов регламентирован либо техническими условиями на сплав, например, ГОСТ 3640-94 «Цинк. Технические условия», или СТ СЭВ 456-77, ГОСТ 3778-98 «Свинец. Технические условия», или ГОСТ 21930-76 «Припои оловянно-свинцовые в чушках. Технические условия», либо общим стандартом по отбору и подготовке проб для химического анализа. Для цветных металлов и сплавов –

это ГОСТ 24231-80 «Цветные металлы и сплавы. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа» и ГОСТ 28053-89 «Стружка цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки проб и методы испытания» (для сплавов Al, W, Cu, Mo, Ni, Sn, Pb, Ti, Zn). Эти стандарты нормируют отбор проб заготовок и полуфабрикатов, а также стружки. Точечные пробы от чушек, отливок, слитков, прутков, профилей проволоки отбираются сверлением, фрезерованием, распиловкой, резкой, обточкой. Для отбора точечных проб должны применяться машины и инструменты, исключающие загрязнение пробы. Поверхность заготовок или полуфабрикатов перед отбором проб должна быть очищена от поверхностных загрязнений и оксидов (металлической щеткой, обточкой, фрезерованием или другими способами). Точечную пробу от катодов отбирают сверлением насквозь в пяти точках – в середине и в четырех по углам на расстоянии от 50 до 100 мм от края. В технических условиях оговорено, сколько чушек из партии металла следует взять для химического анализа. Каждую чушку, отобранную в выборку, или слиток толщиной до 100 мм сверлят насквозь в пяти точках: в середине и в четырех точках по диагонали – на расстоянии от 1/5 до 1/6 диагонали от угла. При толщине чушки или слитка более 100 мм заготовки сверлят в шести точках: по три на верхней и нижней поверхностях, при этом одно сверление проводят в середине и два на расстоянии от 1/5 до 1/6 диагонали от углов, на глубину, равную половине высоты заготовки. При подготовке объединенной пробы полученные точечные пробы тщательно перемешивают на чистой поверхности и, при необходимости, измельчают до получения частиц необходимых размеров. В зависимости от массы объединенной пробы для подготовки пробы для химического анализа отбирают квартованием часть объединенной или используют всю объединенную пробу. При квартовании объединенную пробу равномерно распределяют на поверхности и разбивают на четыре равных сектора двумя пересекающимися в центре перпендикулярными друг к другу прямыми линиями. Для квартования рекомендуется применять крестовину. Металл двух диаметрально противоположных секторов удаляют, а двух других – соединяют вместе. При необходимости эту операцию повторяют, каждый раз удаляя металл противоположных секторов. Минимальную массу лабораторной пробы устанавливают в зависимости от количества определяемых элементов и в соответствии с требованиями стандартов на методы химического анализа, а также с учетом массы запасной пробы. Лабораторная проба немагнитных металлов и сплавов должна быть очищена от возможных примесей железа магнитом достаточной мощности. Лабораторную пробу делят на две равные части и помещают в две соответствующие упаковки, обеспечивающие сохранность проб; одна предназначена для химического анализа у изготовителя, другая сохраняется на случай разногласий в оценке качества партии. По требованию потребителя лабораторную пробу делят на три равные части, при этом третья часть предназначена для проведения химического анализа у потребителя. При разногласиях в оценке качества допускается отбор проб для химического анализа повторить. Каждая упаковка должна быть снабжена этикеткой с указанием вида заготовки или

полуфабриката, марки металла или сплава, номера партии или плавки, даты отбора пробы, товарного знака или наименования предприятия – изготовителя. В каждую упаковку должна быть вложена такая же этикетка. Упаковки должны быть запломбированы. Срок хранения запасных проб – не менее 6 месяцев.

При отборе проб стружки цветных металлов и сплавов масса точечной пробы должна быть не менее 1 кг. Минимально необходимое число точечных проб зависит от однородности партии стружки и при массе партии свыше 20 т составляет 32 минимально необходимых точечных проб. Отбор точечных проб при разгрузке стружки проводят в начале, середине и конце разгрузки с каждой вновь образующейся поверхности. Точки отбора точечных проб располагают в шахматном порядке по всей поверхности опробуемого материала. Отбор точечных проб сыпучей стружки проводят методом вычерпывания: выкапывают лунки глубиной 200-400 мм, и вдоль стенок лунок в один-два приема совком снизу вверх отбирают точечную пробу. Содержимое совка ссыпают в закрывающуюся тару. Отобранные таким образом точечные пробы составляют объединенную пробу. Отбор точечных проб смеси сыпучей и витой стружки проводят от сыпучей части совком, от витой – с помощью ножниц.

Объединенную пробу стружки подвергают рассеиванию на сите с додраблыванием материала, оставшегося на решетном полотне. Объединенную пробу перемешивают и сокращают квартованием. Половину объединенной пробы (около 10 кг) массой не менее 2 кг используют для определения показателей качества. Другую часть пробы взвешивают и хранят на случай разногласий результатов анализа с отгрузочными документами до момента исключения разногласий. Хранят пробы в закрытой опломбированной таре, заполненной на 3/4 объема. В тару с пробой вкладывают этикетку, содержащую номер пробы, наименование материала, номер партии, массу пробы, дату отбора.

Далее проводят испытание лабораторной пробы. Однородность партии по физическому состоянию устанавливают рассеиванием на сите и определением отношения массы стружки, оставшейся на решетном полотне, к массе объединенной пробы в процентах. Если отношение составляет не более 5 %, партию считают однородной, в противном случае – неоднородной. Далее определяют засоренность пробы – механические примеси в виде неметаллических материалов (мусор, дерево, упаковочные и строительные материалы). Оставшуюся после удаления мусора стружку сушат при температуре $(400 \pm 10)^\circ\text{C}$ до постоянной массы и вычисляют влажность и масло. После удаления влаги и масла магнитом извлекают фракцию черных металлов. Ручной сортировкой из магнитной фракции выбирают цветные металлы, а из немагнитной – немагнитные черные металлы. Далее проводят определение металлургического выхода стружки алюминия, меди и их сплавов. Полученную после удаления засора пробу стружки загружают каждую (раздельно) в тигель под слой предварительно расплавленного флюса массой 300-500 г. Для стружки алюминия и его сплавов флюс должен состоять из NaCl и KCl в соотношении 1:1. Температура плавки $750-800^\circ\text{C}$. Для стружки меди, латуни, оловянной бронзы флюс должен состоять из буры; для стружки

алюминиевой бронзы – из криолита. Температура плавки стружки не должна превышать: меди, алюминиевой бронзы – 1150°C; оловянной бронзы – 1100°C; латуни – 1000 °C. После полного расплавления пробы металл перемешивают, дают отстояться в течение 2 мин, снимают шлак, металл выливают в кокиль (используют для спектрального анализа), а остаток – в подогретую изложницу (используют для химического анализа). Пробу для химического анализа отбирают сверлением чушки.

Отбор проб шлаков цветной металлургии проводят по ГОСТ 28192-89 «Отходы цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки проб и методы испытаний». От шлака крупностью менее 10 мм отбирают предварительную пробу 2,5% массы партии, крупностью 1-50 мм – 5%, крупностью 50 мм и более – 10%. Минимальная масса точечной пробы зависит от массы и однородности партии. Например, при размере максимального куска пробы 10 мм минимальная масса точечной пробы составит не менее 1 кг.

Алюминий и его сплавы. Подготовка образцов сплавов алюминия к анализу атомно-абсорбционным методом основана на амфотерных свойствах матрицы, предоставляющей возможность использования для вскрытия проб как кислот, так и щелочей. Наличие кремния в сплавах и лигатурах алюминия заставляет, как правило, отдавать предпочтение щелочному растворению или вводить значительное количество фторидов в качестве комплексантов. При повышенных требованиях к точности определения кальция, магния, меди и других элементов рекомендуется количественное выделение кремния из растворов, содержащих H_2SO_4 или $HClO_4$, посредством отгонки тетрафторида кремния или разложения образцов в автоклавах. Согласно ГОСТам 11739-82 и 11739-90 растворение алюминиевых сплавов проводят в HCl (1:1) с добавлением пероксида водорода. При необходимости раствор слегка подогревают. Избыток пероксида водорода после растворения пробы удаляют кипячением. При массовой доле кремния менее 1 % раствор, если он не прозрачен, фильтруют через сухой фильтр средней плотности («белая лента») в мерную колбу, промывая осадок на фильтре 3-4 раза горячим раствором соляной кислоты (1:99).

При содержании кремния более 1% фильтр вместе с содержимым озоляют в платиновом тигле, не допуская воспламенения, и прокаливают при температуре примерно 550°C. После охлаждения добавляют 2 мл раствора серной кислоты 1:1, 5 мл 40%-ного раствора фтористоводородной кислоты и по каплям азотную кислоту до получения прозрачного раствора. Далее раствор выпаривают досуха и прокаливают в течение нескольких минут при температуре 700°C. После охлаждения остаток растворяют в азотной кислоте 1:4 и, при необходимости, фильтруют и раствор присоединяют к полученному фильтрату. Параллельно через все стадии анализа проводят холостой опыт. Растворы переносят в мерные колбы, разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и проводят разбавление растворов проб в соответствии с методикой анализа.

Растворы алюминиевых сплавов в смеси HNO_3 и HBF_4 используют для определения в них Sb, Cr, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, Si, Sn, Ti и Zn в пламенах C_2H_2 -воздух и C_2H_2 - N_2O . Навеску сплава 0,5 г растворяют в пластиковом стакане в 25 мл 40%-ного раствора HNO_3 при нагревании. После прекращения реакции к охлажденному до 50°C раствору добавляют 6 мл HF, через 10 мин 20 мл 20%-ного раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и разбавляют раствор до объема 100 мл. Из исходного раствора, а также из растворов, полученных его разбавлением, определяют элементы, содержащиеся в сплавах.

Влияние основы сплава выражается в снижении интенсивности абсорбционных линий вследствие физической блокировки и помех в конденсированной фазе. Помехи учитываются введением фонового раствора алюминия, приготовленного из Al осч, в градуировочные растворы, использованием смеси N_2O - C_2H_2 , а также введением в градуировочные и анализируемые растворы солей стронция или лантана в качестве освобождающих реагентов. Присутствие кремния снижает атомное поглощение магния и меди в пламени C_2H_2 -воздух; медь и литий мешают при определении магния, медь – при определении цинка.

Значительное снижение предела обнаружения элементов при одновременном возрастании селективности определений достигается при использовании методов экстракционного концентрирования (табл. 5.11).

Таблица 5.11 – Экстракционно-атомно-абсорбционные методы анализа цветных металлов и сплавов

Анализируемые сплавы на основе	Определяемый элемент	Реагент	Растворитель	Характеристика водной фазы	Предел обнаружения, %
Al	Cu	батофенантролин, диэтилдитиокарбамат Na	метилизобутилкетон	–	$3 \cdot 10^{-3}$
	Fe	–	то же	7М HCl	$5 \cdot 10^{-4}$
	Zn	8-оксихинолин или дитизон	то же	pH 9,0-9,6	$1 \cdot 10^{-4}$
	Bi	дибензилдитиокарбамат	то же	0,2М HNO_3 0,5-1М HCl	0,5 мкг/мл
	Zn, Fe, Ni, Cu, Pb, Ga, V, Sb, Cd, Bi	пирролидинди-тиокарбамат	то же	HCl (1:1)	$(1-20) \cdot 10^{-5}$
	Zn, Pb, Mg,	диэтилдитио-	то же	pH 3	$1 \cdot 10^{-5}$

	Cu, Fe, Cr, Mn, Cd	карбамат			
	Sb, Bi, Pb, Sn	триоктилфосфин оксид	то же	10М HCl	$(2-10) \cdot 10^{-4}$
	Be	–	ацетилацетон	pH 5-7	$1 \cdot 10^{-3}$
	Cd	три-н-октиламин	метилизобутилкетон	HCl 1:4	$1 \cdot 10^{-5}$
	Sb	–	то же	6М HCl	$1 \cdot 10^{-3}$
Bi	Zn	8-оксихинолин или дитизон	метилизобутилкетон	pH 9,0-9,6	$1 \cdot 10^{-4}$
Cu, Pb, Zn, Cd, Co	Fe	–	метилизобутилкетон	HCl (2:3)	10^{-3}
	Ag	диэтилдитиокарбамат	метилизобутилкетон	HCl+HClO ₄	10^{-4}
Cu	Au	–	изоамиловый спирт	HCl	0,2 мкг/мл
	Pb	–	метилизобутилкетон	HCl	$1 \cdot 10^{-3}$
	Zn	8-оксихинолин или дитизон	то же	pH 9,0-9,6	$1 \cdot 10^{-4}$
	Ag	дитизон, диаминоцикло-гексатетрауксусная кислота	CCl ₄	pH 3,0	$1 \cdot 10^{-4}$
	Se	ацетофенон, 3,3-диаминобензидин	CHCl ₃ , толуол	pH 6,5 pH 2-2,5	1 мкг/мл $2,3 \cdot 10^{-11}$
	Te	–	метилизобутилкетон	4М HCl	$1 \cdot 10^{-4}$
	Sb	–	то же	HCl	0,1 мкг/мл
Ni	Bi	10 % KI	то же	HCl	$2 \cdot 10^{-5}$
	Bi	пирролидинди-тиокарбамат	то же	HCl+HN O ₃	$1 \cdot 10^{-4}$
Nb	Mo	8-оксихинолин	бутанол	pH 4,5	$6 \cdot 10^{-3}$
	Mo	8-	этилацетат	pH 4,5	$1 \cdot 10^{-4}$

		оксихинолин			
Sn	Cd	теноилтрифто p-ацетон, o- фенантролин	ксилол	pH 5,0	$2 \cdot 10^{-4}$
Re	Cd, Mg, Zn, Mn, Ag, Cu, Fe, Cr	три-n- октиламин	толуол	H ₂ O ₂	$5 \cdot 10^{-8}$
Pb	Tl	Br ⁻	метилизобутилкетон	1M HNO ₃	0,2 мкг/мл
	Zn	8- оксихинолин, дитизон	то же	pH 9-9,6	10^{-4}
Zn	In	диэтилдитио- карбамат	метилизобутилкетон	pH 4,5-5	10^{-4}

Групповое определение 18 примесей в высокочистом алюминии проводят по следующей схеме. После растворения пробы в HCl (1:1) экстрагируют раствором пирролидиндитиокарбамата натрия в метилизобутилкетоне Zn, Fe, Ni, Cu, Pb, Ga, V, Sb, Cd и Bi, затем экстрагируют кремний метилизобутилкетон в виде кремнемолибденовой кислоты и олово в виде соединения с кварцетином. После растворения алюминия в NaOH отделяют гидроксиды Cu, Mn, Cr, Fe, Mg, Ti, Bi, Ni, Co и Ag. Последние растворяют в HCl и измеряют абсорбционность экстрактов и солянокислого раствора в пламени C₂H₂-N₂O для V, Si, Sn, Mn и Ti или в пламени C₂H₂-воздух для остальных примесей. При навеске 10 г и конечном объеме 100 мл чувствительность определения составляет $(1-5) \cdot 10^{-4}\%$ для большинства примесей и достигает $5 \cdot 10^{-5}\%$ для Mg, Ag и $2 \cdot 10^{-5}\%$ для цинка.

Прямым атомно-абсорбционным методом в пламенах различного типа после растворения пробы проводят определение алюминия (в лигатурах), бериллия, висмута, галлия, железа, кадмия, кальция, кремния, лития, магния, марганца, меди, никеля, олова, свинца, сурьмы, хрома, цинка. Диапазон определяемых концентраций, предел обнаружения и метрологические характеристики методик, а также условия определения достаточно подробно изложены в монографиях и методических руководствах.

При контроле химического состава шлаков, образующихся при производстве алюминиевых сплавов, навеску 1 г подготовленной пробы помещают в стакан, приливают горячую прокипяченную дистиллированную воду и нагревают до прекращения растворения. Остаток шлака, не растворившегося в воде, отфильтровывают через фильтр «белая лента», промывают водой и собирают фильтрат и промывные воды в мерную колбу. Полученный таким образом раствор используют для атомно-абсорбционного определения магния и пламенно-фотометрического определения натрия и калия. Фильтр вместе с остатком шлака переносят в стакан, в котором вели

растворение, приливают 100 мл HCl (1:5) и растворяют при слабом нагревании. После прекращения растворения отфильтровывают не растворившуюся часть шлака через фильтр «синяя лента» с небольшим количеством беззольной бумажной массы, промывают горячей водой, собирают фильтрат и промывные воды в мерную колбу, охлаждают, разбавляют водой до метки. Полученный таким образом раствор используют для определения металлических составляющих шлака: алюминия, магния, железа, марганца, меди, никеля, хрома, цинка. Не растворившуюся часть шлака вместе с фильтратом помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 700-800°C 40-50 мин. К осадку прибавляют 5-6 капель H₂SO₄, 2-3 мл HF, нагревают до прекращения выделения паров серного ангидрида. Затем осадок сплавляют с 12-15 г пироксернокислого калия при 700-800 °C. Если осадок не сплавился, в тигель добавляют еще 1 г пироксернокислого калия, 4-5 капель серной кислоты и вновь сплавляют. После этого содержимое тигля охлаждают и выщелачивают плав в 50 мл соляной кислоты 1:1. Полученный раствор количественно переводят в мерную колбу и определяют в нем содержание алюминия и магния с последующим пересчетом полученных результатов на оксиды алюминия и магния.

Медь, ее сплавы и припой. Присутствие склонных к гидролизу Sn, Sb и Si в ряде сплавов меди создает трудности при разложении проб и последующей консервации растворов до момента измерения аналитического сигнала. Единого способа разложения проб материалов на основе меди практически не существует. Бронзы безоловянные типа БрАЖ, БрАЖН, БрАЖМц, латуни безоловянные типа Л63, ЛС59-1 и др. целесообразно растворять в азотной кислоте (1:1). Кремнистые бронзы типа ВБрЗ, БрКН, БрКМц растворяют в царской водке. После растворения навески в раствор добавляют 10-20 мл H₂SO₄ (1:1) и выпаривают до густых белых паров. Выделившуюся кремниевую кислоту перед взятием аликвотной части раствора отфильтровывают.

Бронзы сурьмянистые типа ВБ24Н, ВБ23НП, бронзы оловянные всех марок, латуни оловянные растворяют в смеси кислот 2 части HNO₃ (1:1) и 1 часть 50%-ного раствора винной кислоты при слабом нагревании, не давая упариваться раствору. В зависимости от состава возможны следующие варианты вскрытия проб.

Навеску бронзы массой 1 г, содержащую кремний, помещают в платиновую чашку, приливают 10 мл HNO₃ (1:1), после растворения добавляют 2-3 мл HF и упаривают до влажных солей. Затем приливают 10 мл H₂SO₄ (1:1) и выпаривают раствор до выделения белого дыма. Чашку охлаждают и растворяют соли в 50-60 мл горячей воды.

Навеску бронзы массой 1 г, содержащую олово, помещают во фторопластовый стакан вместимостью 250 мл, добавляют 0,4-0,5 мл HF и 15 мл HNO₃ (1:1), накрывают крышкой из фторопласта и растворяют сначала на холоду, а затем при нагревании.

При анализе сплавов, содержащих $> 0,2\%$ Sn, можно удалять олово или связывать его в прочный комплекс. В первом случае навеску пробы 0,5 г растворяют в смеси HCl+HNO₃ (1:1). Раствор выпаривают почти досуха, приливают 10 мл воды, 1-2 мл H₂O₂ и вновь выпаривают досуха, повторяя эту операцию еще 2-3 раза, до полного удаления олова. К раствору прибавляют 5 мл HNO₃ и вновь выпаривают досуха. Затем приливают 15 мл HNO₃ (1:1) и разбавляют раствор до точного объема.

Во втором случае навеску растворяют в платиновой чашке в 15 мл HNO₃ (1:1) с добавлением 0,5-1,0 г NH₄F или NaF или 0,5-1,0 мл HF. После удаления оксидов азота кипячением приливают 15 мл прокипяченной HNO₃ и 20 мл раствора H₃BO₃ (30 г/л).

Следует также отметить, что большинство сплавов меди сравнительно легко растворяется в смесях 25%-ных растворов HNO₃ и HCl или H₃PO₄. При этом осадки при растворении сплавов с содержанием олова до 5% выпадают только через 8 часов после разбавления растворов до рабочих концентраций. При дополнительном введении HCl осадки не образуются вообще. В смеси HNO₃ и H₃PO₄ растворяется большинство сплавов и припоев на основе меди, содержащих до 5% Sn. При этом необходимо учитывать растворимость свинца в концентрированных растворах HCl.

Медь не оказывает существенного влияния на абсорбцию определяемых элементов, однако следует иметь в виду, что в высокотемпературных пламенах наблюдается проявление матрицей свойств ионизационного буфера, приводящее к возрастанию абсорбции исследуемых элементов.

Изучены условия атомно-абсорбционного метода для определения Co, Zn, Te, Sb, Bi, Sn, Cd и Pb в латунях. Навеску латуни растворяли в смеси 10 мл HCl (1:1), 5 мл HNO₃ (1:1) и 85 мл H₂O. Стандартные растворы должны содержать такие же количества меди. Для определения олова используется пламя C₂H₂-N₂O, для остальных элементов – пламя смеси C₂H₂-воздух.

При анализе электролитической меди после растворения навески в смеси HNO₃ и HCl, медь удаляют электролизом. Устранение возможных помех проводят также методом добавок. При недостатке чувствительности прибора используют предварительное концентрирование или электротермические атомизаторы. Обязательным при анализе является проверка правильности результатов анализа с использованием государственных стандартных образцов или стандартных образцов предприятия.

Никель, его сплавы и припой. Вскрытие проб никеля проводят обычно обработкой анализируемых образцов HNO₃ или смесями HNO₃ и HCl. Разбавленные HCl или H₂SO₄ растворяют никель медленно. Состав смесей для вскрытия проб сплавов никеля определяется химическим составом последних.

Навеску сплавов, содержащих $\leq 10\%$ W, $\leq 15\%$ Cr, $\leq 1\%$ Nb, растворяют в царской водке. Образцы, содержащие 15-25% W, до 30% Cr, до 2% Nb растворяют в 80 мл смеси HNO₃+HCl в соотношении 1:10. Сплавы, содержащие $\leq 20\%$ Cr, $\leq 10\%$ Nb, $\leq 5\%$ W растворяют в 50-60 мл HCl с последующим

окислением 15-20 мл HNO_3 . Для удержания в растворе вольфрама к смесям кислот приливают H_3PO_4 .

Для растворения абсолютного большинства высоколегированных никелевых сплавов пригоден следующий метод вскрытия. Навеску сплава массой 1 г помещают во фторопластовый стаканчик, добавляют 25-30 мл HF , ставят на теплую плитку, затем по каплям добавляют 2-3 мл HNO_3 . При добавлении HNO_3 растворение проходит бурно и заканчивается через 3-5 мин. По окончании растворения в стаканчик вводят 10 мл H_3PO_4 и раствор выпаривают до сиропообразного состояния или до влажных солей. По охлаждении соли растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии широко применяются для определения, как примесей, так и основных компонентов никелевых сплавов. Никель, с одной стороны, оказывает слабое депрессирующее влияние при определении железа в пламени смеси ацетилена с воздухом, устраняемое добавлением NH_4Cl и, с другой стороны, проявляет своеобразный «эффект матрицы», подавляя влияние алюминия и кремния при определении магния.

Общая схема анализа методом атомной абсорбции никелевых сплавов, содержащих в качестве легирующих элементов Al, Co, Cr, Fe, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W, выглядит следующим образом. Навеску пробы массой 0,5 г растворяют в смеси 5 мл HNO_3 и 8 мл HCl (при содержании в пробах Nb, Ta и W) или 16 мл царской водки (при отсутствии W и PЗЭ), дважды упаривают раствор досуха, остаток растворяют в 5 мл HCl и 2 мл HF , переносят в мерную колбу и разбавляют до метки. При малых содержаниях легирующих элементов в пробах их концентрируют экстракцией метилизобутилкетонем. Анализ проводят в пламени C_2H_2 -воздух (при определении Co и Fe) или C_2H_2 - N_2O (при определении остальных элементов). При определении Al, Cr и Fe используют обогащенное пламя.

Методика определения Cr, Co, Al, Ti, Mo, W, V, Fe, Nb, Ta, Mn в жаропрочных сплавах на основе никеля основана на растворении навески сплава массой 1 г в смеси 10 мл H_2O + 5 мл HNO_3 + 1 мл HF с добавлением 0,7 г NH_4F при нагревании и упаривании до влажных солей. К остатку добавляют 6 мл HCl и 2 мл HF и снова упаривают. Затем переносят в мерную колбу и из полученного раствора определяют все элементы, кроме ниобия и тантала. Для их определения 2,5 г сплава растворяют в смеси 15 мл HCl и 6 мл HF с добавлением 0,7 г NH_4F , упаривают, остаток растворяют в воде и разбавляют до 100 мл. Все элементы, за исключением железа и меди, определяют в пламени N_2O - C_2H_2 . Стандартные растворы содержат все определяемые элементы, а также никель.

Атомно-абсорбционный спектрометр Сатурн использован для анализа в сплавах на основе никеля 0,2-7% Al; 0,005-5% Cu; 0,005-7,5% Zn; 1-54% Sn; 0,01-0,5% Cd; 0,2-2% Mn; 1-2,5% Cr; 3,5-6% V; 2-3,8% Mo и 0,7-3,2 % Ti.

Особое значение для определения качества образцов жаропрочных сплавов никеля представляет проблема определения микрокомпонентов Bi, Pb, Se, Cd, Al, Te, Rb, Ag, As и других микрокомпонентов, а также модифицирующих добавок, раскислителей и десульфураторов Ca, Mg, PЗЭ. Чаще всего для этих

целей используется электротермический атомизатор и метод температурно-стабилизированной печи с платформой.

Олово, его сплавы и припой. Трудности вскрытия образцов сплавов олова в основном связаны с выпадением в осадки метаоловянной кислоты. Вследствие этого для растворения проб обычно используют смеси HCl и HNO_3 (9:1), смеси HNO_3 и $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, введение в растворы HF .

Выбор способа растворения определяется составом образца. Для определения следов Al , Ag , As , Au , Cd , Cu , Fe , Ni , Sb и Zn в оловянносвинцовых припоях навеску пробы массой 1 г растворяют в 50 мл смеси $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 2:3:5, разбавляют водой до метки в мерной колбе и анализируют в пламени $\text{C}_2\text{H}_2-\text{N}_2\text{O}$ при определении Al и As или C_2H_2 -воздух при определении остальных элементов. Взаимные химические помехи элементов незначительны. Эта же смесь рекомендуется и в ГОСТах (табл. 5.10). Градуировочные растворы готовят на фоновом растворе олова, приготовленного из олова особой чистоты.

Снижение предела обнаружения микропримесей достигается предварительным экстракционным концентрированием или использованием электротермического атомизатора. Так, определение 10^{-5} - $10^{-6}\%$ Pb , Bi , Cu в олове высокой чистоты проводят, растворяя 1 г пробы в 6 М HCl с добавкой 30 %-ной H_2O_2 , добавляя 3 М раствор NaOH до $\text{pH} \sim 8$ и 50%-ный раствор винной кислоты, разбавляя буферным раствором с $\text{pH}=8,05$, извлекая исследуемые элементы в метилизобутилкетон в виде хелатов с диэтилдитиокарбаматом натрия.

Свинец, его сплавы и припой. Вскрытие проб свинца и его малолегированных сплавов проводят обработкой образцов HNO_3 . Для растворения сплавов, содержащих значительное количества олова или сурьмы, используют смеси HNO_3 , $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, HF и H_2O_2 . При анализе свинцовооловянистых припоев, не содержащих значительных количеств серебра, может быть использован способ растворения проб в смесях Br_2 и HBr (1:3). Раствор нагревают для удаления избытка брома и разбавляют до заданного объема 10%-ным раствором HBr . Также успешно применяют для растворения проб свинцовых материалов смесь 70%-ной HNO_3 , HBF_4 и H_2O в пропорциях 3:2:5 по объему. Эту смесь готовят непосредственно перед выполнением анализов. Для приготовления HBF_4 к 200 мл 40%-ной HF , при 10°C добавляют небольшими порциями 75 г H_3BO_3 .

Для ускоренного растворения сплавов Pb-Sn пробу обрабатывают смесью, содержащей равные объемы 48%-ной HF , 30%-ной H_2O_2 и 0,02 М ЭДТА.

Для повышения селективности и чувствительности определения примеси Fe , Cu , Zn , Mn , Ni , Co , Mg , Al , Ti , Cd , Bi экстрагируют хлороформом в виде купферонатов; Sn , Sb и As соосаждают с MnO_2 ; Ag , Cu , Bi и Sb экстрагируют CCl_4 в виде диэтилдитиокарбаматов в присутствии ЭДТА; Na , K , Ca , Mg , Al , Ti , Si , Ba и Sr отделяют путем амальгамирования свинца.

При определении Ag , Cu , Zn , Bi , As , Sn , Sb , Fe , Mg , Ca в свинце особой чистоты растворение пробы проводят в смеси винной и азотной кислот. В

градуировочные растворы добавляют раствор свинца в количестве, соответствующем содержанию свинца в растворе пробы согласно используемой навеске. ГОСТ содержит также метод, предусматривающий обогащение пробы и снижение предела обнаружения As, Sn, Sb, который основан на разложении пробы азотной кислотой, осаждении основной массы свинца в виде нитрата, упаривании полученного раствора до небольшого объема и измерении в нем атомной абсорбции по аналитическим линиям определяемых элементов при введении анализируемого и градуировочных растворов в пламя C_2H_2 -воздух и $C_2H_2-N_2O$.

Кальциевые баббиты БК и БКА (с алюминием) растворяют в HNO_3 (1:3). Для устранения возможных помех в градуировочные растворы вводят раствор свинца в соответствующих количествах.

Сурьма и ее сплавы. Сурьму высоких марок чистоты $Su00$, $Su0$, $Su1$, $Su2$ растворяют в соляной кислоте с добавкой пероксида водорода или в царской водке. Так, при атомно-абсорбционном определении $2 \cdot 10^{-3}$ - $10^{-6}\%$ золота пробу сурьмы растворяют в смеси $HCl-HNO_3$ в соотношении 3:1, содержимое стакана выпаривают до влажных солей, прибавляют 3 М раствор HCl и винную кислоту, нагревают до растворения солей.

Магний и его сплавы. Переведение в раствор магния и его сплавов в процессе их анализа методом атомной абсорбции легко осуществляется обработкой проб разбавленными минеральными кислотами. Присутствие в сплавах меди требует введения окислителей (H_2O_2 , HNO_3 и др.), присутствие серебра исключает использование галоидводородных кислот, наличие циркония часто требует дополнительного проведения сплавления.

Стандартной процедурой вскрытия образцов магния и подавляющего большинства промышленных сплавов на его основе является следующая. Навеску пробы массой 2 г помещают в термостойкий стакан или коническую колбу вместимостью 300-400 мл и растворяют в 30 мл HCl (1:1). Навеску сплава массой 1 г растворяют в 20 мл HCl . Для растворения 0,5 г пробы достаточно 15 мл кислоты. При наличии в сплаве меди ее переводят в раствор добавлением нескольких капель азотной кислоты. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу, разбавляют дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и используют для атомно-абсорбционного определения.

Магний не оказывает заметного влияния на величину аналитического сигнала Zn, Cd, Mn, Al, Cu, хотя следует иметь в виду обычное проявление «эффекта матрицы» при переносе и получении аэрозоля в концентрированных растворах проб. Используют пламена C_2H_2 -воздух и $C_2H_2-N_2O$. В то же время следует отметить существенное депрессирующее влияние магния на редкоземельные металлы в пламени C_2H_2 -воздух. Повышению чувствительности определения способствует экстракционное разделение и концентрирование соединений определяемых элементов и использование электротермического способа атомизации.

И в заключение, приводим условия определения отдельных элементов, в частности, выбор аналитических линий, при атомно-абсорбционном анализе цветных металлов и сплавов (табл. 5.12).

Таблица 5.12 – Длины волн резонансных линий (λ , нм), применяемых для измерения атомной абсорбций (линии с дублетной структурой имеют индекс Д)

Определяемый элемент	λ , нм	Тип пламени	Характеристическая концентрация, мкг/мл
Ag	328,1	воздушно-пропановое, обедненное	0,05
	328,1	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,1
	328,3	то же	0,2
Al	309,3(Д)	закись азота – ацетилен	0,8
	308,2(Д)	то же	3
	394,4	то же	5
Au	242,8	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,18
	267,6	то же	0,6
	274,8	то же	250
Be	234,9	закись азота – ацетилен, обогащенное	0,05
Bi	223,1	воздушно-пропановое, обедненное	0,5
	223,1	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,8
	222,8	то же	1,5
	306,8	то же	2,2
	227,7	то же	10
Ca	422,7	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	0,06
	422,7	закись азота – ацетилен, обедненное	0,03
	239,9	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	20
Cd	228,8	воздушно-пропановое, обедненное	0,01
	228,8	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,015
	326,1	то же	20
Co	240,7	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,08
	242,5	то же	0,2
	252,1	то же	0,5
	341,3	то же	4,0
Cr	357,9	воздушно-ацетиленовое, обогащенное	0,05
	357,9	закись азота – ацетилен, обогащенное	0,10
	359,3	воздушно-ацетиленовое, обогащенное	0,15
	360,5	то же	0,2
	425,4	то же	0,5
Cu	324,8	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,04
	327,4	то же	0,1

	217,9	то же	0,6
	222,6	то же	2,0
	249,2	то же	10
	244,2	то же	40
Fe	248,3	воздушно-ацетиленовое, обедненное, стехиометрическое	0,08
	252,3	то же	0,3
	271,9	то же	0,5
	302,1	то же	0,7
	296,7	то же	1,0
	372,0	то же	1,0
	386,0	то же	2,0
	344,1	то же	5,0
	382,4	то же	30,0
Ga	287,4	воздушно-ацетиленовое, обедненное	2,3
	294,4	то же	2,4
	417,2	то же	3,7
	403,3	то же	6,2
Ge	265,2(Д)	закись азота – ацетилен, обогащенное	1,5
	265,2(Д)	воздушно-ацетиленовое, светящееся	5
	259,3	то же	12
	271,0	то же	12
	275,4	то же	10
Hg	253,7	воздушно-пропановое, обедненное	5
	253,7	воздушно-ацетиленовое, обедненное	8
In	303,9	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,9
	325,6	то же	0,9
	410,5	то же	2,6
K	766,5	воздушно-пропановое, обедненное	0,03
	766,5	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,1
	769,9	то же	0,2
	404,4	то же	10,0

Li	670,7	воздушно-пропановое, обедненное, стехиометрическое	0,01
	670,7	воздушно-ацетиленовое, обедненное, стехиометрическое	0,03
	323,3	то же	20
Mg	285,2	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	0,005
	285,2	закись азота – ацетилен	0,005
	279,6	то же	0,2
	202,5	то же	25
Mn	279,5	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	0,025
	403,1	то же	0,5
	222,2	то же	1,0
	321,7	то же	100
Mo	313,3	воздушно-ацетиленовое, обогащенное	0,5
	313,3	закись азота – ацетилен, обогащенное	0,2
	317,0	воздушно-ацетиленовое, обогащенное	1,5
	379,8	то же	2,0
	320,8	то же	10
Na	589,0(Д)	воздушно-пропановое, обедненное	0,01
	589,0(Д)	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,02
	330,2(Д)	то же	5,0
Nb	405,9	закись азота – ацетилен, обогащенное	35
	358,0	то же	35
	334,9	то же	40
Ni	232,0	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,1
	234,6	то же	0,5
	341,5	то же	0,2
	346,2	то же	1,0
	352,5	то же	2,5
	339,1	то же	5,0
	247,7	то же	50
Pb	217,0	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,12
	283,3	то же	0,2
	261,4	то же	6,0
Pd	247,6	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,5
	244,8	то же	1,0
	276,3	то же	3
Pt	265,9	воздушно-ацетиленовое	2,5
	306,5	то же	5,0
	217,5	то же	10

	299,8	то же	15
Rb	780,0	воздушно-ацетиленовое, обедненное	0,5
	794,8	то же	1,0
	420,2	то же	10
Sb	206,8	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	0,5
	217,6	то же	1,1
	231,2	то же	1,9
Sn	224,6	закись азота – ацетилен, обогащенное	0,8
	286,3	то же	2,5
	286,3	воздушно-ацетиленовое, обогащенное	10
	270,6	то же	25
	303,4	то же	50
Sr	460,7	закись азота – ацетилен, стехиометрическое	0,04
	460,7	воздушно-ацетиленовое,	0,2
	407,8	то же	3,0
Ta	271,5	закись азота – ацетилен	30
	277,6	то же	58
Ti	364,3	закись азота – ацетилен, обогащенное	1,5
Tl	276,8	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	0,2
	377,6	то же	–
	238,0	то же	–
V	318,39(Д) 318,39(Д)	закись азота – ацетилен, стехиометрическое	1,0
W	255,1	закись азота – ацетилен, обогащенное	5
	294,7	то же	18
	400,9	то же	25
Zn	213,9	воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое	0,012
	307,6	то же	150

5.4.2 Черные металлы и сплавы

Под черными металлами и сплавами понимают сплавы на основе железа. Сюда относятся чугуны, стали, ферросплавы, некоторые сверхтвердые сплавы. Чугун – это сплав железа с углеродом ($C > 1,7\%$) и сопутствующими элементами S, P, As, Si, Mn и др. Чугун отличается хрупкостью, его нельзя прокатывать и ковать. Различают серые, белые и специальные чугуны. Серые чугуны образуются при большом расходе топлива в домне и содержат 1,7-4,3%, C в виде графита, 1,3-4% Si, 0,5-1,3% Mn, менее 0,6% S, 0,2-0,6% P. Серые чугуны применяют при отливке различных деталей. Белые чугуны образуются при малом расходе горючего и содержат 1,7-4,3%, C в виде цементита Fe_3C ,

более 4% Mn, 0,9-1,6% Si, 0,08% S. Специальные легированные чугуны – ферросплавы с большим содержанием Si, Mn, Cr и др. Они применяются как раскислители при получении сталей. Химический состав некоторых ферросплавов приведен в табл. 5.13.

Таблица 5.13 – Химический состав ферросплавов

Сплав	Массовая доля, %										
	Cr	C	Si	Ti	P	S	Mn	Cr	Al	Fe	Cu
феррохром	до 64	1	1,6	–	0,04	0,004	–	–	–	остальное	–
ферромарганец	–	6,4	0,9	–	0,4	0,01	60-80	–	–	остальное	–
Ферросилиций	–	0,1	12-75	–	0,03	0,004	0,1	0,1	1	23	–
ферротитан	–	0,07	3,6	26	0,05	–	–	–	8	остальное	1,6

Стали – это сплав железа с углеродом, содержащий кремний, марганец, фосфор, серу в следующих максимально возможных количествах: 0,1-1,7% C, 0,3% Si, 0,6% Mn, 0,05% S, 0,05% P. Сталь получают аффинажем (частичное окисление и частичное удаление) C, Si, Mn, S и иногда P. Стали делят на простые и легированные, содержащие специальные добавки Cr, Ni, Mn, V, Nb, Zr, Mo, W, Ti, Al, Cu, B, Si, N₂, H₂.

Перед взятием пробы поверхность сталей или чугунов очищают от окалины с двух противоположных концов на наждачном круге или металлическими щетками. При взятии стружки на сверлильном станке применяют сверла диаметром 18 мм из быстрорежущей стали. Скорость вращения сверла не должна превышать 150 об/мин. Если пробу берут на строгальном станке, то стружку снимают по всему продольному и поперечному сечению слитка. Если исследуемый материал неоднороден, то производят отдельные анализы середины и краев слитка. Во время строгания (сверления) не допускают окисления стружки вследствие разогревания и распыления ее. Следует также избегать получения длинных витых стружек. Стружку измельчают, сортируют на крупные и мелкие кусочки и отбирают для анализа порции от двух фракций пропорционально их весам. Для удаления смазочных веществ стружку промывают эфиром и сушат. Особенно тщательно это следует делать перед определением углерода. Стружку от проволоки и прутка берут по всему сечению тщательно очищенного образца.

При взятии стружки от труб последние очищают от смазочных материалов наждачной бумагой и стенки сверлят насквозь. Для анализа металла сварных труб все сечение трубы подвергают фрезерованию. Для взятия пробы от листового материала отрезают полоску шириной около 5 см во всю длину листа. Полоску складывают в несколько раз по длине, и стружку отбирают строганием краев полоски. Для анализа ленточной стали в мотках берут 2

полоски из различных концов. От листа, полученного из слитка продольно-поперечной прокаткой, пробой может служить полоска, отрезанная по всей длине листа (по краю) параллельно направлению прокатки. Если лист получен прокаткой в одном направлении, то для пробы берут полоски, отрезанные от обоих концов (поперечных к оси) листа и по всей его ширине. И в том, и в другом случае полученные полоски очищают травлением или иным способом и складывают в два или более раз. Стружку получают путем фрезерования по всему сечению со стороны отрезанного края.

Перед отбором пробы чугуна очищают железными или стальными щетками и затем обтачивают верх чушки наждачным кругом, пока не обнажится чистый металл. Взятую из центра очищенной площадки стружку взвешивают и просеивают. Пробу от белых чугунов берут с помощью молота, отбивая куски от болванки. Отбитые куски очищают и измельчают в пневматической ступке из особо твердой стали до получения зерна, проходящего через сито с 50 отверстиями на 1 см^2 . Иногда, чтобы получить среднюю пробу, берут навеску чугуна в 5 г, растворяют в азотной кислоте (1:1) или в смеси соляной и азотной кислот; раствор собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Для анализа отбирают отдельные аликвоты раствора.

Ферросплавы принадлежат к числу очень неоднородных материалов. Неоднородность эта особенно проявляется в слитках ферровольфрама, ферромolibдена, малоуглеродистого феррохрома и ферросилиция. Для получения правильных результатов анализа пробу необходимо брать так, чтобы отношение крупного материала к мелкому в пробе было, приблизительно таким же, как и во всей партии сплава. Крупные куски просверливают сверлом диаметром 10-18 мм на глубину 3-4 см. Для очень твердого материала (например, углеродистый феррохром) применяют сверла из твердых сплавов. В практике обычно берут по 2-3 куска от каждой партии. Феррохром, высокоуглеродистый ферромарганец измельчают в специальных стальных ступках. Измельчение подобных материалов в ступках значительно облегчается и ускоряется применением пневматического молотка. Пробы, полученные путем сверления кусков, строгания или распиливания, не должны содержать окалины, масла, грязи или других посторонних веществ. Для очистки от масла стружку или порошок ферросплава промывают эфиром, а для очистки от окалины пропускают через два латунных сита с размером отверстий 2 мм для большого сита и 0,2 мм для малого. Для анализа берут стружку обеих фракций в количестве, пропорционально их весам. От каждой партии берут из различных мест по три лопаты. Взятые порции соединяют вместе. Количество набранной пробы сокращают квартованием до получения пробы массой 50-100 г. Полученную пробу истирают в тонкий порошок в агатовой ступке, делят на 4 равные части, каждую из которых сохраняют отдельно в стеклянной банке с хорошо притертой пробкой.

В системе контроля химического состава черных металлов атомно-абсорбционный метод занимает второе место после эмиссионного спектрального и рентгенофлуоресцентного. На крупных металлургических

предприятиях его выгодно использовать для аттестационного анализа стандартных образцов выплавляемых новых марок стали, для определения малых количеств вредных примесей в сталях и сплавах, для анализа большого ассортимента вспомогательных материалов, контролировать химический состав которых невозможно или не выгодно на квантометрах. Эти же соображения относятся и к практике анализа на крупных машиностроительных заводах с собственной литейной базой или с большим объемом входного контроля. Для некоторых предприятий, преимущественно машиностроения и приборостроения, атомно-абсорбционный метод может быть основным методом контроля химического состава. Некоторые стандартные атомно-абсорбционные методики при контроле химического состава черных металлов и сплавов представлены в табл. 5.14.

Таблица 5.14 – Атомно-абсорбционный анализ в черной металлургии

Нормативный документ	Определяемые элементы	Диапазон определяемых концентраций, %
1. ГОСТ 12348-78. Стали легированные и высоколегированные	Mn	0,1–5,0 (пламя)
2. ГОСТ 12353-78. Стали легированные и высоколегированные	Co	0,25–5,0 (пламя)
3. ГОСТ 12355-78. Стали легированные и высоколегированные	Cu	0,10–4,0 (пламя)
4. ГОСТ 12352-81. Стали легированные и высоколегированные	Ni	0,1-15,0 (пламя)
5. ГОСТ 12357-84. Стали легированные и высоколегированные	Al	0,20-7,0 (пламя) 0,01-0,20 (электротермический атомизатор)
6. ГОСТ 14250.5-90. Ферротитан	Cu	0,03-3,5 (пламя)
7. ГОСТ 14250.12-85. Ферротитан	Cr	0,05-2,0 (пламя)
8. ГОСТ 14250.13-85. Ферротитан	Mn	0,1-2,0 (пламя)

Рассмотрим применение атомной абсорбции в контроле химического состава объектов черной металлургии.

Алюминий определяется атомно-абсорбционным методом при содержании его от 10^{-4} % до нескольких десятков процентов в пламени закись азота–ацетилен или в электротермических атомизаторах. Как и в других химических методах анализа, связанных с переводом анализируемой стали в раствор, атомно-абсорбционным методом можно определять как общее

содержание алюминия, так и содержание кислоторастворимого алюминия. В первом случае весь анализируемый материал переводят в раствор, во втором случае осадок, не растворившийся в разбавленных кислотах, отфильтровывают и отбрасывают. При определении Al в пламени $N_2O-C_2H_2$ для подавления ионизации в анализируемые растворы и эталоны вводят соли легкоионизирующихся металлов – калия или натрия.

Определению алюминия не мешают Na, Mg, K, Zn, Cu, Pb. H_2SO_4 , HBr, H_3PO_4 , CH_3COOH приводят к изменению светопоглощения алюминия. Присутствие больших концентраций этих кислот, а также высоких концентраций различных катионов может несколько увеличивать поглощение алюминия из-за подавления ими процессов ионизации. Характер и степень мешающего влияния могут меняться вследствие изменения вязкости раствора, поверхностного натяжения, скорости испарения и т.д. Для определения менее 0,01 % Al в сталях рекомендованы методы с предварительным отделением железа изобутилацетатом или экстракцией метилизобутилкетонем.

При электротермическом определении малых количеств светопоглощение алюминия в солянокислых растворах снижается в присутствии железа, что, вероятно, связано с потерями алюминия в виде хлорида, увлекаемого вместе с хлоридом железа на стадии разложения. При работе с сернокислыми растворами чувствительность определения повышается, а влияние железа значительно снижается. Вместе с тем, при этом происходит большое фоновое поглощение в присутствии железа, хрома и никеля. Максимально допустимая температура озоления алюминия – $1400^\circ C$. Добавка химических модификаторов позволяет увеличить температуру пиролиза до $1700^\circ C$.

Ванадий можно определять методом атомной абсорбции при содержании его от 10^{-4} до нескольких процентов. В пламени $N_2O-C_2H_2$ основные компоненты чугуна и стали, в том числе легирующие добавки молибдена, титана и других элементов, влияют на определение ванадия. Для подавления мешающих влияний многих компонентов при определении ванадия от 0,01% и выше вводят соли алюминия и лантана. В присутствии органических растворителей ацетона, метилизобутилкетона, некоторых спиртов чувствительность определения ванадия увеличивается в 2-8 раз. Отмечено влияние железа и сульфат-ионов на результаты анализа, устранить которое можно добавкой 1 мг/мл алюминия. Электротермическое определение проводят при $2660^\circ C$, что связано с прочностью связи V–O и образованием труднодиссоциирующих карбидов ванадия.

Висмут в материалах черной металлургии хорошо определяется в пламени воздух-ацетилен. При определении менее 0,01% Bi в металлургических материалах в пламени необходимо отделение и концентрирование его экстракционными или хроматографическими методами. В пламени практически полностью отсутствует влияние кислот HF, HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$. Фосфорная кислота значительно подавляет поглощение света висмутом. Не обнаружено помех со стороны Be, Ca, Co, Cr, Ni. Обнаружены

помехи со стороны Al, B, Ce, Si, Zr. Влияние других элементов полностью устраняется путем добавления 0,2% $MgCl_2$ к пробе.

Электротермический вариант атомно-абсорбционного метода позволяет определять до $10^{-5}\%$ Bi. В 2М HNO_3 абсорбция висмута понижается на 40%. В 1,5 М H_2SO_4 ввиду сильного фонового поглощения обязательно применение корректора фона. Определение, как правило, выполняют методом добавок. Максимально допустимая температура пиролиза – $600^\circ C$, в присутствии модификаторов – $1200^\circ C$.

Нижний предел определения кадмия в материалах черной металлургии достигает $n \cdot 10^{-6}\%$. Прямым методом атомизацией в пламени ацетилен-воздух в сталях кадмий определяют от $2 \cdot 10^{-3}\%$ и более. Железо, никель и хром практически не оказывают влияния, если их содержание колеблется в пределах 10-15% от содержания их в стандартных растворах. Градуировочный график строится на фоне хромоникелевой стали, предварительно проверенной на отсутствие в ней заметных количеств кадмия. Образцы обычно растворяют в смеси соляной и азотной кислот. При наличии вольфрама добавляют фосфорную кислоту. При определении кадмия в ферросилиции пробу разлагали в HNO_3 с добавлением HF, приливали H_2SO_4 и выпаривали досуха. Экстракцию кадмия раствором три-н-октиламина в метилизобутилкетоне используют для определения $5 \cdot 10^{-5}\%$ и более кадмия в никеле, меди, цинке и алюминии. Экстракционное отделение примеси кадмия в виде иодидного комплекса с использованием раствора триоктиламина в метилизобутилкетоне используют при определении его в легированных сталях.

При электротермическом определении кадмия возможно его улетучивание и потери в виде хлоридов, которые компенсируются при введении PO_4^{3-} . Усиление абсорбции за счет SO_4^{2-} можно исключить введением NO_3^- или в большей степени PO_4^{3-} . Катионы влияют значительно слабее. Так, при 1000-кратных количествах цинка сигнал увеличивается на 6-9%, медь снижает сигнал на 8%. Значительное депрессирующее влияние оказывают хлориды железа, хрома и никеля. Наилучшая среда определения – азотнокислые растворы. В этом случае присутствие даже больших количеств железа не влияет на величину полезного сигнала кадмия. Резко снижается также влияние больших количеств хрома и никеля. Максимально допустимая температура пиролиза кадмия – $300^\circ C$, в присутствии химических модификаторов – $900^\circ C$.

Кальций. Объекты анализа – стали, металлургические шлаки, ферросплавы, вспомогательные силикатные материалы, металлургические, сварочные флюсы. В большинстве случаев при определении кальция используют метод атомизации в пламени воздух-ацетилен или N_2O -ацетилен. Определение кальция атомно-абсорбционным методом в водных солянокислых растворах не встречает особых затруднений и достаточно высокочувствительно. Однако следует учесть помехи в конденсированной фазе и ионизационные помехи, особенно в пламени $N_2O-C_2H_2$. Кислоты HF, $HClO_4$, H_2SO_4 , CCl_3COOH , фосфорная, ЭДТА снижают абсорбцию кальция. Такой же

эффект оказывает и присутствие в растворе избыточных по отношению к кальцию количеств Al, Be, Si, Ti, V, Zr, которые в пламени образуют с кальцием устойчивые оксисоли. Химические помехи проявляются в большей степени в нижних зонах пламени. В присутствии органических растворителей абсорбция кальция несколько увеличивается. Устранению помех в конденсированной фазе способствует введение освобождающих добавок – солей лантана или стронция, а также использование высокотемпературного пламени $N_2O-C_2H_2$ и метода добавок. Подавляющее влияние некоторых неорганических ионов на поглощение кальция наиболее эффективно устраняется добавлением стронция. Органические растворители (этанол, пропанол) несколько повышают чувствительность определения, но не снимают влияние неорганических ионов. Влияние некоторых неорганических ионов снимается добавлением 8-оксихинолина, хлорида лантана или сульфосалициловой кислоты. Лучшим органическим растворителем при экстракционном отделении кальция является метилизобутилкетон. Наиболее полное исключение мешающего влияния неорганических ионов в пламени $N_2O-C_2H_2$ достигнуто при введении в раствор сульфосалициловой кислоты и HCl. Однако при этом полностью не снимается мешающее действие алюминия в присутствии SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , F^- .

Кобальт можно определять в материалах черной металлургии при содержании его от $n \cdot 10^{-4}\%$ до нескольких десятков процентов. Помехи химического характера в пламени ацетилен-воздух наблюдаются сравнительно редко. При содержании в хлорнокислых растворах 1% Fe поглощение кобальта увеличивается на 25%. В восстановительном пламени одни и те же легирующие элементы в зависимости от природы кислоты, присутствующей в растворе, могут завышать или занижать поглощение кобальта. В растворе, содержащем 10% HCl, хром и никель завышают результаты, а в растворах, содержащих 10% $HClO_4$ или 3% H_2SO_4 и 3% H_3PO_4 , эти же элементы занижают результаты. В окислительном пламени влияние хрома и никеля отсутствует, но возникает молекулярное поглощение в области линии кобальта 240,7 нм, что связывают с образованием в пламени частиц FeO. В пламени $N_2O-C_2H_2$ чувствительность уменьшается в 2,5 раза, но помехи отсутствуют. Влияние железа, хрома, марганца и никеля на поглощение Co при его определении в хромоникелевой стали в пламени ацетилен-воздух устранялось добавлением 5 об.% бутанола.

Марганец является одним из элементов, наиболее часто определяемых в материалах черной металлургии атомно-абсорбционным методом. В пламенном варианте используют главным образом пламя воздух-ацетилен. Характер помех определяется характером пламени и высотой аналитической зоны над уровнем горелки. Железо в концентрации 100 мкг/мл, лантан и особенно цирконий в концентрации менее 5 мг/мл в сернокислых растворах значительно снижают поглощение марганца. Серная и фосфорная кислоты оказывают депрессирующее действие. При анализе сплавов на никелевой основе присутствие в пробе титана и ниобия в виде пероксидных комплексов приводит к беспорядочным колебаниям значений абсорбции марганца и ряда других элементов. Это связывают с образованием в пламени прочных соединений,

которые захватывают искомый элемент и обуславливают неполную диссоциацию соответствующих молекул. Это влияние устраняется при использовании пламени $N_2O-C_2H_2$.

При определении 0,01% Mn и более в сталях различного состава навески проб растворяют в различных минеральных кислотах или их смесях, например, смесь H_2SO_4 , H_3PO_4 и $HClO_4$ или смесь HNO_3 и HF. Низко- и высоколегированные стали можно растворять в смеси соляной и азотной кислот или в одной из этих кислот. Иногда рекомендуют выполнять анализ из сернокислых растворов. Градуировочные графики строят или по растворам стандартных образцов близкого состава, или по стандартным растворам марганца. Но при этом всегда рекомендуется вводить железо в эти растворы.

Широко применяется атомно-абсорбционный метод при определении марганца в силикатных минералах: в цементах, глинах, доменных шлаках и золе тепловых электростанций. При вскрытии предпочтенье отдается кислотному разложению навесок и удалению кремния с плавиковой кислотой. При анализе руд навеску иногда приходится сплавлять. Электротермическое определение позволяет определять до 10^{-12} г Mn. Хлориды кальция, стронция, никеля, кобальта и алюминия подавляют абсорбционный сигнал. Максимальная температура пиролиза $1100^\circ C$, в присутствии химических модификаторов – $1400^\circ C$.

Медь можно определять от $n \cdot 10^{-5}\%$ до нескольких процентов. Прямым методом в пламени определяется легко от 0,001 % Cu и более в сталях, чугунах и других материалах. При меньших содержаниях медь необходимо отделять и концентрировать или использовать электротермический атомизатор. Помехи в пламени ацетилен-воздух незначительны. Однако очень большой избыток некоторых металлов, например железа, вызывает некоторое снижение поглощения меди. Абсорбция увеличивается в присутствии 0,01M хлорида натрия в обогащенном пламени. Влияние щелочных металлов уменьшается в ряду $LiCl > NaCl > KCl > RbCl > CsCl >$. Несколько снижают аналитический сигнал кислоты H_2SO_4 и H_3PO_4 . Минимальное влияние оказывают HCl и HNO_3 . Добавление спиртов (этанола, пропанола, изопропанола, н-бутанола и изопентанола) увеличивает поглощение меди. Эффект тем сильнее, чем выше молекулярная масса спирта. Медь определяется из растворов, в которых определяются и другие компоненты сплавов. Так, при анализе низко- и высоколегированных сталей на содержание Cu, Al, Co, Cr, Mn, Ni, V пробу массой 1 г растворяют в смеси 30 мл HCl (1:1) и 5 мл HNO_3 (1:1). Раствор упаривают, остаток сушат, растворяют в 10 мл концентрированной HCl и разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой, полученные растворы распыляют в пламя. В градуировочные растворы вводят эквивалентное количество железа. При анализе ферросилиция пробу массой 1 г растворяют в 20 мл HNO_3 с добавлением плавиковой кислоты. Затем прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 10 мл 5 M HCl, переносят в мерную колбу, разбавляют до метки в мерной колбе нужного объема 5%-ным раствором бутилового спирта, фильтруют и используют для определения меди, а также Zn, Cd, Ni, Mg, Co.

При определении малых количеств меди в таких сложных по составу материалах, как легированные стали, целесообразно прибегать к отделению ее от основных компонентов. Так, примеси меди и других цветных металлов экстрагируют в виде иодидных комплексов 0,2 М раствором три-н-октиламина в метилизобутилкетоне и экстракт вводят в пламя воздух-ацетилен. Для определения примеси меди в никелевых сплавах использовали экстракцию ее в виде комплекса с нафтилвисмутолом, а для определения меди как компонента стали и алюминиевых сплавов – экстракцию тиоцианатного комплекса.

Аналитический сигнал в электротермических атомизаторах зависит от содержания кислот в растворах, вносимых в графитовую трубку. Максимально допустимая температура пиролиза без потерь соединений меди 1100 °С, в присутствии химических модификаторов – 1300 °С.

Молибден определяют в обогащенном пламени $N_2O-C_2H_2$, хотя используют также пламя C_2H_2 -ацетилен, чувствительность определения Мо в котором в 4-5 раз хуже. Чувствительность определения снижается в присутствии H_3PO_4 , H_2SO_4 . Наиболее подходящая среда для определения молибдена – разбавленные HCl и HNO_3 . Стали и сплавы обычно растворяют в смеси соляной и азотной кислот. Используют также хлорнокислые и сернокислые растворы. Для устранения мешающего влияния других элементов применяют добавки сульфата натрия, гидроксилamina, хлорида аммония. Стандартные растворы готовят на основе железа.

Для определения малых и больших количеств Мо в углеродистой, низколегированной, нержавеющей, быстрорежущей стали и ферромолибдене навеску пробы массой 0,1-0,5 г растворяют в 10 мл царской водки при нагревании, добавляют к раствору 0,5 мл концентрированной H_3PO_4 и разбавляют водой до концентрации молибдена в растворе 5-25 мкг/мл. Распыляют раствор в пламя ацетилен-воздух. Градуировочные растворы готовят на фоне раствора H_3PO_4 такой же концентрации, что и в пробе. Показано, что HF , HNO_3 и H_2SO_4 при концентрации менее 2 моль/л и $HClO_4$ при концентрации менее 6 моль/л не влияют на поглощение молибдена при содержании его $10^{-3}\%$. Не мешают хром, никель, кобальт, медь, вольфрам. Мешающее влияние алюминия, кальция, железа, магния, марганца, свинца и сурьмы лучше всего устраняется фосфорной кислотой, которая связывает эти элементы в труднодиссоциирующие фосфаты.

По другим данным для определения Мо во всех сталях пробу массой 1 г растворяют в 10 мл $HClO_4$, раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 100 мл воды и распыляют в пламя $N_2O-C_2H_2$. Для приготовления градуировочных растворов 1 г чистого железа и определенные аликвоты стандартного раствора молибдена проводят через все стадии анализа. В присутствие более 0,05% W получают заниженные результаты для молибдена вследствие соосаждения его с осадком вольфрамовой кислоты. Для удержания вольфрама в растворе пробу массой 1 г растворяют в 50 мл смеси воды, хлорной, фосфорной и серной кислот (3:1:1:1). После растворения добавляют несколько капель азотной кислоты, упаривают до паров $HClO_4$.

В материалах черной металлургии никель определяют главным образом как остаточный элемент или легирующую добавку. Атомно-абсорбционным методом можно определить никель от $n \cdot 10^{-5}\%$ до нескольких десятков процентов. Наиболее часто в практике используют метод атомизации в пламени воздух-ацетилен. Методы отделения и концентрирования применяют в том случае, если необходимо определять $n \cdot 10^{-3}\%$ никеля и менее. Измерение поглощения никеля по линии 232,0 нм необходимо проводить при ширине щели монохроматора не более 0,2 нм, в противном случае калибровочные графики получаются искривленными. Помехи химического характера встречаются довольно редко, особенно в пламени обогащенном воздухом. Но в каждом конкретном случае необходимо исследовать возможность влияния высоких концентраций других компонентов смеси. Например, при введении в пробу 1% Fe поглощение Ni при концентрации 10 мкг/мл завьшается на 10 %. Однако этот эффект меньше в случае пламени $N_2O-C_2H_2$. При определении 1-1,5 мкг/мл Ni присутствие 10-кратных количеств железа и натрия несколько уменьшает поглощение никеля, но дальнейшее увеличение концентрации этих элементов не влияет на абсорбцию. Изучение помех при определении никеля в восстановительном пламени показало, что величина влияния сопутствующих элементов Fe(III), Zn(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Cu(II) при концентрации 2 мг/мл на поглощение 20 мкг/мл никеля в значительной степени зависит от высоты просвечиваемой зоны. При малой высоте все сопутствующие элементы, кроме цинка, стимулируют поглощение никеля, а на большой высоте поглощение никеля подавляется. При высоте 15 мм марганец, медь и хром не влияют на поглощение никеля. В нижней части пламени малые концентрации меди подавляют, а большие (более 0,5 мг/мл) увеличивают поглощение. В окислительном пламени мешающее влияние сопутствующих элементов значительно меньше. Обнаружено депрессирующее влияние W и Mo на атомное поглощение никеля в пламени воздух- C_2H_2 . В пламени $N_2O-C_2H_2$ это влияние незначительно.

Соли щелочных металлов при их концентрации в растворе до 3% снижают поглощение никеля на 30-40%, что связано, возможно, с изменением вязкости растворов и размеров капель аэрозоля, а также с возможным образованием более крупных кристаллов солей и их меньшей летучестью.

Из кислот минимальное влияние на поглощение никеля оказывают HCl и HNO_3 . В пламени воздух- C_2H_2 с однощелевой горелкой влияние $HClO_4$, H_2SO_4 и H_3PO_4 незначительно, но при использовании трехщелевой горелки эти кислоты заметно снижают поглощение начиная с малых концентрации. Отмечается также аномальный эффект в поглощении никеля во внутреннем конусе ацетилен-воздушного пламени. Поглощение никеля повышается при использовании некоторых органических растворителей. Максимальный эффект отмечен для ацетилацетона, метилэтилкетона, метилизобутилкетона. Величина поглощения никеля возрастает с уменьшением вязкости и температуры органического растворителя. Поглощение света для комплексов Ni с аминами увеличивается в обогащенном воздушно-ацетиленовом пламени. Поглощение

комплексов со щавелевой кислотой, ЭДТА и цианид-ионами сильно уменьшается в низкотемпературной области обогащенного ацетиленом пламени. Мешающего влияния этих лигандов не наблюдается в верхней части обедненного горючим пламени, где температура выше 2250 °С.

Анализируемые образцы растворяют в различных минеральных кислотах или их смесях, полученные растворы разбавляют водой до определенного объема и используют для анализа. Для построения калибровочных графиков рекомендуется использовать искусственные смеси, которые по кислотности и составу должны максимально приближаться к анализируемым.

При атомизации никеля в электротермических атомизаторах возможны его потери на стадии озоления. Максимально допустимая температура озоления 1200°С. В 2 М растворе HCl поглощение снижается на 65%, а в 3 М растворе HNO₃ – на 15%. Потери никеля в растворах H₂SO₄ и H₃PO₄ вдвое меньше. Это связано с тем, что образующиеся при высыхании растворов сульфаты и фосфаты восстанавливаются труднее, чем оксиды. Следует также контролировать тождественность процессов для градуировочных растворов и растворов образцов. При определении нано- и пикограммовых количеств никеля методом электротермической атомизации следует учитывать возможность снижения сигнала при использовании концентрированных растворов кислот, что связывают с разрушением пиропокрывтия печи.

Методом атомизации в пламени обычно определяют сотые доли процента олова в материалах черной металлургии. Чтобы определить меньшие количества, необходимо прибегнуть к операциям отделения и концентрирования. При пламенной атомизации используют обогащенное пламя воздух-ацетилен. Азотная и серная кислоты не оказывают заметного влияния на сигнал. Влияние фосфорной кислоты сильно зависит от соотношения воздух/ацетилен и может быть как отрицательным, так и положительным. Содержание кислот в эталонах и исследуемых растворах должно быть примерно одинаковым. Щелочные металлы в пламени воздух-ацетилен увеличивают поглощение олова, а алюминий и титан завышают результаты. Пламя закись азота-ацетилен дает большую чувствительность и значительно меньшее число помех. При анализе сталей на содержание примеси олова навеску стали массой 1 г растворяли в 20 мл HCl (1:1) и разбавляли водой до 100 мл. Стандартные растворы содержали такие же количества железа, как и пробы. Использовали пламя N₂O-C₂H₂ и безэлектродную лампу на олово. Предел обнаружения составил 0,0018%. Из навески 5 г в объеме 50 мл предел обнаружения составляет 8·10⁻⁴%. Наибольшей чувствительности определения достигают при отделении олова соосаждением с гидроксидом бериллия или после предварительной экстракции в виде роданидного комплекса метилизобутилкетонем.

Описано атомно-абсорбционное определение примесей олова в стали с использованием летучих гидридов. Для получения гидрида олова использовали таблетки боргидрида натрия. Достигнут предел обнаружения 2·10⁻⁴ % Sn.

Электротермический вариант атомно-абсорбционного метода позволяет определять до $10^{-5}\%$ Sn в материалах черной металлургии. Определения проводят с корректором фона. Азотнокислые растворы позволяют определять олово в сталях от $2 \cdot 10^{-3}\%$, а при программе «газ-стоп» – от $4 \cdot 10^{-4}\%$ и более, причем достигается это прямым методом без каких-либо дополнительных операций при химической подготовке растворов.

Примесь олова (0,002-0,04%) в простых углеродистых, нержавеющей и инструментальных (быстрорежущих) сталях можно определять по единому градуировочному графику. Пробу углеродистой или низколегированной стали (0,5 г) растворяют в 40 мл HNO_3 (1:1) при нагревании, охлаждают и разбавляют до 100 мл. Пробу нержавеющей стали 0,5 г растворяют в смеси 10 мл концентрированной HCl и 15 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют водой до 100 мл. Пробу быстрорежущей стали 0,5 г растворяют в смеси 5 мл H_3PO_4 ($\rho = 1,7$ г/мл), 5 мл концентрированной HCl и 15 мл концентрированной HNO_3 при нагревании, охлаждают и разбавляют водой до 100 мл. Аликвотные части (10 мкл) вводят в графитовую печь электротермического атомизатора. Температура атомизации – 2600°C при минимальном расходе инертного газа. Максимально допустимая температура озоления без модификатора – 800°C ; в присутствии модификаторов она может достигать 1500°C . Градуировочные растворы готовят из чистого металлического железа, растворенного в HNO_3 (1:1).

Свинец определяют в материалах черной металлургии атомно-абсорбционным методом как примесь при содержании его от $10^{-5}\%$ и более или как специальную добавку к некоторым маркам сталей в количестве сотых-десятых долей процента. Обычно свинец хорошо определяется в пламени воздух-ацетилен окислительном, обогащенном по воздуху. Для экстракционного определения свинца рекомендуют раствор пирролидиндитиокарбамата аммония в метилизобутилкетоне при $\text{pH} = 0-8$. Электротермический атомизатор позволяет определять $3 \cdot 10^{-4}\%$, а с программой «газ-стоп» – от $6 \cdot 10^{-5}\%$ и более. При правильно подобранном температурно-временном режиме разложения и атомизации определять свинец и другие вредные примеси цветных металлов в сталях можно из смеси соляной и азотной кислот. При этом влияние матрицы сводится к минимуму. Необходимо подобрать такой режим разложения, при котором потери свинца минимальные, железо в основном успевает удалиться, а оставшиеся количества его практически не влияют на полезный сигнал определяемого элемента. Максимально допустимая температура озоления – 600°C без модификаторов. Однако она может быть увеличена до 1400°C в присутствии химических модификаторов. Немаловажное значение имеет и скорость нагрева на стадии озоления, которая зависит от объема аликвоты раствора, вводимого в печь, точнее от количества железа, вводимого в печь. В этом случае меняется скорость выноса железа из графитовой печи в виде хлорида на стадии озоления, что может повлечь за собой потери свинца.

Хром определяют в пламенах ацетилен-воздух и закись азота-ацетилен. Большое влияние на поглощение хрома в пламени воздух-ацетилен оказывает

железо и другие сопутствующие элементы. Устранение помех и мешающих влияний достигается использованием маскирующих реагентов, пламени $N_2O-C_2H_2$, выравниванием степени окисления хрома. Тысячные доли процента хрома определяют в материалах черной металлургии наиболее простым способом – прямым определением из раствора навески анализируемого материала с атомизацией в пламени. Атомное поглощение хрома значительно зависит от ионного состояния этого элемента в растворе. В пламени воздух-ацетилен, обогащенном горючим газом, чувствительность определения хрома в растворах, содержащих Cr(III), выше, чем в растворах, содержащих Cr(VI). В стехиометрических пламенах такого различия не наблюдается. В пламени воздух-ацетилен при расходе ацетилена более 1,7 л/мин поглощение хрома растет в ряду соединений $(NH_4)_2CrO_4 < K_2Cr_2O_7 < CrCl_3 < K_2CrO_4$. При расходе ацетилена менее 1,7 л/мин поглощение хрома для всех этих соединений одинаково. Различия в чувствительности устраняются введением 0,02 М раствора хлорида аммония. Интересно, что такого различия в поведении не наблюдается в случае железа(II) и (III), а для марганца оно выражено гораздо слабее.

Характер мешающего влияния железа, марганца и никеля зависит также от степени окисления хрома. Железо уменьшает поглощение Cr(III), но увеличивает поглощение Cr(VI). Марганец и никель также уменьшают поглощение хрома (III), но незначительно увеличивают поглощение хрома (VI). Однако эти влияния практически совсем устраняются при использовании пламени $N_2O-C_2H_2$. Влияние указанных катионов металлов, а также ряда других металлов можно объяснить конкуренцией их с хромом в образовании стабильных оксидов в пламени.

Для уменьшения влияния железа на поглощение хрома рекомендуется использовать кальций в концентрации 1-5 мг/мл в присутствии 500 мг/мл CH_3COOH . Концентрация кальция должна в 5 раз превышать концентрацию железа. Лантан и иттрий также снижают влияние железа, но значительно слабее. Введение кальция устраняет также депрессирующее влияние фосфорной кислоты на поглощение хрома. Влияние железа устраняется также введением 2% NH_4Cl .

При определении хрома в сталях рекомендовано для устранения влияния железа использовать гидросиламин и о-фенантролин. Для устранения влияния железа и других элементов рекомендовано введение в раствор 0,1 М перхлората аммония и бифторида аммония. Предлагается также для устранения мешающего влияния катионов и анионов при определении малых количеств хрома в пламени воздух-ацетилен вводить в раствор 1% Na_2SO_4 , соблюдая соотношение ацетилен : воздух = 10 : 7,5.

Из многих органических растворителей и их смесей, растворимых в воде, только метиловый спирт увеличивает поглощение хрома по сравнению с 0,5 М HCl. Из неорганических растворителей максимальное поглощение наблюдается в растворах хрома (III) в $HClO_4$, а минимальное – в H_2SO_4 . В пламени $N_2O-C_2H_2$ мешающее влияние сопутствующих элементов на поглощение хрома сказывается гораздо меньше, чем в пламени воздух-ацетилен. Так, при

определении хрома в углеродистых и низколегированных сталях навески стали массой 2 г растворяют в 40 мл HCl (1:1), окисляют азотной кислотой, выпаривают для удаления оксидов азота, охлаждают и разбавляют водой до 100 мл. Из этого раствора определяют хром в пламени N₂O-C₂H₂ при содержании его менее 0,12%. При определении 0,12-1,2% Cr в сталях аликвотную часть раствора 5 мл разбавляют в 10 раз. Калибровочный график строят по стандартным растворам, имитирующим химический состав анализируемых образцов, или методом добавок.

Цинк определяют атомно-абсорбционным методом от 10⁻⁵% и выше. В ряде случаев нижний предел обнаружения цинка, особенно для метода электротермической атомизации, ограничивается величиной холостой пробы. Наиболее часто для определения цинка используют окислительное пламя C₂H₂-воздух. Принято считать, что никаких заметных помех при определении цинка не отмечается. Наблюдается некоторое депрессирующее влияние кремния, но его влияние устраняется добавлением солей кальция или лантана. Добавление минеральных кислот к раствору цинка уменьшает, а добавление органических монокарбоновых алифатических кислот увеличивает поглощение цинка. В присутствии HCl, HNO₃, HClO₄ и H₂SO₄ поглощение цинка уменьшается на 10-30%. Примерно такое же влияние оказывает присутствие в растворе до 50 мкг/мл Al, Mo, Mn, Cu и P (каждого). Наличие в растворе 5 мг/мл La значительно уменьшает, а 2,5 мг/мл Ca почти полностью устраняет влияния этих элементов, за исключением меди. Влияние меди можно стабилизировать, доведя ее концентрацию до 5 мг/мл. При определении 1,5 мкг/мл Zn абсорбция снижается в присутствии 10-кратных количеств Na и Fe, но дальнейшее увеличение концентрации этих элементов почти не влияет на результаты измерений. Вместе с тем следует считаться с мешающим влиянием железа при определении цинка в железосодержащих материалах. Это влияние объясняют поглощением линии железа при длине волны 213,86 нм, что приводит к завышению результатов по цинку.

При определении цинка в присутствии больших количеств железа, хрома и никеля из солянокислых растворов в пламени воздух-ацетилен нижний предел обнаружения составляет 10⁻⁴ %. Навеску стали массой 1 г растворяют в 20 мл HCl (1:1) и раствор разбавляют водой до 100 мл. Градуировочные растворы готовят по чистой соли цинка с добавлением того количества железа, которое содержится в пробе.

Снижение предела обнаружения достигается с предварительным экстракционным отделением и концентрированием цинка, ионообменным отделением, использованием электротермических атомизаторов. Максимально допустимая температура озоления для цинка – 600°C, в присутствии модификаторов она может быть увеличена до 1000°C.

5.4.3. Благородные металлы

Для определения благородных металлов широко используют различные химические и инструментальные методы анализа. При содержании благородных металлов от десятых долей до десятков процентов обычно

используют гравиметрические и титриметрические методы. Для определения низких концентраций благородных металлов используют фотометрические, электрохимические, радиоактивационные и спектральные методы. Атомно-абсорбционная спектроскопия позволяет определять благородные металлы в очень широком диапазоне концентраций от 10^{-6} до десятков процентов. По величине погрешности определения больших концентраций благородных металлов атомно-абсорбционные методы уступают гравиметрическим и титриметрическим. Однако гравиметрические методы малоспецифичны для платиновых металлов, и их применение требует предварительного химического разделения определяемых компонентов. Большинство титриметрических методов хотя и является довольно специфичным для благородных металлов, но они, как правило, критичны к условиям проведения анализа. Применение спектрофотометрических методов связано со сложными схемами выделения определяемых элементов, что делает их трудоемкими и малопродуктивными. Электрохимические методы могут конкурировать с атомно-абсорбционными только в тех случаях, когда не требуется предварительного разделения и концентрирования определяемых элементов. В радиохимических методах неизбежно использование сложного дорогостоящего оборудования, и, кроме того, определение таких элементов, как родий, рутений, осмий, палладий, платина, требует их предварительного выделения и радиохимической очистки. Эмиссионные спектральные методы значительно уступают атомно-абсорбционным по пределам обнаружения благородных металлов и воспроизводимости результатов анализа. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов описано в монографиях, ГОСТах и др. Наиболее подробно информация представлена в монографии Юделевича И.Г., Старцевой Е.А.

Атомно-абсорбционный анализ с успехом применяется для определения в благородных металлах, их сплавах и соединениях 25 примесных элементов, содержание которых в зависимости от объекта анализа варьируется в широком диапазоне концентраций – от $n \cdot 10^{-6}\%$ до нескольких процентов. Самые низкие пределы обнаружения при пламенном методе атомизации получены для Mn, Cd, Cu – на уровне $10^{-7}\%$; для Pt, Al, Se – они на полтора порядка выше. Погрешность определения, как правило, не превышает 0,1. В зависимости от набора определяемых элементов и их содержаний анализ проводится либо прямым методом, либо после предварительного концентрирования примесных элементов.

Последнее снижает пределы обнаружения, устраняет помехи со стороны макрокомпонентов, обеспечивая увеличение воспроизводимости и правильности определения. Концентрировать микроэлементы можно двумя способами: непосредственным или косвенным. Первый способ предусматривает избирательное извлечение отдельных элементов или групповое извлечение близких по свойствам элементов. По второму способу концентрирование проводится за счет отделения макроосновы. В отдельных случаях для повышения коэффициента концентрирования целесообразно

сочетать оба способа. Подавляющее число атомно-абсорбционных методов разработано для анализа золота и серебра.

В золоте прямым методом определяют Cu, Fe, Ag, In, Pb, Ni, Co, Pt, Pd, Rh, Se, Te, Zn, Mn, Sb, Mg, Ca, Ga в диапазоне концентраций $n \cdot 10^{-4}$ -2 %. Для устранения взаимных влияний, снижения матричного эффекта широко используется прием буферирования. Используются буферы CuSO_4 (0,5%), $\text{CuSO}_4 + \text{CdSO}_4$ (по 0,5%), LaCl_3 (0,2%), LiClO_4 (0,06%), Li_2SO_4 (0,5%), $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (1 %), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (1%), $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ (по 1%) и другие. Для уменьшения характеристических концентраций определяемых элементов в анализируемые растворы вводят органические растворители этанол (30%), изобутиловый спирт (50%), метанол (40%) и другие.

Атомно-абсорбционное определение микропримесей, содержащихся в анализируемых пробах на уровне 10^{-5} - 10^{-6} %, проводят после предварительного концентрирования. В анализе золота и его сплавов распространено косвенное концентрирование. Отделение золота наиболее эффективно проводить с помощью экстракции или осаждения его из растворов за счет восстановления до металла. Для экстракционного отделения микроколичеств золота в атомно-абсорбционном анализе применяются методы концентрирования: экстракция его из солянокислых растворов диэтиловым эфиром, хлорексом, смесью метилизобутилкетона и изоамилацетата, органическими сульфидами. Предпочтение следует отдавать органическим сульфидам как высокоселективным экстрагентам с большой емкостью по золоту, позволяющим небольшим объемом экстрагента и минимальным числом операций экстракции достигать высоких коэффициентов концентрирования. Однако органические сульфиды непригодны при анализе золота на содержание палладия, платины, серебра.

Разработаны комбинированные методы концентрирования, сочетающие отделение макроосновы с выделением определяемых элементов различными методами – ионообменной хроматографией, экстракцией. Такие методы применяются при анализе электролитического золота и золотых сплавов.

Серебро прямым методом с пламенной атомизацией проб анализируют на содержание Cd, Cu, Zn, Ni, Fe, Pb, Se, Te с диапазоном определяемых концентраций 10^{-2} - 10^{-4} %. При косвенном концентрировании макрооснову серебра отделяют осаждением в виде AgCl или экстракцией третичным додецилмеркаптаном или органическими сульфидами, а также термической диссоциацией азотнокислого серебра, восстановлением серебра до металла. Пределы обнаружения примесей при этом составляют 10^{-5} - 10^{-7} %.

Для непосредственного концентрирования микроэлементов при анализе серебра нашли применение различные методы – экстракция, осаждение, дистилляция. Экстракцией диоктилсульфоксидом выделяют из азотнокислых растворов Pd, метилизобутилкетаном экстрагируют палладий в виде диэтилдитиокарбамината. Дистилляция из хлорнокислых растворов проводится для селективного выделения осмия и рутения. Сорбцией на активированном угле в виде хелатов с ксиленоловым оранжевым концентрируют Co, Cu, Fe, In, Pb, Bi. Соосаждением с гидроксидами марганца, цинка, железа или лантана

выделяют Cu, Pb, Fe, Zn, Au, Mg, Bi, Cr, Te, Mn, Ni, Sb. При анализе чистого серебра предложено проводить комбинированное концентрирование – сброс макроосновы экстракцией третичным додецилмеркаптаном и экстракционное выделение Zn, Bi, Te, Sb дибутилтиофосфорной кислотой.

Природную платину анализируют атомно-абсорбционным методом на содержание Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Au. Рутений и осмий определяют после дистилляции, остальные примеси – прямым методом на фоне буфера $\text{CuSO}_4 + \text{CdSO}_4$.

Государственный стандарт Украины ДСТУ 2897-94 «Лом и отходы драгоценных металлов и сплавов» устанавливает ряд методик пламенного атомно-абсорбционного определения благородных металлов. Отходы сплавов на основе железа (пыли, шлаки, шламы) растворяют в смеси концентрированных соляной и азотной кислот и определяют серебро (0,005-0,10%), золото (0,01-0,2%), палладий (0,01-0,2%), платину (0,1-0,8%). В отходах рутений-алюминиевых и рутений-железных катализаторов определяют от 4 до 40% рутения после сплавления пробы со смесью пероксида натрия и гидроксида натрия и выщелачивания соляной кислотой. Влияние алюминия и железа устраняют добавлением раствора нитрата лантана. В медно-никелевых шлаках определяют от 0,01 до 0,1% родия. Пробу растворяют в смеси азотной и фтористоводородной кислот, раствор упаривают, сухой остаток сплавляют с пероксидом натрия, плав выщелачивают водой, подкисляют соляной кислотой. В отработанных алюмопалладиевых катализаторах определяют от 0,1 до 0,5% палладия после растворения проб в смеси соляной и азотной кислот (3:1). В табл. 5.15 представлены условия атомно-абсорбционного определения, пробоподготовки, метрологические характеристики отдельных методик определения благородных металлов в их сплавах, концентратах, ломе и отходах.

Таблица 5.15 – Определение благородных металлов в их сплавах, концентратах, ломе, отходах

Определяемый элемент	Объект анализа	Условие определения, пробоподготовка	Предел обнаружения, интервал определяемых концентраций	Относительное стандартное отклонение
Au 242,8 нм	ювелирные сплавы	Растворение в $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1) Прямое определение из раствора (пламя ацетилен-воздух)	0,1 %	0,002

	амальгама	Отделение Hg растворением в HNO ₃ . Растворение Au в HNO ₃ + HClO ₄ или HCl + HNO ₃ . Прямое определение из раствора (пламя пропан-воздух)	1·10 ⁻⁶ г	≤ 0,25
	серебряные корольки	Отделение Ag растворением в HNO ₃ . Растворение Au в HCl + HNO ₃ (3:1). Определение из раствора HCl (пламя пропан-воздух)	5·10 ⁻⁴ – 1·10 ⁻⁶ %	0,055 – 0,15
		Определение на фоне буфера LaCl ₃ (1%) (пламя ацетилен-воздух)	1,0 мкг/см ³	≤ 0,10
		Определение из раствора KCN (2%) (пламя ацетилен-воздух)	5·10 ⁻⁶ %	0,02
	серебро	Отделение Ag в виде AgCl. Определение Au на фоне буфера CuSO ₄ + CdSO ₄ (по 0,5%) (пламя ацетилен-воздух)	1·10 ⁻⁴ %	≤ 0,10
	платиновые, иридиевые концентраты	Введение в анализируемый раствор метанола (40% об.) для снижения предела обнаружения (пламя пропан-бутан-воздух)	0,1 мкг/см ³	0,006 – 0,06
	отходы черной металлургии (пыли, шлаки, шламы)	Растворение в HCl + HNO ₃ (3:1). Прямое определение.	0,01 - 0,2 %	0,15 - 0,4
Ag 328,1 нм или 338,3 нм	концентраты золота и меди	Растворение в KNO ₃ + HClO ₄ . Прямое определение из раствора	1·10 ⁻² %	≤ 0,1
	платиновые, иридиевые концентраты	Введение в анализируемый раствор метанола (40% об.) для снижения предела обнаружения	0,02 мкг/см ³	0,06

	осмистый иридий, сперрилит, платина природная	Хлорирование пробы в присутствии NaCl, растворение остатка в HCl + HNO ₃ (3:1). Определение на фоне буфера CuSO ₄ + CdSO ₄ .	0,003 мкг/см ³	0,1
	рений чистый	Растворение в H ₂ O ₂ или HNO ₃ . Определение в электротермическом атомизаторе.	9·10 ⁻⁷ %	0,16
	серебро чистое	Осаждение AgCl с помощью NaCl, взятого в количестве, недостаточном для полного осаждения AgCl. Прямое определение оставшегося в растворе серебра.	0,50 мкг/см ³	0,02
	отходы черной металлургии (пыли, шлаки, шламы)	Растворение в смеси кислот HCl + HNO ₃ (3:1)	0,005 – 0,2 %	0,1 – 0,3
Pd 247,6 нм 244,8 нм 340,5 нм	золотые корольки	Растворение в HCl + HNO ₃ (3:1). Определение на фоне буфера CuSO ₄ + CdSO ₄ .	0,8 мкг/см ³	0,05
	серебряные корольки	Растворение в HNO ₃ . Косвенное концентрирование отделением макроосновы в виде AgCl, определение из 2 М HCl.	5·10 ⁻⁴ %	0,02
	растворы, содержащие коллоидные частицы Pd	Прямое определение из растворов по стандартным растворам Pd ²⁺ .	0,5 мкг/см ³	0,03
	отработанный алюмопалладиевый катализатор	Растворение в HCl + HNO ₃ (3:1). Определение из 1М растворов HCl.	0,1 – 0,5 %	0,07

	отходы черной металлургии (пыли, шлаки, шламы)	Растворение в смеси кислот HCl + HNO ₃ (3:1)	0,01 – 0,2%	0,15 – 0,4
Pt 265,9 нм 306,5 нм	сплавы серебра, серебро природное, серебряные корольки	Растворение в HNO ₃ . Отделение макроосновы в виде AgCl. Определение на фоне буфера CuSO ₄ + CdSO ₄ (по 0,5 %) или LaCl ₃ (1 %)	1,5·10 ⁻² %	0,04
	золото природное, золото чистое	Растворение в HCl + HNO ₃ (3:1). Определение из растворов на фоне буфера CuSO ₄ + CdSO ₄ (по 0,5 %) или LaCl ₃	1·10 ⁻⁴ – 1·10 ⁻⁵ %	≤ 0,10
	растворы с высоким содержанием солей	Определение из раствора 4 % смеси HCl + HNO ₃ (3:1) на фоне буфера UO ₂ (NO ₃) ₂ (1 %)	1·10 ⁻⁵ %	0,006
		или из раствора 20 % HClO ₄ на фоне буфера VOCl ₂ (1 %)	1·10 ⁻⁵ %	0,014
	отходы черной металлургии (пыли, шлаки, шламы)	Растворение в HCl + HNO ₃ (3:1). Определение на фоне буфера La(NO ₃) ₃ .	0.1 - 0.8%	0.05 – 0.04

Rh 343,5 нм	платиновые концентраты	1. Спекание пробы с BaO ₂ , растворение спека в HCl. Концентрирование осаждением тиомочевинной. 2. Растворение в HCl + HNO ₃ (3:1) в присутствии NaHSO ₄ . Определение на фоне буфера ZnSO ₄ (2,6 %). 3. Введение в анализируемый раствор метанола (40 %) и MgSO ₄ (0,1 %) для снижения предела обнаружения. 4. Определение на фоне буфера Na ₂ SO ₄ + CuSO ₄ (по 1 %).	0,10 мкг/см ³ 0,01 % 0,10 мкг/см ³ 0,12 мкг/см ³	0,07 0,1 0,07 0,07
	серебро, золото, золотосеребряные сплавы	1. Растворение в HNO ₃ . Прямое определение из растворов на фоне буферов: 1) CdSO ₄ (0,5 %) 2) CuSO ₄ (0,5 %) 3) CuSO ₄ + CdSO ₄ (по 0,5 %) 4) LaCl ₃ 2. Косвенное концентрирование отделением макроосновы экстракцией дибутилсульфидом, диоктилсульфидом.	1·10 ⁻⁵ – 5·10 ⁻⁶ % 1·10 ⁻⁵ – 1·10 ⁻⁶ %	<0,10 < 0,10
	медно-никелевые шламы	Растворение пробы в смеси азотной и фтористоводородной кислот, сплавление с пероксидом натрия, выщелачивание соляной кислотой. Определение на фоне буфера La(NO ₃) ₃ .	0.01 – 0.1%	0.12 – 0.6
	Ir 208,9 нм или 264 нм	концентраты благородных металлов	1. Спекание пробы с BaO ₂ , растворение спека в HCl. Отделение Pt и Pd восстановлением оксидом углерода. Определение из растворов HCl методом	10 ⁻⁸ – 10 ⁻³ %

		<p>добавок.</p> <p>2. Растворение в HF, сплавление остатка с Na₂O₂. Растворение спека в HCl и HNO₃. Определение из растворов HCl на фоне CuCl₂ (0,5 %) + NaCl (0,1%).</p> <p>3. Введение в анализируемый раствор метанола (40 %) и LiNO₃ (0,1 %)</p>		
Ru 349.9 нм	Рутений-алюминиевые, рутений-железные катализаторы	Сплавление пробы со смесью пероксида натрия и гидроксида натрия, выщелачивание соляной кислотой. Определение на фоне буфера La(NO ₃) ₃	4 – 40%	0,08 – 0,2

5.5. Природные и сточные воды

Атомно-абсорбционная спектроскопия является наиболее распространенным методом определения металлов в водах – питьевой, технического назначения, стоках и т.д. Методики атомно-абсорбционного определения элементов в водах различного типа приведены в монографиях, Государственных и международных стандартах:

1. СЭВ. Унифицированные методы исследования качества вод, ч.1, М., 1983.
2. СЭВ. Унифицированные методы исследования качества вод, ч.1, М., 1987.
3. Методические указания по химическому анализу распресненных вод морских устьев областей рек и эпиконтинентальных морей.- М.: МО Гидрометеоздата, 1984.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д.Семенова.- Л.: Гидрометеоздат, 1977.
5. ГОСТ Р 51309-99. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии.- М.: Госстандарт России.
6. РД 52.24.81 – 89. Методические указания по определению содержания цинка, меди, марганца, железа в природных водах атомно-абсорбционным методом с атомизацией пробы в пламени. – М.: Госкомиздат СССР, 1989.
7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.- М.: Химия, 1984.

8. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. – М.: Протектор, 2002.

9. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. – М.: Химия, 1987.

Приведенные в этих руководствах методики по атомно-абсорбционному определению металлов в водах различного типа обобщены и приведены в табл. 5.16.

Таблица 5.16 – Атомно-абсорбционное определение металлов в природных и сточных водах

Металл	Наименование методики	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³	Тип вод	Шифр методики или литературный источник
Калий	Определение калия методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии: прямое определение распылением в пламя	0,1-2	разные типы	[1], ИСО 9964-2
	Метод пламенно-фотометрического определения калия	> 0,1	все типы	[2], ИСО 9961-3 РД 52.24.56-98
	Пламенно-фотометрический метод	1,0-20,0	морские	[3]
Кальций	Определение кальция методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии: прямое определение распылением в пламя	0,2-7	разные типы	[1], ИСО 7980
Магний	Определение магния методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии: прямое определение распылением в пламя	0,02-0,5	разные типы	[1], ИСО 7980
Натрий	Определение натрия методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии: прямое определение распылением в пламя	0,003-1	разные типы	[1], ИСО 9964-1
Алюминий	Определение алюминия методом атомно-абсорбционной спектрометрии: прямое определение распылением в пламя	5-50	разные типы	[1], ИСО 12020

	Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии	0,01-0,1	питьевая вода	ГОСТ Р 51309–99
Барий	Определение бария методом атомно-абсорбционной спектроскопии: прямое определение распылением в пламя	1-20	разные типы	[1]
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,01-0,2	питьевая вода	ГОСТ Р 51309–99
Бериллий	Определение бериллия методом атомно-абсорбционной спектроскопии: прямое определение распылением в пламя	0,05-2,0	разные типы	[1]
	Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,0001-0,002	питьевая вода	ГОСТ Р 51309–99
Ванадий	Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии	0,0001-0,002	питьевая вода	[1], ГОСТ Р 51309–99
Тяжелые металлы	Методические указания по атомно-абсорбционному электротермическому определению тяжелых металлов – кадмия	0,00012-0,002	природные и очищенные сточные воды	РД 52.24.28.–86
	свинца	0,002-0,032		
	цинка	0,0025-0,02		
	серебра	0,0005-0,004		
	меди	0,001-0,03		
	марганца	0,0005-0,0125		
	хрома	0,001-0,03		
	кобальта	0,0025-0,04		
	никеля	0,005-0,065		
	бериллия	0,0002-0,004		

	Непламенный атомно-абсорбционный метод определения лабильных и растворенных форм кадмия	>0,0001	морские	РД 52.10.243 . 92
	меди	>0,0001		
	свинца	>0,0004		
	кобальта	>0,0001		
	никеля	>0,0001		
	Непламенный атомно-абсорбционный метод определения общего содержания растворенных форм железа	0,004-0,020	морские	РД 52.10.243 . 92
	марганца	0,0004-0,0095		
	хрома	0,0016-0,0080		
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии кадмия	0,0001-0,001	питьевая вода	ГОСТ Р 51309-99
	свинца	0,001-0,05		
	цинка	0,001-0,05		
	серебра	0,0005-0,01		
	меди	0,001-0,05		
	марганца	0,001-0,05		
	хрома	0,001-0,05		
	кобальта	0,001-0,05		
	никеля	0,001-0,05		
	бериллия	0,0001-0,002		
	железа	0,04-0,25		
Железо	Определение железа методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация	0,3-5 0,005-0,1	разные типы	[1], РД 52.24.36-87
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,04-0,25	питьевая вода	ГОСТ 15309-99

Кадмий	<p>Определение кадмия методом атомно-абсорбционной спектрометрии:</p> <ul style="list-style-type: none"> • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация 	<p>0,05-2</p> <p>0,0005-0,01</p>	разные типы	[1], ИСО 5961
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектрометрии	0,0001-0,01	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
	Определение кадмия методом атомно-абсорбционной спектрометрии: <ul style="list-style-type: none"> • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация 	<p>0,5-5</p> <p>0,05-0,1</p>	разные типы	[1], ИСО 8288
Кобальт	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектрометрии	0,001-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
	Метод пламенно-фотометрического определения лития	>0,1	все типы	[2]
Марганец	Методические указания по определению содержания цинка, меди, марганца, железа в природных водах атомно-абсорбционным методом с атомизацией пробы в пламени	0,0025-0,05	природные	РД52.24.81-89
	Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектрометрии: <ul style="list-style-type: none"> • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация 	<p>0,1-3</p> <p>0,01-0,03</p>	разные типы	[1]
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектрометрии	0,001-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Медь	Методика определения меди атомно-абсорбционным методом	0,1-0,7	природн. и сточн. воды	РД 118.02.4-89
	Методика определения меди атомно-абсорбционным методом в поверхностных и сточных водах	0,1-5,0	поверхн. и сточн. воды	КНД 211.1.4.0 32-95

	Методические указания по определению содержания цинка, меди, марганца, железа в природных водах атомно-абсорбционным методом с атомизацией пробы в пламени	0,001-0,05	природные	РД 52.24.81-89
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,001-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Мышьяк	Определение мышьяка методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация	0,002-0,02 0,005-0,01	разные типы	[1]
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,005-0,3	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Молибден	Определение молибдена методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация	1-40 0,003-0,06	разные типы	[1]
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,001-0,2	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Никель	Определение никеля методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация	0,3-5 0,005-0,1	все типы	[1], ИСО 8288
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,001-0,05	вода питьевая	ГОСТ Р 15309-99
Олово	Определение олова методом атомно-абсорбционной спектроскопии: • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация	10-300 0,02-0,3	все типы	[1]

	Метод непламенной атомной абсорбции	0,000016-0,00012	морские	РД 52.10.243-92
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,005-0,02	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Свинец	Определение свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии: <ul style="list-style-type: none"> • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация 	1-20 0,005-0,1	все типы	[1], ИСО 8288
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,001-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Селен	Определение селена методом атомно-абсорбционной спектроскопии: <ul style="list-style-type: none"> • определение по гидридному методу • электротермическая атомизация в графитовом атомизаторе 	0,002-0,02 0,005-0,1	все типы	[1], ИСО 9965
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,002-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Серебро	Определение серебра методом атомно-абсорбционной спектроскопии: <ul style="list-style-type: none"> • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация 	0,1-4 0,001-0,025	все типы	[1]
	Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектроскопии	0,0005-0,01	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Сурьма	Атомно-абсорбционное определение кобальта, свинца, кадмия, сурьмы, серебра.	>0,0001	окрашенные и неокрашенные природные воды	[4]

	Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией	0,005-0,02	вода питьевая	ГОСТ Р 15309-99
Титан	Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией	0,1-0,5	вода питьевая	ГОСТ Р 15309-99
Хром	Определение хрома методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии: <ul style="list-style-type: none"> • прямое определение распылением в пламя • электротермическая атомизация 	0,5-10 0,005-0,1	все типы	[1], ИСО 9174
	Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией	0,001-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Цинк	Методические указания по определению содержания цинка, меди, марганца, железа в природных водах атомно-абсорбционным методом с атомизацией пробы в пламени	0,0025-0,05	природные	РД 52.24.81-89
	Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией	0,001-0,05	питьевая вода	ГОСТ Р 15309-99
Ртуть	Беспламенное атомно-абсорбционное определение		разные типы	[1], ИСО 5666, РД 52.24.30-86;

Способ подготовки проб воды в атомно-абсорбционном методе анализа зависит от целей определения и особенно от типа вод. Наиболее сложная пробоподготовка проводится для сточных вод. Сточные воды – это воды, бывшие в производственно-бытовом или сельскохозяйственном употреблении, а также прошедшие через какую-либо загрязненную территорию-промышленные, сельскохозяйственные, коммунально-бытовые, ливневые и т.п. стоки. В зависимости от происхождения, вида и состава сточные воды подразделяются на три категории:

1. Бытовые сточные воды – воды от кухонь, туалетных комнат, душевых, бань, прачечных, столовых, больниц и т.п. В бытовых сточных водах органические вещества составляют не менее 60% сухого остатка, минеральные – до 40%.

2. Производственные сточные воды – воды, использованные в разнообразных технологических процессах, а также откачиваемые на поверхность земли при добыче полезных ископаемых. Основными источниками производственных сточных вод являются предприятия легкой промышленности – текстильные, меховые, кожевенные; микробиологические, нефтеперерабатывающие, шахты и др. Производственные сточные воды содержат кислоты, щелочи, соли и др. вещества.

3. Атмосферные сточные воды – дождевые и талые воды, которые отводятся вместе с водами, образовавшимися при поливе улиц, водой из фонтанов и дренажей.

Сточные воды представляют собой сложные гетерогенные смеси, которые содержат вещества органического и минерального происхождения, находящиеся в нерастворенном, коллоидном и растворенном состояниях. Сточные воды представляют значительную угрозу здоровью человека и обитателей водной среды. Сточные воды удаляют с территории населенных мест и промышленных предприятий системами канализаций. Для их обеззараживания и очистки применяют различные методы: механические (отстой, улавливание примесей и др.), химические (нейтрализацию, коагуляцию, экстрагирование, дезинфекцию и др.), биологические (биофильтры, аэротенки и др.).

Точный состав их даже в качественном отношении не всегда можно заранее предвидеть. Последнее особенно справедливо в отношении сточных вод, прошедших через химическую или биологическую очистку. Даже при простом смешении стоков от разных цехов предприятия происходят химические реакции между компонентами этих стоков, приводящие к образованию новых веществ. При хлорировании стоков появляются продукты окисления неорганических и органических веществ и их хлорпроизводные. Биологической очистке подвергают промышленные сточные воды, смешанные с хозяйственно-бытовыми водами, и тогда в очищенных водах можно нередко обнаружить самые неожиданные органические соединения. Поэтому при появлении нового вида сточных вод, возникающих не только при создании новых производств, но и при внедрении нового технологического процесса и даже при любом существенном изменении в технологическом процессе, требуется предварительное исследование. В ход определения того или иного компонента, казалось бы, хорошо разработанный и постоянно применяющийся, приходится вносить изменения, а иногда совершенно менять метод химического анализа. Подготовку и атомно-абсорбционный анализ сточных и природных вод проводят по стандартным и унифицированным методикам.

Отбор проб проводят по стандартам, например, ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. – М., 1986.

Каждый общепринятый стандартный метод определения того или иного элемента обязательно должен быть проверен на той сточной воде, которую приходится анализировать на данном предприятии. Для этого прибегают к методу стандартных добавок, можно также использовать искусственные смеси, имитирующие состав анализируемой воды. Все металлы, присутствующие в воде, за редким исключением, образуют комплексы с органическими соединениями и анионами. Присутствие больших количеств органических веществ, а также таких анионов, как цианид-, фосфат-, силикат-ион, может вызвать затруднения при определении не только тяжелых металлов, но и щелочных и щелочноземельных. Поэтому при определении металлов пробу предварительно обрабатывают. Органические вещества удаляют сухим или мокрым сжиганием; для удаления цианид-ионов рекомендуется обрабатывать пробу гипохлоритом в щелочной среде. В некоторых случаях мешающие влияния можно устранить введением подходящих спектроскопических буферов. Химические влияния мешающих компонентов состоят в том, что в пламени образуются термостойкие соединения, молекулы которых не поглощают излучение. Происходит так называемое «гашение», и результаты получаются заниженными. Это наблюдается, например, при определении магния, если присутствуют фосфаты, а также при определении марганца в присутствии кремнекислоты. В первом случае затруднение преодолевается введением соли лантана, во втором случае – добавлением соли кальция.

В природных и сточных водах элементы находятся в растворенном состоянии и в составе взвеси. Для экологических и геохимических исследований важно знать не только общее содержание элементов, но и концентрации растворенных и взвешенных форм. Для отделения взвеси обычно применяют мембранную ультрафильтрацию вод, используя фильтры с диаметром пор 0,45-1,5 мкм. Затем отдельно анализируют фильтрат и взвесь на фильтре. Несмотря на некоторую условность разделения, этот метод применяется во всем мире.

Подготовка проб воды для атомно-абсорбционного анализа довольно проста и зависит от формы нахождения определяемых металлов, содержащихся в воде:

1. При определении растворенных металлов, т.е. металлов проходящих через мембранный фильтр 0,45 мкм, процедура пробоподготовки сводится к фильтрованию воды (при этом первую порцию фильтрата примерно 50 мл выливают) и к подкислению фильтрата дважды перегнанной концентрированной кислотой (3-5 мл HNO_3 на 1 л пробы) до pH 2–3; в щелочных или содержащих буфер пробах может потребоваться дополнительное количество кислоты.

2. Для определения взвешенных металлов, т.е. металлов, задерживаемых фильтром 0,45 мкм, процедура пробоподготовки сводится к фильтрованию перемешанной пробы определенного объема и ее вскрытию. Для этого фильтр с осадком переносят в химический стакан вместимостью 250 мл, вносят 3 мл дважды перегнанной концентрированной азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и слегка нагревают. После растворения осадка на

фильтре увеличивают температуру и выпаривают кислоту почти полностью. После охлаждения стакана операцию повторяют один или несколько раз до полного дигерирования остатка (он становится светлым). К сухому остатку добавляют 2 мл дважды перегнанной хлороводородной кислоты (1:1) и осторожно нагревают до растворения. Пробу фильтруют через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, ополаскивают химический стакан и часовое стекло небольшим количеством дистиллированной воды, пропускают промывные воды через фильтр и объединяют их с пробой. Полученную таким образом пробу разбавляют дистиллированной водой до определенного объема.

3. Общее содержание металлов, содержащихся в растворенном и взвешенном виде, определяют как сумму тех и других или определяют в неотфильтрованной пробе после сильного дигерирования, как описано в случае 2.

4. Для определения экстрагируемых кислотой металлов аликвотную часть перемешанной пробы подкисляют 5 мл дважды перегнанной HCl на 100 мл пробы, нагревают раствор 15 минут на водяной бане или плитке, охлаждают и фильтруют (0,45 мкм). Объем полученного фильтрата доводят до первоначального объема дистиллированной водой.

Схема подготовки проб воды при определении различных форм металлов представлена на рис. 5.2.

Для отдельных элементов схема пробоподготовки может отличаться от общепринятой. Это связано с особенностями химических свойств этих элементов – летучестью, легкостью восстановления и т.д. Схема пробоподготовки воды при определении ртути, например, представлена в разделе 1.

Если нет возможности анализировать пробы воды сразу же после отбора, их консервируют. В табл. 5.17 представлены способы консервирования проб воды при атомно-абсорбционном определении элементов.

Содержание металлов в водах регламентируется предельно допустимыми концентрациями.

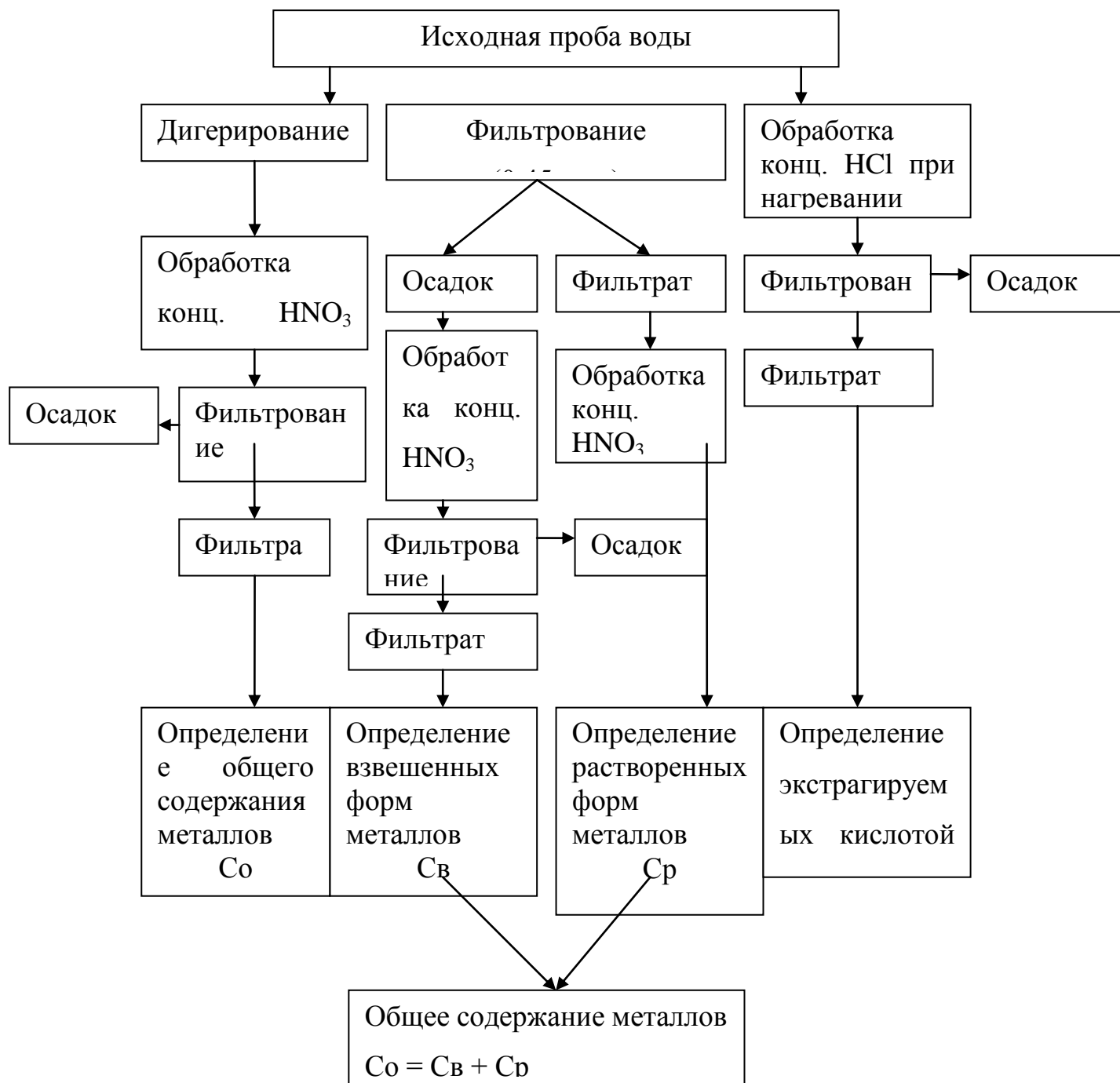


Рисунок 5.2 – Схема подготовки проб воды при определении различных форм металлов

Таблица 5.17 – Способы консервирования и сроки анализа проб воды

Компонент	Условия консервирования	Сроки хранения	Особенности отбора и хранения	Сосуд для хранения
Алюминий	не консервировать	не более 2 часов	Отбор в сосуды, промытые кислотой	С, П
	5 мл HCl на 1 л пробы (при необходимости)	1 месяц	То же	С, П
	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH < 2)	1 месяц	–	–
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	1-2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или эмалированным ведром	П
	5 мл HNO ₃ на 1 л пробы до pH = 3 в отсутствие ионов CN ⁻	–	Хранение на холоде (до 4 °С) или консервирование в пункте отбора проб. Фильтровать через мембранный фильтр 0,1 мкм.	С
Барий	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	П или БС
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	То же	–	–
Бериллий	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (pH = 2)	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	То же	–	–
Бор	Не консервировать	–	Отбор в сосуды, из которых бор не выщелачивается	П, С
Ванадий	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	1-2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или эмалированным ведром	П
Висмут	То же	То же	То же	П
Вольфрам	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	То же	–	–
Железо общее	25 мл HNO ₃ на 1 л пробы		Возможна адсорбция железа стенками сосуда.	П или БС
	Не консервировать	Не более 4 часов	–	–
	2–4 мл хлороформа на 1 л пробы	1 сутки	–	–
	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1–2 сутки	–	–
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	1–2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
	Не консервировать	–	Пробы не фильтровать. Перед анализом пробу энергично взболтать и добавить 2 мл конц. HCl на 100 мл воды.	–

Кадмий	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы	–	Внимание! Возможна адсорбция кадмия стенками сосуда	–
	То же	–	То же	С, П, БС
	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	3 суток	То же	
	20 мл очищенной 6 М HCl на 1 л пробы	–	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	П
Калий	Не консервировать	–	–	П
	Не консервировать	–	Фильтровать через мембранный фильтр	П
	Не консервировать	–	–	П, С
	Не консервировать	–	–	П, С
Кальций	Не консервировать	–	–	С, П
	Не консервировать	2 суток	–	–
	Не консервировать	–	Если в профильтрованный фильтр 0,45 мкм в пробе в период хранения выпал осадок, содержащий CaCO ₃ , последний растворить в HCl	–
Кобальт	20 мл очищенной 6М HCl на 1 л пробы	–	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	П, БС
	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы до pH = 2	То же	–	–
Кремний (силикаты)	1 мл H ₂ SO ₄ (1:3) на 1 л пробы при высокой концентрации SiO ₂	–	–	П
Кремний растворенный	Не консервировать	Не хранить	Мутные пробы фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм	–
	1 мл H ₂ SO ₄ (1:3) на 1 л пробы или охладить до 0–3 °С	1–3 суток	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	П
	1 мл H ₂ SO ₄ на 1 л морской воды	1–2 суток	–	–
	Не консервировать	Не хранить	–	–
Магний	Не консервировать	–	–	БС, П, С
	Не консервировать	2 суток	–	–
	Не консервировать	Длительное хранение	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	–
Марганец	–	Не хранить	Отбор в стеклянную или полиэтиленовую посуду	–
	5 мл HNO ₃ на 1 л пробы	–	Внимание! Возможно осаждение гидроксида марганца, его последующее окисление и адсорбция стенками сосуда	С, П, БС
	–	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	То же	–	–

	12 мл хлороформа и 5 мл HNO_3 на 1 л морской воды	1–2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
	5 мл конц. HNO_3 на 1 л пробы		Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	П
Литий	Подкисляют до $\text{pH} < 2$	1 месяц	Подкисление позволяет определить литий из той же пробы, что и другие металлы	П
Мышьяк	Подкисляют до $\text{pH} < 2$	1 месяц	Соляную кислоту добавляют, если при анализе используют гидридную технологию	П или С
Натрий	–	1 месяц		П
Олово			Не применяют HNO_3 . Если имеются оловоорганические соединения, пробу консервируют уксусной кислотой для анализа общего олова. Пробу охлаждают	П или БС
Ртуть общая	Подкисляют до $\text{pH} < 2$ азотной кислотой и добавляют дихромат калия до концентрации в пробе 0,05 %	1 месяц	Сосуд должен быть проверен на отсутствие загрязнений	БС
Свинец	Подкисляют HCl или HNO_3 до $\text{pH} < 2$	1 месяц	Не применяют серную кислоту	П или БС
Медь	5 мл HNO_3 на 1 л пробы	–	Возможна адсорбция меди стенками сосуда	С, П
	5–10 мл HCl (1:1) на 1 л пробы		Возможна адсорбция меди стенками сосуда	С, П
	3 мл конц. HNO_3 на 1 л пробы (до $\text{pH} = 2$)	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до $\text{pH} = 2$)	1 месяц	–	–
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO_3 на 1 л морской воды	1–2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
	20 мл очищенной HCl (1:1) на 1 л пробы	–	Пробы отбирать в отдельную посуду, фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	–
	2 мл ледяной CH_3COOH на 1 л пробы	–	–	–
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO_3 на 1 л морской воды	1–2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
	20 мл очищенной HCl (1:1) на 1 л пробы	–	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	П
	3 мл конц. HNO_3 на 1 л пробы (до $\text{pH} = 2$)	1 месяц	–	–
5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до $\text{pH} = 2$)	1 месяц	–	–	
Селен	5 мл конц. HNO_3 и 0,5 г персульфата аммония на 1 л пробы.	1 месяц	–	–

Серебро	5 мл HNO ₃ на 1 л пробы	–	Не применяют соляную кислоту. Возможна адсорбция стенами бутылки	С, П
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	–	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
Стронций	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	–	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
Титан	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	5 мл HCl (1:1) на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–
	12 мл хлороформа и 5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	1–2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
Тяжелые металлы	5 мл HNO ₃ на 1 л морской воды	1–2 месяца	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	П
	Не консервировать	Не хранить	Отбор пластмассовым батометром или полиэтиленовым ведром	–
	5 мл HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 3) в отсутствие ионов CN [–]	–	Хранение на холоде (до 4 °С). Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	С
Хром	5 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы	–	–	С, П
	1 мл конц. H ₂ SO ₄ на 1 л пробы	–	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм.	П
	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1–2 суток	–	–
Цинк	1 мл конц. H ₂ SO ₄ на 1 л пробы в отсутствие CN [–]	–	–	С, П
	3 мл конц. HNO ₃ на 1 л пробы (до pH = 2)	1 месяц	–	–

С – сосуды из стекла; П – сосуды из пластика (полиэтилен, тефлон, поливинилхлорид); БС – сосуды из боросиликатного стекла; – в любые химические сосуды.

При малом содержании элементов в водах и невозможности их прямого определения применяют следующие методы концентрирования: выпаривание, экстракцию, сорбцию, ионный обмен, соосаждение, вымораживание и другие методы.

Выпаривание воды из пробы – широко распространенный метод подготовки к анализу проб воды с низким содержанием взвешенных частиц. Так легко можно увеличить концентрации растворенных веществ в 10-1000 раз. Метод, однако, не лишен весьма существенных недостатков: 1) это сравнительно медленный метод концентрирования; 2) выпариванием концентрируются не только определяемые микрокомпоненты, но и

макрокомпоненты, которые при высоких концентрациях обычно мешают определению. При значительном концентрировании выпариванием вязкость раствора увеличивается, нередко происходит выпадение осадков, дальнейшее отделение которых фильтрованием может привести к потере определяемых компонентов пробы. Поэтому, если после выпаривания содержание минеральных веществ превышает 5000 мг/л, необходимо выбрать другой метод концентрирования, чтобы свести до минимума неатомную абсорбцию; 3) возможны потери или полное удаление определяемого вещества вследствие улетучивания (если это вещество летуче при температуре кипения, например, $AsCl_3$) или адсорбции стенками сосуда; 4) возможно загрязнение пробы веществами, извлекаемыми из материала посуды, и попадаемыми с пылью. С целью избежания перечисленных недостатков необходимо использовать следующие приемы.

Чтобы при выпаривании в сосуды не попала пыль, применяют покровные стекла. Рекомендуется использовать посуду из тефлона. Для удаления пара, над сосудом для испарения пропускают поток сухого чистого воздуха. Крышку над сосудом можно изготовить из большого пластмассового стакана с отверстием в стенке для подвода воздуха.

Для предотвращения потерь легколетучих элементов выпаривание проб воды проводят при возможной наименьшей температуре, которая позволяет проводить концентрирование не слишком долго. Во избежание потерь из-за разбрызгивания нельзя допускать кипения раствора. Для предотвращения гидролиза пробу перед выпариванием подкисляют концентрированными HCl или HNO_3 (1-2% от объема раствора).

Несмотря на отмеченные недостатки метод выпаривания успешно применяется для концентрирования Cr , Li , Co , Cu , Mn , Pb , Fe , Ba и других элементов в питьевой, речной и других водах.

Метод выпаривания удачно сочетается с сорбционным и экстракционным концентрированием. Для концентрирования элементов – примесей в водах часто используют экстракционные методы. Экстракцию применяют также, когда пробы имеют комплексную или неизвестную природу или содержат высокие концентрации растворенных или минеральных веществ.

К применяемым экстрагентам в атомно-абсорбционном анализе предъявляют ряд требований. Прежде всего, это требования, которые предъявляют к экстрагентам в любом методе анализа:

1. Экстрагенты должны обладать хорошей способностью извлекать определяемое вещество или группу веществ. По международным стандартам степень извлечения элементов должна быть не ниже 95 %.

2. Экстрагент должен отличаться малой растворимостью в воде, и вода, с другой стороны, должна мало растворяться в экстрагенте. Если это требование соблюсти невозможно, рекомендуется пользоваться водой и растворителем, предварительно насыщенными друг другом. Хотя выполнение данного требования не всегда является обязательным. Разработаны методики экстракционно-атомно-абсорбционного определения ряда элементов в водах с применением водорастворимых спиртов (этилового, изопропилового), кетонов

(ацетона). Для разделения фаз применяют высаливатели – сульфаты аммония, натрия, хлорид натрия и другие электролиты.

3. Желательно, чтобы применяемый экстрагент имел достаточно высокую температуру кипения, не ниже 50°C.

4. Плотность экстрагента должна как можно больше отличаться от плотности анализируемого раствора.

5. Экстрагент не должен взаимодействовать с другими компонентами анализируемого раствора.

6. Экстрагент должен быть чистым, легко регенерироваться в лабораторных условиях, быть по возможности малоопасным.

Метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии налагает дополнительные ограничения на органические растворители:

1. Сильнолетучие растворители оказываются неподходящими по той причине, что их улетучивание с образованием большого количества пара происходит раньше, чем распыляемая жидкость достигает пламени. Расширение пара в распылительной камере приводит к увеличению скорости прохождения газа через щель горелки, и пламя часто гаснет, оторвавшись от горелки.

2. Неподходящими оказываются и хлорированные углеводороды, особенно CCl_4 и $CHCl_3$. Некоторые из них сгорают во внешних зонах пламени не полностью, в результате чего образуются ядовитые газы, такие как фосген.

3. Ненасыщенные углеводороды и ароматические соединения также оказываются неподходящими. Они сгорают в пламени лишь частично и горят с образованием коптящего пламени, которое является сильно восстановительным. Условия восстановления не благоприятны для определения многих элементов и к тому же сажающее пламя вызывает большие потери.

Предпочтительными растворителями являются алифатические соединения, спирты или кетоны со средней молекулярной массой. Успешно используют метилизобутилкетон, этилацетат, этилпропионат, н-бутилацетат. Эти растворители характеризуются такими значениями вязкости и поверхностного натяжения, что увеличивают эффективность распыления. При сжигании органических растворителей следует иметь в виду, что все они обогащают пламя топливом, в связи с чем требуется некоторая регулировка соотношения окислителя и топлива. Это может быть достигнуто либо уменьшением скорости подачи топлива, либо увеличением скорости подачи окислителя, либо ограничением скорости поглощения жидкости, либо комбинацией всех трех регулировок. При этом следует учитывать нежелательный эффект ограничения скорости распыления, выражающийся в снижении чувствительности. Скорость поступления топлива не должна снижаться настолько, чтобы пламя гасло, когда всасывание растворителя прекращается.

Основным преимуществом метода экстракции является высокая степень концентрирования (10-100 раз) при малой затрате времени. Другим преимуществом этого метода является возможность одновременного

концентрирования большого числа металлов, например, при использовании аммоний пирролидиндитиокарбамата. Кроме того, при этом не экстрагируются нежелательные компоненты матрицы. Использование органических экстрагентов позволяет не только сконцентрировать определяемые элементы, но и снизить абсолютный предел обнаружения из-за изменений условий горения. При использовании пламенного варианта атомно-абсорбционного метода органическая фаза должна подходить для сжигания в горелке, при использовании электротермического атомизатора этим требованием можно пренебречь.

Широко применяют экстракцию дитиокарбаматных комплексов некоторых элементов (Cu, Ag, Cd, Hg, Pb, Te, As, Cr, Mo, Mn, Ni, Co и др.) органическими растворителями. Дитиокарбаматы реагируют с металлами, для которых характерны нерастворимые сульфиды, с образованием осадков, которые растворяются во многих органических растворителях и экстрагируются ими. Наиболее часто используют диэтилдитиокарбамат натрия, диэтилдитиокарбамат диэтиламония, тетраметилендитиокарбамат аммония (синоним – пирролидиндитиокарбамат аммония), гексаметилендитиокарбамат аммония, гексаметилендитиокарбамат гексаметиленаммония.

Особенно широкое распространение в экстракционно-атомно-абсорбционном анализе вод получили системы тетраметилендитиокарбаминат аммония или диэтилдитиокарбаминат натрия в растворителях метилизобутилкетоне, бутилацетате, этилацетате, которые позволяют сконцентрировать определяемые элементы в 10-40 раз. Однако эти экстрагенты имеют ряд недостатков: необходимость центрифугирования или длительного отстаивания (до 0,5 часа) для полного разделения фаз, что увеличивает время анализа; недостаточная устойчивость экстрагентов во времени требует быстрого использования (например, раствор тетраметилендитиокарбамината аммония в этаноле может храниться 2,5 часа при комнатной температуре и 8 часов в холодильнике); недостаточная устойчивость экстрактов во времени требует проведения их анализа в течение нескольких часов после получения. Кроме того, метилизобутилкетон, бутилацетат и этилацетат заметно растворимы в воде. Зачастую эти экстракционные системы не обеспечивают полноты извлечения при однократной экстракции и требуют двух – или трехкратных процедур, что значительно осложняет анализ.

При необходимости повысить чувствительность анализа часто используют четыреххлористый углерод и хлороформ, малорастворимые в воде и позволяющие повысить степень концентрирования до 100 раз. Но из-за плохой горючести прямое введение в пламя экстрактов четыреххлористого углерода и хлороформа не представляется возможным, в связи с чем проводят минерализацию экстрактов - сухое золоение или реэкстракцию, а в горелку спектрометра распыляют раствор сухого остатка экстракта в кислоте или реэкстракт.

Эффективной для группового концентрирования элементов является экстракционная система гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония-бутилацетат. Этот экстракционный реагент доступен и дешев, его синтезируют

из гексаметиленмина, являющегося побочным продуктом синтеза нейлона. Достоинством данного экстрагента является то, что он образует более устойчивые комплексы с Cu, Ag, Ni, Co, Cd, Mn и Pb по сравнению с диэтилдитиокарбаминатом натрия и тетраметилендитиокарбаминатом аммония, которые экстрагируются из более кислой среды, что в некоторых случаях увеличивает аналитическую избирательность. Экстракты, содержащие комплексы металлов с гексаметилендитиокарбаминатом, более устойчивы во времени по сравнению с экстрактами, содержащими хелаты с тетраметилендитиокарбаминатом аммония и диэтилдитиокарбаминатом натрия.

Экстракты в метилизобутилкетоне распыляют непосредственно в органическую фазу. При этом наблюдается многократное повышение чувствительности. Для уменьшения растворимости органической фазы в воде рекомендуется разбавлять метилизобутилкетон циклогексаном в соотношении 1:4. Международный стандарт рекомендует использовать в качестве разбавителя смесь диизопропилкетона и ксилена.

Для концентрирования элементов используют экстракцию дитизоном, 8-гидроксихинолином, ацетилацетоном. Для группового концентрирования многих элементов предложена экстракция смесью дитизона, 8-гидроксихинолина, ацетилацетона, растворенных в бутилацетате. Этим способом в водах можно определить 0,0002-0,005 мкг/мл меди, цинка, кадмия, свинца. Экстракция бензоинтиоксимового комплекса вольфрама с помощью метилизобутилкетона позволяет определять вольфрам в водах пламенным вариантом. Экстракционное извлечение особенно эффективно при концентрировании из высокоминерализованных растворов.

Для группового концентрирования элементов в экстракционном атомно-абсорбционном анализе нашли также широкое применение такие высокоэффективные экстрагенты, как ацилпиразолон, высокомолекулярные амины, нафтилвисмутол, карбоновые кислоты, купферон и др.

Для анализа вод, где ПДК многих элементов составляет 0,001-0,5 мг/л, применяют экстракционно-атомно-абсорбционный метод. При содержании в технических и природных водах комплексонов (ПДК_{ЭДТА} – 4 мг/л), оксикислот и полифосфатов концентрирование многих металлов обычными экстрагентами затруднено, а предварительное разрушение комплексообразователей удлиняет анализ. Обнаружена возможность групповой экстракции микропримесей металлов в этих системах при помощи солей первичных аминов с использованием циклогексафосфата натрия для образования устойчивых анионных комплексов свинца, кадмия, никеля, хрома, меди, цинка, самария, стронция. Достигнуты низкие пределы обнаружения этих элементов при введении азотнокислых рэкстрактов в электротермический атомизатор.

В табл. 5.18 приведены экстрагенты, обычно используемые для концентрирования в атомно-абсорбционном анализе.

Для концентрирования элементов-примесей в атомно-абсорбционном анализе маломинерализованных вод применяют также метод вымораживания воды. Концентрирование примесей вымораживанием основано на том, что при

замерзании части водного раствора растворенные компоненты остаются в жидкой фазе.

Таблица 5.18 – Экстрагенты, используемые для концентрирования в атомно-абсорбционном анализе природных и сточных вод

Реагент	Растворитель	Определяемые элементы
тетраметилендитиокарбаминат аммония	метилизобутилкетон, амилацетат, хлороформ, диизобутилкетон, толуол	Cu, Pb, Cd, Co, Mn, Fe, Ni, Bi, Zn, As, Ir, Pd, Pt, Se, Te, Tl, Mo, V, Cr, Ag, Au, Be, Ga, In, Nb, Sb, K, Mo
диэтилдитиокарбаминат натрия	метилизобутилкетон, амилацетат, хлороформ, изопентанол, циклогексанол, диизобутилкетон, толуол	Cu, Pb, Fe, Mn, Te, Ag, Au, Be, Ba, Zn, Cd, Tl, Sn, Bi, Cr, Mo, Se, Co, Ni
диэтилдитиокарбаминат аммония	метилизобутилкетон	Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe, Bi, As, Ir, Pd, Pt, Se, Te, Mo, V, Cr
диэтиламинодитиокарбаминат аммония	диизобутилкетон	Cu, Pb, Fe, Mn, Te, Ag, Au, Be, Ba, Zn, Cd, Tl, Sn, Bi, Cr, Mo, Se, Co, Ni
гексаметилендитиокарбаминат аммония	метилизобутилкетон, бутилацетат	Cu, Ag, Zn, Cd, In, Pb, Mn, Fe, Co, Ni
гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония	бутилацетат, метилизобутилкетон + циклогексан (1:4), диизопропилкетон - ксилен	Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb
дитизон	метилизобутилкетон, толуол, циклогексанол, бутилацетат, хлороформ, четыреххлористый углерод, этилпропионат	Cu, Ag, Zn, Mg, Pb, Ni, Pd, Cr, Cd
8-гидроксихинолин	хлороформ, толуол, бутилацетат, метилизобутилкетон, бутанол, амилметилкетон	Be, Mg, Ca, Sc, Al, In, Pb, V, Mo, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Fe, Zn, In, Sn

8-гидроксихинолин + N-циннамоилфенилгидроксиламин	метилизобутилкетон, хлороформ	Cu, Zn, Cd, Pb, Co
купферон (аммонийная соль нитрофенилгидроксил аммиака)	метилизобутилкетон, бутилацетат, изопентанол, бензол + изопентанол, хлороформ	Al, Ge, Zr, Sn, V, Ti, Cu, Mn, Fe, Ni
ацетилацетон	толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод, бутилацетат	Be, Zn, In
гексафторацетилацетон	β -дикетоны, метилизобутилкетон	Cu, Zn, Cd, Pb
теноилтрифторацетон	β -дикетоны, метилизобутилкетон, хлороформ	Cu, Zn, Cd, La, Nd, Yb, Al, Pb, Fe, Sn, Mn
N-циннамоилфенилгидроксиламин	метилизобутилкетон, хлороформ, толуол, бутилацетат	Be, Mg, In, Tl, Ni, Au, Ga
N-бензоилфенилгидроксиламин	изопентанол, хлороформ, метилизобутилкетон	Cu, Sn, Sb, Mo, Fe
триоктиламин	изопропилацетат, метилизобутилкетон, циклогексанол, толуол, хлороформ, бутилацетат	Cu, Be, Cd, Ga, W, Mo, In, Sn, Mn,

Этот метод пригоден для концентрирования веществ, обладающих достаточной растворимостью в воде при низких температурах. К преимуществам этого метода относятся незначительные потери летучих соединений, отсутствие загрязнения применяемыми реактивами, значительно меньшая опасность изменения компонентного состава исследуемой смеси вследствие протекания каких-либо превращений определяемых веществ.

Возможны различные варианты проведения процесса. В простейшем случае сосуд с анализируемой водой помещают в холодильник-морозильник с температурой камеры -12°C или в баню с охлаждающей смесью и вымораживают основную массу воды. Рекомендуется использовать конусообразные сосуды, расширяющиеся кверху.

Более эффективный способ заключается в следующем. Исследуемую воду помещают в круглодонную колбу соответствующего размера (емкость ее должна в 4-5 раз превышать объем пробы), которую под углом в 60° погружают в охлаждающую смесь с температурой -12°C и вращают с

частотой 80 оборотов в минуту. При необходимости можно варьировать температуру вымораживания и частоту вращения, влияя таким образом на скорость намерзания льда и быстроту отведения от поверхности льда слоя воды, более концентрированного, нежели остальной раствор. Вымораживание проводят обычно до замерзания 9/10 всего раствора.

На полноту концентрирования металлов оказывает влияние минерализация вод. Метод оказывается эффективным для маломинерализованных вод. Разработана методика атомно-абсорбционного определения хрома, железа, меди, кадмия, стронция, никеля, свинца в питьевой воде с предварительным концентрированием методом вымораживания.

Разработан оригинальный вариант вымораживания, получивший название метода направленной кристаллизации. Он осуществляется на специальной установке, обеспечивающей постепенное погружение пробирок с исследуемой системой в охлаждающую смесь при постоянном и достаточно интенсивном перемешивании жидкой фазы около границы лед-вода. Нарастание кристалла льда здесь происходит снизу вверх. Метод позволяет максимально варьировать условия эксперимента и влиять таким образом на эффективность выделения.

Удобным методом концентрирования вод является пропускание их через ионообменные колонки с последующим групповым или селективным элюированием (чаще всего соляной кислотой). Обычно используют сильнокислотные катиониты, но для элементов, находящихся в форме анионных комплексов (Si, V, As, Mo), применяются сильноосновные аниониты. Весьма высокие коэффициенты обогащения получаются при селективном извлечении ионов Ag(I), Ti(IV), As(III), Bi(III), Ta(V), Se(IV) и др., поглощенных хелатными ионитами.

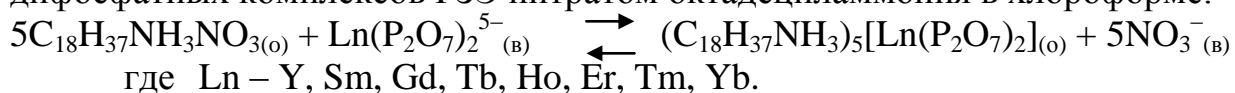
Для прямого определения элементов на уровне $n \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 \text{ мг/м}^3$ можно использовать электротермические методы атомизации в графитовой печи. Для определения микроколичеств ряда элементов в питьевой воде ГОСТ Р 51309-99 рекомендует электротермический вариант атомизации атомно-абсорбционного метода. В методе атомно-абсорбционной спектроскопии спектральные наложения практически отсутствуют, однако возможно мешающее влияние матрицы. Для его устранения пробы разбавляют азотной кислотой $0,3 \text{ моль/дм}^3$. Для проверки наличия мешающего влияния матрицы аликвотную часть пробы разбавляют в 5-10 раз раствором азотной кислоты $0,3 \text{ моль/дм}^3$. Определяют концентрацию элемента в исходной и разбавленной пробах. Мешающие влияния считаются незначительными, если выполняется условие

$$| K_p C_p - C | \leq \sqrt{(0,01\delta K_p C_p)^2 + (0,01\delta C)^2},$$

где C – массовая концентрация элемента в исходной пробе, мг/дм^3 ;
 C_p – массовая концентрация элемента в разбавленной пробе, мг/дм^3 ;
 K_p – кратность разбавления исходной пробы;
 δ – относительная погрешность для соответствующего значения C_p и C , %.

При определении многих летучих элементов для увеличения температуры озоления пробы и разделения пиков атомного и фонового поглощения используют химические модификаторы. Растворы нитрата палладия и нитрата магния являются универсальными модификаторами. В анализе вод используют также и другие модификаторы и их смеси (подробно рассмотрено в разделе 4.8). Определение следов элементов в высокоминерализованных водах связано со значительными трудностями, возникающими из-за большого неселективного поглощения при атомизации в графитовой печи. В присутствии галогенидов щелочных металлов (например, в морской, шахтной воде) наблюдаются дополнительные осложнения из-за возможных потерь ряда элементов на стадии озоления пробы. В таких случаях требуется отделение основы или определяемого элемента (экстракцией, хроматографически) либо модификация матрицы. Так, определению РЗЭ в шахтных водах мешают большие концентрации KCl и NaCl, которые способствуют образованию в графитовой печи легколетучих труднодиссоциирующихся хлоридов РЗЭ, которые улетучиваются на стадии озоления. Устранение депрессирующего влияния хлоридов калия и натрия было достигнуто применением нитрата лития для модификации матрицы. При этом наблюдалось удаление хлорид – ионов из графитовой печи в виде LiCl на стадии предварительной термической обработки.

Для определения микроколичеств РЗЭ в шахтных водах и рассолах, содержащих большие концентрации хлоридов применена экстракция дифосфатных комплексов РЗЭ нитратом октадециламмония в хлороформе:



Содержание РЗЭ определяли электротермическим атомно-абсорбционным методом в азотнокислом реэкстракте. При этом устраняется влияние хлоридов и осуществляется концентрирование РЗЭ за счет увеличения соотношения объемов водной и органической фаз 10:1.

5.6. Атмосферный воздух

Для определения веществ в воздухе используют различные химические и физико-химические методы. В качестве основного метода определения концентрации металлов в аэрозолях и осадках рекомендуется атомно-абсорбционная спектрофотометрия с пламенной и электротермической атомизацией пробы. Разработаны государственные и международные стандарты по атомно-абсорбционному определению элементов в воздухе. В табл. 5.19 представлен перечень методик определения металлов и их соединений в воздухе, рекомендованных к применению на Украине, в России и рекомендованных Международным комитетом по стандартизации (ISO).

Таблица 5.19 – Атомно-абсорбционное определение металлов и их соединений в промышленных выбросах в атмосферный воздух

Показатель	Диапазон измеряемых содержаний, мг/м ³	Наименование методики	Литература
алюминий	1–100	Измерение концентрации оксида алюминия	Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). М., 1992
кобальт	0,01–2	Измерение концентрации кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, свинца, железа, марганца, молибдена, олова, вольфрама, оксида ванадия, оксида хрома (в сварочном аэрозоле)	
никель	0,005-0,5		
медь	0,02-5		
цинк	0,01-5		
кадмий	0,02-2		
свинец	0,01–10		
железо			
марганец	0,02–3		
молибден	0,5–20		
олово	0,5–500		
вольфрам	3,3–50		
оксид ванадия	0,05–5		
оксид хрома	0,005–5		
кальций	2–14%	Методика определения концентрации кальция атомно-абсорбционным методом при его массовой доле в пыли от 2 до 14%	Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Л., 1987
алюминий	0,4–3,3 %	Методика определения концентрации алюминия атомно-абсорбционным методом	
железо	0,3–55 %	Методика определения концентрации железа атомно-абсорбционным методом при его массовой доле в пыли от 0,3 до 55%	
оксид кальция	0,25–12,5	Измерение концентрации оксида кальция (в сварочном аэрозоле)	

магний	0,1–20 %	Методика определения концентрации магния атомно-абсорбционным методом при его массовой доле в пыли от 0,1 до 20%	
марганец	0,1–55 %	Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	
медь	0,1–4 %	Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	
хром	0,04–20 %	Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	
никель	0,05–0,4	Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	
цинк	0,1–2 %	Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	
свинец	0,02–0,5 %	1. Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	
		2. Атомно-абсорбционный метод определения свинца в воздухе	ИСО 9855
		3. Атомно-абсорбционный метод определение свинца в воздухе рабочих мест	ИСО 8515
ртуть	0,0001–0,004	Методика определения концентрации ртути	РД 52.04.186-89

Оценка качества атмосферного воздуха проводится по предельно допустимым концентрациям компонентов. Предельно допустимые концентрации металлов и их соединений в воздухе представлены в табл. 5.20. Содержание нормируемых компонентов колеблется в пределах 1-100 мкг/м³, для некоторых элементов еще меньше.

Таблица 5.20 – Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в воздухе населенных мест

Вещество	Предельно допустимая концентрация, мг/м ³		Класс опасности
	максимальная разовая	среднесуточная	
Ангидрид вольфрамовый (вольфрама (IV) оксид)	–	0,15	3
Барий углекислый (в пересчете на барий)	–	0,004	1
Ванадий (V) оксид	–	0,002	1
Висмута оксид	–	0,05	3
Вольфрамат натрия (в пересчете на вольфрам)	–	0,1	3
Германия диоксид (в пересчете на германий)	–	0,04	3
Диэтилртуть (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Железа оксид (в пересчете на железо)	–	0,04	3
Железа сульфат (в пересчете на железо)	–	0,007	3
Железа хлорид (в пересчете на железо)	–	0,004	2
Индия нитрат (в пересчете на индий)	–	0,005	2
Кадмия иодид (в пересчете на кадмий)	–	0,0003	1
Кадмия нитрат (в пересчете на кадмий)	–	0,0003	1
Кадмия оксид (в пересчете на кадмий)	–	0,0003	1
Кадмия сульфат (в пересчете на кадмий)	–	0,0003	1
Кадмия хлорид (в пересчете на кадмий)	–	0,0003	1
Кобальт металлический	–	0,001	1
Кобальта сульфат	0,001	0,0004	2
Магния оксид	0,4	0,05	3
Магния хлорат	–	0,3	4

Марганец	–	0,06	3
Марганец и его соединения (в пересчете на диоксид марганца)	0,01	0,001	2
Меди оксид (в пересчете на медь)	–	0,002	2
Медь сернистая (в пересчете на медь)	0,003	0,001	2
Медь сернокислая (в пересчете на медь)	0,003	0,001	2
Меди трихлорфенолят	0,006	0,003	2
Медь хлористая (в пересчете на медь)	–	0,002	2
Медь хлорная (в пересчете на медь)	0,003	0,001	2
Мышьяк, неорганические соединения (в пересчете на мышьяк)	–	0,003	2
Никель металлический	–	0,001	2
Никеля оксид (в пересчете на никель)	–	0,001	2
Никеля растворимые соли (в пересчете на никель)	–	0,001	1
Никеля сульфат (в пересчете на никель)	0,002	0,001	1
Олова оксид (в пересчете на олово)	–	0,02	3
Олова диоксид (в пересчете на олово)	–	0,02	3
Олова сульфат (в пересчете на олово)	–	0,02	3
Олова хлорид (в пересчете на олово)	0,5	0,05	3
Оловянноокислый натрий гидрат (в пересчете на олово)	–	0,02	3
Парамолибдат (в пересчете на молибден)	–	0,1	3
Ртуть азотнокислая закисная водная (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть азотнокислая окисная водная (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть амидохлорная (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть двуиодистая (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть металлическая	–	0,0003	1
Ртути оксид (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть уксуснокислая (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Ртуть хлористая (каломель) (в	–	0,0003	1

пересчете на ртуть)			
Ртуть хлорная (сулема) (в пересчете на ртуть)	–	0,0003	1
Свинец и его соединения (кроме тетраэтилсвинца) (в пересчете на свинец)	–	0,0003	1
Свинец сернистый (в пересчете на свинец)	–	0,0017	1
Селена диоксид (в пересчете на селен)	0,0001	0,00005	1
Сурьма пятисернистая (в пересчете на сурьму)	–	0,02	3
Сурьмы (III) оксид (в пересчете на сурьму)	–	0,02	3
Таллия карбонат (в пересчете на таллий)	–	0,0004	1
Теллура диоксид (в пересчете на теллур)	–	0,0005	1
Феррит бариевый (в пересчете на барий)	–	0,004	3
Феррит магний – марганцевый (в пересчете на марганец)	–	0,002	2
Феррит марганец – цинковый (в пересчете на марганец)	–	0,002	2
Феррит никель – медный (в пересчете на никель)	–	0,004	2
Феррит никель – цинковый (в пересчете на цинк)	–	0,003	2
Хром шестивалентный (в пересчете на триоксид хрома)	0,0015	0,0015	1
Цинка оксид (в пересчете на цинк)	–	0,05	3
Цинка сульфат (в пересчете на цинк)	–	0,008	2

При отборе проб воздуха необходимо учитывать, в каком физическом состоянии находится определяемый элемент. В воздухе загрязняющие компоненты могут находиться в виде газов, паров и аэрозолей (туман, дым, пыль). Иногда одно и то же вещество может находиться одновременно в виде паров и аэрозолей. Аэрозоли могут быть с твердой или жидкой дисперсной фазой, размеры частиц в воздушной среде постоянно изменяются, в процессе диффузии они могут перемещаться в воздухе и оседать на поверхности. При этом ветер может снова поднимать их в воздух, в результате чего образуется вторичный источник загрязнения. На аэрозолях могут адсорбироваться различные газо- или парообразные химические вещества, твердые частицы могут растворяться в каплях аэрозоля.

Газообразные или парообразные примеси собирают в жидкие поглотительные растворы и на зернистые сорбенты: кремнезем, активированный уголь, полимерные и другие сорбенты, а также на пленочные сорбенты, инертные носители или жидкие неподвижные фазы, нанесенные на твердые носители с высокоразвитой поверхностью.

При отборе проб в жидкие поглотительные среды, определяемые вещества растворяются или вступают в химическое взаимодействие с компонентами поглотительного раствора. В качестве поглотительных растворов применяют дистиллированную воду, кислоты, органические растворители, спирты, смешанные растворы. Для отбора пробы воздуха используют абсорберы (поглотительные приборы) разной конструкции. Более подробно отбор проб в поглотительные растворы описан в разделе 1 на примере ртути.

При низких концентрациях определяемых веществ в воздухе и недостаточной чувствительности метода определения необходимо проводить концентрирование веществ из больших объемов воздуха, который затруднительно отобрать в жидкие среды вследствие улетучивания последних и потерь определяемого вещества. Для этого используют твердые сорбенты, которые помещают в специальные трубки различной конструкции. Этот метод отбора проб также подробно описан в разделе 1 на примере ртути.

Для извлечения из воздуха веществ в виде аэрозоля используют фильтры из тонковолокнистого материала – бумажные фильтры «Ватман», «Миллипор», «Тайо», стекловолокнистые, стеклянные, графитовые материалы, фильтрующую ткань различного размера. Аэрозольные фильтры удовлетворяют всем требованиям, необходимым при анализе аэродисперсных систем. Сквозь фильтры можно прокачивать большие объемы воздуха (до 10000-15000 м³), что позволяет накопить достаточные для анализа количества веществ.

Для концентрирования тетраалкильных соединений свинца из воздуха фильтрацию сочетают с вымораживанием в ловушке, заполненной стеклянными шариками. Атмосферную пыль выделяют из воздуха методами электростатического и ударного осаждения. Для дальнейшего атомно-абсорбционного определения элементов в большинстве случаев их извлекают из твердых сорбентов, фильтров, пыли экстракцией растворителями, путем сухого или мокрого озоления, термодесорбции.

Рассмотрим более подробно методику определения металлов в сварочном аэрозоле. Воздух аспирируют через фильтр АФА–ХА–20. Для измерения концентрации металлов в воздухе на уровне ½ ПДК следует отбирать 100–300 л воздуха. Отобранные пробы сохраняются в течение 2-х недель. Пробы, содержащие оксид хрома(VI), не хранятся. При наличии хрома (VI) фильтр с отобранной пробой помещают на стеклянную воронку, смачивают 2–3 каплями этилового спирта и обрабатывают 10 см³ теплой воды. Фильтрат анализируют на содержание хрома(VI). Для определения остальных элементов (кобальта, никеля, меди, ванадия, марганца, хрома (III), цинка, кадмия, свинца, олова, железа, вольфрама, молибдена) подсушенный фильтр переносят в тигель и обрабатывают 1 см³ концентрированной соляной кислоты и 0,5 см³

концентрированной азотной кислоты. Затем к раствору добавляют 1 см³ хлорной кислоты. Тигель ставят на песчаную баню и медленно упаривают до влажных солей. Охлажденный остаток растворяют в 10 см³ воды. Раствор при необходимости фильтруют. В фильтрате определяют концентрацию металлов по градуировочным растворам. Одновременно с пробами аналогичным образом обрабатывают 3-5 чистых фильтров той же партии (контрольные пробы, нулевые пробы).

При определении металлов (железо, кадмий, кобальт, магний, марганец, медь, никель, свинец, хром, цинк) в аэрозоле воздуха населенных пунктов отбирают пробы объемом 20 м³ на фильтры из ацетилцеллюлозного или перхлорвинилового материала. По окончании отбора фильтр сворачивают рабочей поверхностью внутрь, помещают в бумажный пакет, герметично упаковывают и хранят до обработки в холодильнике.

При использовании фильтров АФА–ХА проводят их «мокрое» озоление. Фильтры помещают в кварцевый стакан, добавляют 5,0 см³ концентрированной азотной кислоты и выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Затем стакан помещают на плитку с асбестовой прокладкой и нагревают до прекращения выделения бурых паров. После охлаждения добавляют 0,3 см³ перекиси водорода и выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Затем нагревают и выпаривают до влажных солей. Остаток растворяют в 0,2 см³ HNO₃ и дистиллированной воде. Переносят в пробирку. Доводят объем до 5 см³.

При использовании фильтров АФА–ХП проводят их «сухое» озоление. Фильтр помещают в кварцевый стакан, добавляют около 10 мг сульфата аммония. Озоление проводят в муфельной печи при температуре около 500 °С в течение 1–1,5 ч. К зольному остатку добавляют 0,3 см³ концентрированной азотной кислоты и выпаривают до влажных солей на водяной или песчаной бане. Остаток после охлаждения растворяют в азотной кислоте (1:90) и переводят в пробирку, доводя объем этой же кислотой до 5,0 см³.

При атомно-абсорбционном анализе атмосферной пыли пробу растворяют и в растворе определяют концентрацию исследуемых элементов железа, свинца, меди, магния, кальция и др. Способ растворения зависит от содержания оксида кремния в пыли и от определяемого элемента.

Пробу пыли массой 0,2-1 г растворяют в смеси концентрированных HCl и HNO₃ (3:1). Упаривают до влажных солей, растворяют в разбавленной HNO₃, доводят до нужного объема (100-250 см³) дистиллированной водой и проводят атомно-абсорбционное определение. Если предварительными испытаниями установлено, что пыль не растворяется полностью в смеси кислот, пробу сплавляют с K₂S₂O₇ (при содержании оксида кремния менее 3%) или отгоняют кремний (при его содержании более 3%) с помощью HF и H₂SO₄. При определении свинца необходимо избегать добавления сульфат-ионов к пробе. Поэтому сплавление проводят с помощью смеси безводных солей карбонатов натрия и калия и тетрабората натрия. Для отгонки кремния в данном случае используют смесь HF и HNO₃.

Международный стандарт ИСО 9855 рекомендует обработку фильтров из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием при температуре до 190°C и давлении $20 \cdot 10^3$ кПа в течение 12 часов с добавлением 1 см^3 концентрированной азотной кислоты. После охлаждения полученный раствор количественно переносят в мерную колбу на 10 см^3 и доводят до метки разбавленной азотной кислотой. Для атомизации проб используют как пламенный, так и электротермический варианты в соответствии с методиками анализа.

Массовую долю исследуемого металла рассчитывают по формуле

$$W(M) = \frac{0,001 \cdot C \cdot V \cdot V_2}{m \cdot V_1} \cdot 100,$$

где C – концентрация металла, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3 ; m – навеска пыли, г; V – объем исходного раствора, дм^3 ; V_1 – аликвота исходного раствора, взятая для приготовления анализируемого раствора, дм^3 ; V_2 – объем анализируемого раствора, дм^3 .

Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Охарактеризуйте макро- и микроэлементный состав следующих объектов:

- а) пищевые продукты;
- б) горные породы, минералы;
- в) почвы;
- г) цветные сплавы;
- д) черные сплавы;
- е) атмосферный воздух;
- ж) природные и сточные воды.

2. Перечислите, какие основные элементы определяют атомно-абсорбционным методом в водах, воздухе, в металлах и сплавах, в рудах и минералах, в почвах.

3. Пользуясь данными табл. 5.2 и табл. 1.2, рассчитайте, какие токсичные элементы в пищевых продуктах могут быть определены пламенной, а какие – электротермической атомной абсорбцией, если средняя масса пробы пищевых продуктов при исследовании составляет 20 г, а конечный объем раствора – 50 мл.

4. Перечислите основные способы вскрытия и перевода в раствор при атомно-абсорбционном анализе:

- а) молока и молочных изделий;
- б) рыбы и продуктов ее переработки;
- в) поваренной соли;
- г) карбонатных и сульфидных минералов;
- д) почв;
- е) сплавов на основе алюминия, цинка, свинца, олова;
- ж) речных и озерных вод;
- з) сталей и чугунов;

и) лома и отходов драгметаллов.

Укажите их преимущества и недостатки.

5. Запишите основные химические реакции, протекающие при разложении:

а) сплавов алюминия в соляной кислоте и в растворе гидроксида натрия;

б) сталей в соляной кислоте с последующим раскислением азотной кислотой;

в) сплавов олова в концентрированной соляной, азотной, серной кислотах, в растворе гидроксида натрия;

г) гранитных горных пород (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) сплавлением с карбонатом натрия;

д) сплавов цинка в соляной кислоте с добавкой пероксида водорода.

6. Рассчитайте необходимую массу навески пламенного атомно-абсорбционного определения, используя следующие данные:

Объект анализа	Элемент	Содержание	Концентрация элемента, определяемая с минимальной погрешностью	Конечный объем раствора, мл
Шлакообразующая смесь	Ca	10%	20 мкг/мл	250
Свинец	Cu	0,01%	5 мкг/мл	25
Лом и отходы драгметаллов	Pd	0,3%	30 мкг/мл	100
Флюс электрошлаковый	Al	1%	0,1 мг/мл	100
Алюминиевый сплав	Bi	0,07%	0,0035 мг/мл	100
Сталь легированная	Ni	0,5%	5 мкг/мл	100
Чернозем	Cd	0,3 мг/кг	2 мкг/мл	50
Бурые почвы	Pb	23 мг/кг	10 мкг/мл	50
Корм для животных	Ca	0,85%	5 мкг/мл	250
Грибы	Hg	0,03 мг/кг	0,01 мкг/мл	100
Поваренная соль	K	0,01%	0,13 ммоль/л	100
Рыба	Hg	0,25 мг/кг	0,01 мкг/мл	100
Отруби пшеничные	Zn	100 мг/кг	1 мг/л	50

7. Каковы особенности подготовки пробы при атомно-абсорбционном определении ртути в пищевых продуктах, объектах окружающей среды?

8. Каковы особенности пробоподготовки при атомно-абсорбционном определении Pb, Cu, Cd, Co, Ni, Cr в почвах?

9. Опишите отбор генеральной пробы при атомно-абсорбционном определении:

а) микропримесей железа в чушках чистого олова;

б) подвижных форм Cu, Pb, Cd в почве;

- в) микропримесей Pb, As, Cd, Hg в молоке;
- г) содержания Ag, Pd, Au в ломе и отходах драгоценных металлов;
- д) содержания железа, алюминия, марганца в отходах стружки медных производств.

10. Рассчитайте объем воздуха, который следует отобрать для пламенного атомно-абсорбционного определения элементов, используя следующие данные:

Элемент	Оптимальный рабочий диапазон концентраций в фотометрируемом объеме раствора	Объем фотометрируемого раствора, мл	Концентрация металла в воздухе
Кобальт	0,002-0,2 ммоль/л	10	50 мкг/м ³
Никель	0,05-50 мкг/мл	10	0,1 мг/м ³
Медь	0,005-0,5 ммоль/л	25	2,5 мг/м ³
Цинк	0,1-50 мг/л	50	5,0 мкг/дм ³
Марганец	0,2-30 мкг/мл	10	1,0 мг/м ³
Кадмий	0,2-20 мг/л	25	30 мкг/м ³
Свинец	0,2-20 мг/л	10	0,1 мг/м ³
Хром	0,01-2,0 ммоль/л	10	10 мкг/м ³

11. Укажите правильную последовательность подготовки пробы воды, если необходимо определить только растворенные металлы:

- а) сразу после отбора пробы обрабатывают концентрированной азотной кислотой для получения рН 1-2. Затем фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм;
- б) сразу после отбора пробу фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм. К фильтрату добавляют концентрированную азотную кислоту до рН 1-2;
- в) сразу после отбора пробу фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм, фильтрат хранят в холодильнике.

12. Какие растворители используют для атомно-абсорбционного определения подвижных форм металлов в почвах?

- а) дистиллированная вода;
- б) 1 М азотная кислота;
- в) 1 М соляная кислота;
- г) ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН=4,8;
- д) 1 М гидроксид натрия.

13. Объясните, почему при определении ртути в почве рекомендуется производить высушивание почвы на воздухе (в тени), а не в сушильном шкафу?

14. Укажите, при каком способе минерализации растительных проб возможны потери ртути:

- а) сухое озоление в муфельной печи;
- б) минерализация в автоклаве;
- в) разложение смесью концентрированных H₂SO₄ и HNO₃ при температуре 200°C;

г) разложение смесью концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 при температуре 100-120°C в течении двух часов, прибавление перманганата калия и персульфата калия и выдерживание проб 18-20 часов;

д) микроволновое разложение сухих проб.

15. Пробу воды обработали бромид-броматной смесью и провели определение ртути методом холодного пара, используя в качестве восстановителя хлорид олова(II). Укажите, какие формы ртути были определены:

а) неорганические комплексы ртути;

б) комплексы ртути с фульво- и гуминовыми кислотами;

в) алкильные;

г) арильные;

д) сумма неорганических и арильных соединений ртути;

е) общее содержание ртути.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атомно-абсорбционный анализ: Учебное пособие. – СПб.: Издательство «Лань», 2011. – 304 с.
2. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера/ 2009. – 784 с.
3. Львов Б.В. Терморазложение твердых и жидких веществ. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2006. – 278 с.
4. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. И ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал, УРСС, 2003. – 592 с.
5. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Наука, 1966. – 392 с.
6. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. – М.: Химия, 1967. – 307 с.
7. Долежал Я., Повондра П., Шульцев З. Методы разложения горных пород и минералов. – М.: Мир, 1968. – 241 с.
8. Брицке М.Э., Савельева А.Н. Атомно-абсорбционный анализ в металлургии цветных и редких металлов. – М.: Цветметинформация, 1970. – 63 с.
9. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. – Л.: Химия, 1971. – 269 с.
10. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – М.: Мир, 1976. – 358 с.
11. Юделевич И.Г., Старцева Е.А. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 158 с.
12. Столярова И.А., Филатова М.П. Атомно-абсорбционная спектрометрия при анализе минерального сырья. – Л.: Недра, 1981. – 152 с.
13. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
14. Харламов И.П., Еремина Г.В. Атомно-абсорбционный анализ в черной металлургии. – М.: Металлургия, 1982. – 166 с.
15. Самчук А.И., Пилипенко А.Т. Аналитическая химия минералов. – Киев: Наукова думка, 1982. – 200 с.
16. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
17. Канаев Н.А., Трофимов Н.В. Атомно-абсорбционные и пламенно-фотометрические анализы сплавов. – М.: Металлургия, 1983. – 160 с.
18. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
19. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
20. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. – Новосибирск: Наука, 1986. – 201 с.
21. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. – М.: Химия, 1987. – 304 с.

22. Методы анализа пищевых продуктов/Из серии Проблемы аналитической химии. –Т. 8. –Под ред. Ю.А. Клячко, С.М. Беленького. – М.:Наука, 1988. – 207 с.
23. Дмитриев М.Т., Казнина М.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. – М.:Химия, 1989. – 368 с.
24. Кацков Д.А., Орлов Н.А. Атомно-абсорбционный анализ геологических образцов. Электротермическая атомизация. – Апатиты: АН СССР, 1990. – 105 с.
25. Обухов А.И., Плеханова О.И. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 184 с.
26. Безлуцкая И.В. Определение химических форм ртути в природных водах методом “холодного пара”: Автореф. дис. ... канд.хим.наук. –Одесса, 1991. – 19 с.
27. Алемасова А.С., Шевчук И.А. Химические реактивы в атомно-абсорбционном анализе. Учебное пособие. – Киев: НМК ВО, 1992. – 96 с.
28. Самчук А.І. Екстракційно-атомно-абсорбційний аналіз мінералів і гірських порід з використанням комплексів металів із ароматичними гідроксамовими кислотами: Автореф. дис. докт.хім.наук. – Київ, 1995. –47 с.
29. Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. – Донецк: ДонГУ, 1997. – 297 с.
30. Ермаченко Л.А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. Методическое пособие. – М.: Чувашия, 1997. – 208 с.
31. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. Методическое пособие для практического использования в санитарно-гигиенических исследованиях. – М.: ПАИМС, 1999. – 219 с.
32. Волынский А.Н. Систематический подход к устранению матричных влияний в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии: Автореф. дис. ... докт.хим.наук. – Москва, 2001. – 47 с.
33. Фомин Г.С., Фомина А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник. – М.:Протектор, 2001. – 304 с.
34. Государственный контроль качества воды: Справочник техн. комитета по стандартизации. –М.:НПК Изд-во стандартов, 2001. – 688 с.
35. Фомин Г.С., Фомина О.Н. Воздух. Контроль загрязнений по международным стандартам. Справочник. –М.:Протектор, 2002. – 432 с.
36. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энцикл. справочник. – М.:Протектор, 2002. – 848 с.

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

Тематический номер «Многоэлементный атомно-абсорбционный анализ»

Введение в многоэлементный атомно-абсорбционный анализ <i>Д.А. Кацков</i>	350
Атомно-абсорбционный спектрометр «Колибри-ААС» для одновременного многоэлементного анализа <i>С.С. Болдова, В.А. Лабусов, Д.А. Кацков, Д.О. Селюнин, М.С. Саушкин, И.А. Зарубин, З.В. Семёнов</i>	443
Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа <i>В.А. Лабусов, С.С. Болдова, Д.О. Селюнин, Д.Н. Скоробогатов, М.С. Саушкин, И.А. Зарубин, Д.Н. Бокк, З.В. Семёнов, О.А. Неклюдов, П.В. Ващенко</i>	451

Введение в многоэлементный атомно-абсорбционный анализ

*Д.А. Кацков

Технологический Университет Тшване, ЮАР, Претория, 0001

*Адрес для переписки: Кацков Дмитрий Алексеевич, E-mail: dkatskov@gmail.com

Поступила в редакцию 14 августа 2018 г., после исправлений – 31 октября 2018 г.

Интерес аналитиков к электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЕТ ААС) с источником непрерывного спектра (СS) обусловлен перспективой использования для количественных измерений обзорного спектра поглощения, отражающего общий состав пробы. В сочетании с принципиальными достоинствами традиционного атомно-абсорбционного (АА) метода анализа (меньшей в сравнении с эмиссионным спектром вероятностью наложения спектральных линий и высокой чувствительностью), концепция одновременного ЕТ ААС определения элементов может оказать революционное воздействие на технологию анализа, а именно, радикально сократить время измерений, расширить круг анализируемых веществ, упростить пробоподготовку, а также обеспечить прямое определение состава микрообъектов. Реализация этого потенциала, однако, помимо усовершенствования инструментальной базы, требует решения ряда специфических проблем, нехарактерных для традиционной технологии последовательного одноэлементного определения. Одинаковые для всех элементов условия анализа исключают возможность селективной оптимизации степени разбавления, способа химической модификации или термической обработки анализируемого вещества. Для реальных, например, природных, проб анализ осложнен значительным, до нескольких порядков, разбросом содержаний элементов, разной чувствительностью аналитических линий и вариациями кинетики испарения и степени атомизации, зависящими от многих параметров, включая термодинамические свойства элемента и пробы, свойства поверхности подложки, температуру газовой фазы и скорость массопереноса. Очевидно, что для разработки приборов и методологии многоэлементного определения необходимо более полное понимание специфики процессов формирования абсорбционного сигнала при измерениях с СS источником, основанное на обобщении информации об известных теоретических и экспериментальных подходах в АА исследованиях, сопряженных проблемах и приемах их решения. Соответственно этой задаче, в данной работе автор прослеживает этапы освоения атомно-абсорбционной спектрометрии с СS источником, обращая особое внимание на перспективные с точки зрения одновременного многоэлементного определения направления исследований и технические усовершенствования. Приведенные примеры теоретических моделей или экспериментальных результатов предназначены, в основном, для иллюстрации многоплановости проблемы и ни в коей мере не претендуют на завершенность решений. Предлагаемый материал может быть полезен для исследователей и конструкторов, специализирующихся в области инструментального анализа.

Ключевые слова: многоэлементный атомно-абсорбционный анализ, источник непрерывного спектра, одновременное определение элементов, электротермическая атомизация.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 4, pp. 350-442

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.001

An introduction to multi-element atomic-absorption analysis

*D. Katskov

Tshwane University of Technology, Pretoria, 0001, South Africa

*Corresponding author: Dmitri Katskov, E-mail: dkatskov@gmail.com

Submitted 14 August 2018, received in revised form 31 October 2018

The interest of analysts in continuum source (СS) electrothermal atomic absorption spectrometry (ЕТ ААС) is due to the potential opportunity of observing and using, for quantitative measurements, an overview absorption spectrum representing the total composition of the sample. The simultaneous multi-element determination concept, combined with the fundamental advantages of the traditional ЕТ ААС, such as the low spectral-line overlap and high sensitivity can have a revolutionary impact on the determination technology regarding the determination time, range of substances accessible for the analysis, simplification of the sampling procedure or direct micro-sampling. The implementing of respective analytical methodology, however, apart for improvement of the instrumentation, is associated with some specific problems. Equal

for the elements to be determined experimental conditions exclude the selective optimization of the dilution rate, chemical modification or thermal pre-treatment. For the realistic, e.g. environmental, samples the determination task is aggravated by broad, up to several orders of magnitude, dispersion of elements contents, different sensitivity of the analytical lines and variety of vaporization and atomization rates controlled by the thermodynamic characteristics of the element and matrix, properties of the substrate, temperature of the gas and mechanism of mass transfer in the atomizer. Evidently, the development of the instrumentation and respective analytical methodology should be based on clear perception regarding the processes leading to the formation of analytical signals in CS ET AAS. For that, generalization of the information on the relevant theoretical and experimental researches, associated problems and unorthodox solutions is needed. Respective to the task, in this work author traces back the development of CS ET AAS, paying special attention to the promising from the point of view of simultaneous analysis research clusters. The examples of the theoretical models or experimental results presented are aimed to show complexity of the problem and by no means pretend to be final or optimal solutions. The material of the issue is considered to be useful for the researchers and engineers specialized in instrumental analytical chemistry.

Keywords: multi-element atomic-absorption analysis, continuum source, simultaneous determination of elements, electrothermal atomization.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие

Часть 1. Формирование аналитического сигнала в CS ET AA спектрометрии

1. Атомное поглощение

2. Средства измерений

2.1. Спектрометры, источники излучения и фотоприемники

2.2. Атомизаторы

3. Поглощающий слой атомов

3.1. Массоперенос

3.2. Химические реакции

3.3. Модель процесса атомизации

4. Спектры матриц

4.1. Оксиды

4.2. Галоидные соединения

4.3. Соединения серы

5. Алгоритмы расчетов

5.1. Зависимость абсорбции от концентрации атомного пара

5.2. Нормализация сигналов

Часть 2. Одновременное определение элементов

6. Экспериментальная установка и процедура анализа

7. Диапазон измерений

8. Обработка сигналов

8.1. Коррекция неатомного поглощения

8.2. Линеаризация градуировочных графиков

8.3. Учет скорости массопереноса

9. Выбор линий и спектральные помехи

9.1. Структура аналитических линий

9.2. Суперпозиция посторонних линий

9.3. Атомная эмиссия

10. Технология атомизации

10.1. Растворы нитратов

10.2. Растворы галоидных солей

10.3. Альтернативные атомизаторы и примеры одновременного многоэлементного анализа

11. Заключение

Аббревиатуры и обозначения

Литература

References

Приложение 1. Применение программы МАТЛАБ для моделирования процессов атомизации

Приложение 2. Спектры поглощения паров галоидных соединений щелочноземельных металлов

Приложение 3. Спектры поглощения паров соединений серы

Приложение 4. Спектры поглощения паров элементов

Предисловие

Интенсивное развитие атомно-абсорбционной спектроскопии (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) в 60-80-х годах прошлого века происходило в рамках концепции Уолша [1], основанной на применении источников излучения с линейчатым спектром (Line Source, LS) и регистрации атомного поглощения паров пробы на резонансной линии определяемого элемента с помощью монохроматора и фотодетектора. Интерес аналитиков к AAS был обусловлен принципиальным достоинством метода – простотой спектров поглощения в сравнении с эмиссионными спектрами анализируемых веществ, возбуждаемыми в пламенах или электрических разрядах. Соответственно, для разделения линий поглощения разных элементов в AAS оказалось возможным использовать недорогие спектральные приборы относительно низкого разрешения с полушириной аппаратного контура $0.2 \div 2$ нм ([2], стр.115). Техника электротермической (ET) атомизации Львова и Массмана [3, 4] с импульсным испарением сухого остатка раствора пробы в просвечиваемой полости миниатюрной графитовой трубчатой печи, GTA (Graphite Tube Atomizer), позволила радикально увеличить чувствительность определения элементов, а автоматическая коррекция спектральных помех и интегрирование по времени импульсных сигналов атомной абсорбции – повысить точность анализа и расширить номенклатуру анализируемых веществ.

Разнообразие практических задач, связанных с атомизацией проб различного химического состава потребовало изучения природы фундаментальных процессов, сопровождающих формирование поглощающего слоя нейтральных атомов, включая испарение и диссоциацию конденсированных или газообразных соединений при нормальном давлении, транспорт паров и взаимодействие атомов с графитом или иной подложкой при температурах 1800-2800 К. Практическим для аналитики итогом означенного периода является донныне существующая LS ET AAS методология последовательного определения элементов в графитовых атомизаторах, включающая разбавление, химическую модификацию анализируемых веществ, термообработку и испарение пробы в соответствии с оптимальной для заданного элемента программой. Низкие пределы обнаружения, относительная свобода результатов определения элементов от спектральных помех или разного рода влияний, связанных с природой анализируемого вещества, а также простота градуировки обеспечили внедрение метода в практику анализа водных растворов, органических жидкостей, суспензий и даже твердых веществ.

Главным недостатком последовательного «одноэлементного» LS ET AAS анализа была и остается низкая производительность при определении нескольких элементов, связанная с необходимостью смены ламп и перестройки монохроматора. Соответственно, предпринимались попытки совершенствования инструментальной базы метода за счет применения комбинированных многоэлементных источников резонансного излучения, полихроматоров и фотодетекторов, позволяющих осуществлять одновременную регистрацию атомного по-

глощения до 4-6 элементов. Наиболее успешно такие «многоэлементные» оптические схемы были реализованы в серийных приборах Hitachi Z-9000 и Perkin Elmer SIMAA-6000 в 1993 и 1995 гг., соответственно. Это направление, однако, дальнейшего развития не получило, по-видимому, из-за сложности технических решений, связанных с сопряжением пучков света от нескольких LS источников и применением полихроматоров. Кроме того, различия в чувствительности линий поглощения разных элементов и узкий диапазон прямого измерения атомной абсорбции, обычно не превышающий двух порядков, ограничивали возможности применения многоэлементных LS ET AAS приборов при одновременном определении высоких и низких концентраций разных металлов. Необходимость последовательного разбавления проб и образцов сравнения или поиска менее чувствительных линий сводила на нет преимущества одновременной регистрации.

Отмеченные недостатки, а также интенсивное развитие атомно-эмиссионной спектроскопии (Atomic Emission Spectrometry, AES) с индуктивно связанной плазмой (Inductively Coupled Plasma, ICP) привели в конце 80-х к снижению интереса аналитиков к атомно-абсорбционной спектроскопии и, соответственно, к постепенному свертыванию сопутствующих фундаментальных и прикладных физико-химических исследований в области ET AAS. По мнению Хифти, высказанном еще в 1989 году в статье [5], AAS, чтобы выдержать конкуренцию с другими аналитическими методами, требовалось обновление концепции измерений.

Обращаясь к истории атомной спектроскопии, следует отметить, что альтернативная концепция получения многоэлементных спектров поглощения с помощью источников сплошного спектра (Continuum Source, CS) была известна со времен Кирхгофа и Бунзена [6, 7], но не востребована в аналитике. На практике потребность науки и промышленности в элементном анализе, возникшая в 20-х годах прошлого века, удовлетворялась с помощью техники фотографирования эмиссионных спектров, практически непригодной для количественных атомно-абсорбционных (AA) измерений. Позже, появление фотоэлектрических детекторов излучения и совершенствование технологии изготовления разрядных ламп с полым катодом инициировало развитие AA спектроскопии в «одноэлементном» варианте Уолша.

Современное состояние оптического приборостроения и вычислительной техники позволяет по-новому взглянуть на потенциал CS ET AAS вне «одноэлементной» концепции. В частности, имеет смысл обсудить возможности создания многоэлементного AA спектрометра с источником сплошного (непрерывного) спектра, который мог бы обеспечить непрерывную регистрацию спектра поглощения паров пробы во время стадии атомизации и, соответственно, моментальное определение большой группы элементов в широком интервале концентраций на основе единообразной методики градуировки данных. История разработки этой идеи, насчитывающая несколько десятилетий, отчасти представлена в книге [8] и обзорах [9-11]. Основные исследования это-

го направления были сосредоточены в группах О'Хавера и Харли (США) и Беккер-Росса (Германия). В России тема АА спектрометрии с источником сплошного спектра разрабатывалась в Институте геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ РАН) в 70-х годах прошлого века. Ряд работ в этом плане недавно был выполнен в лаборатории автора в Технологическом Университете Претории (ЮАР), а также под руководством В.А. Лабусова в Институте автоматике и электротехники СО РАН (Новосибирск).

Проведенные исследования подтвердили принципиальные достоинства многоэлементной CS ET AAS спектрометрии: меньшая, в сравнении с эмиссионным спектром, вероятность наложения спектральных линий, высокая производительность и возможность прямого анализа жидкостей и твердых веществ различной химической природы. Преимущества ET AAS в части спектральных помех наглядно демонстрирует сравнение эмиссионного спектра железа в ICP разряде со спектром поглощения этого элемента в графитовой печи, рис. 1, *a* и *b*, соответственно. Здесь диаграмма *a* включает практически все линии, перечисленные в справочной литературе [12], а *b* – только линии, соответствующие переходам с основного и близкого к основному энергетических подуровней.

На данный момент времени наиболее существенным техническим достижением в освоении концепции измерений с CS источником является создание АА спек-

трометра высокого разрешения (**HR**), позволяющего регистрировать структуру спектра стационарного поглощающего слоя атомизатора в диапазоне длин волн 200–475 нм. Возможности определения элементов на уровне или ниже пределов обнаружения LS ET AAS демонстрируют коммерческие HR-CS приборы для последовательного ET AAS анализа [8]. Дальнейший прогресс в направлении одновременного многоэлементного ET AAS анализа зависит от решения ряда специфических проблем, связанных со скоростью регистрации спектра, обработкой аналитических сигналов при широком диапазоне определяемых концентраций и техникой атомизации элементов в пробах различной химической природы. Идентификация этих проблем и обсуждение возможностей их решения с учетом теории и опыта «одноэлементной» ET AAS методологии является основной линией данной работы. Соответственно, в первой части книги автор прослеживает этапы освоения метода CS ET AAS с акцентом на теоретических и экспериментальных разработках, которые могут оказаться полезными для многоэлементного проекта. Во второй части технические и методические решения проблемы одновременного определения элементов рассмотрены на примере экспериментальной CS ET AAS установки со спектрометром низкого разрешения. В Приложениях приведены дополнительные материалы, предназначенные для исследователей, непосредственно вовлеченных в работы по многоэлементному проекту.

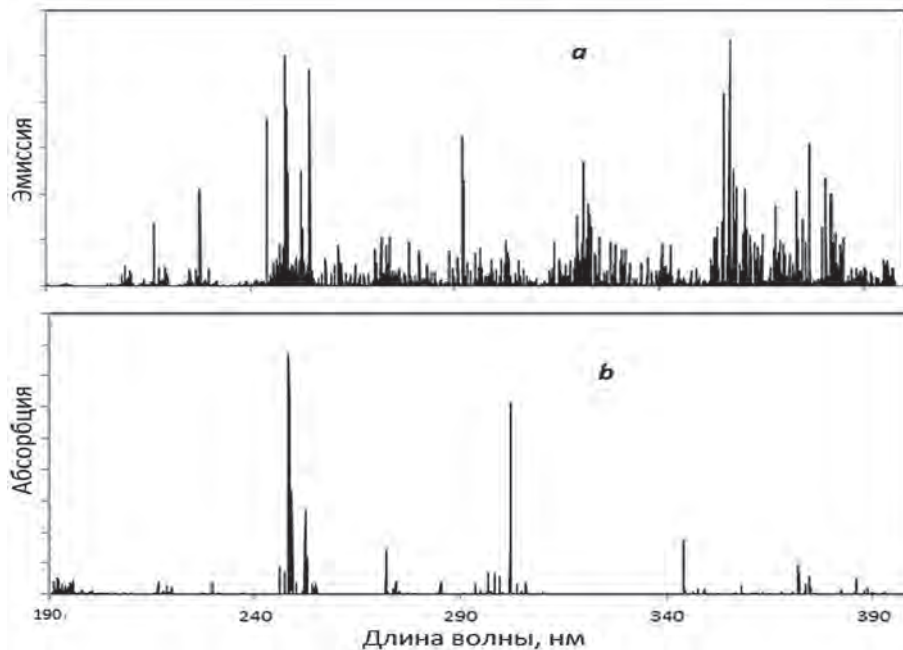


Рис. 1. Спектры железа в ICP эмиссии (*a*) и в GTA абсорбции (*b*).

Fig. 1. ICP emission (*a*) and GTA absorption (*b*) spectra of iron.

Часть 1. Формирование аналитического сигнала в CS ET AA спектрометрии

1. Атомное поглощение

С общими положениями теории и методологии AA анализа можно ознакомиться по книгам Митчела и Земански, Львова, а также Вельца с соавторами [2, 8, 13, 14]. В данном разделе приведены только сведения, имеющие непосредственное отношение к теме одновременного многоэлементного AA определения.

Устройство многоэлементного AA спектрометра включает CS источник излучения, ET атомизатор – графитовую трубчатую печь и спектральный прибор со схемой регистрации. Пробу в виде жидкости, суспензии или, в некоторых случаях, твердого вещества вводят в центр печи и нагревают в атмосфере защитного инертного газа по заданной программе, включающей стадии предварительной термической обработки и атомизации. Термообработка предполагает удаление ряда компонентов из пробы в виде газов и летучих паров, а также модификацию химической формы определяемых элементов. При повышении температуры печи на стадии атомизации происходит испарение пробы. Поток атомов и молекул через сечение печи к открытым концам вызывает поглощение CS излучения. Соответственно, на выходе прибора возникает спектр поглощения, изменяющийся во времени в соответствии с потоком испарения.

Пример 3D спектра поглощения паров пробы, содержащей эквивалентные концентрации 29 металлов, в GTA (см. Часть 2) приведен на рис. 1.1. Спектр включает резонансные линии разных элементов, а также атомные линии, соответствующие энергетическим переходам с близких к основному метастабильных уровней. Ширина линий определяется аппаратной функцией спектрометра. Испарение разных металлов и, соответственно, появление абсорбционных сигналов происходит фракци-

онно. Для некоторых сигналов характерен длительный спад сигнала абсорбции. Наряду с узкими атомными линиями наблюдаются широкополосные спектры молекулярного поглощения и рассеяния.

Для каждого элемента поток испарения

$$J(t) = 2 \cdot N_{\Sigma}(t) \cdot v(t) / L^f, \quad (1.1)$$

определяется общим содержанием $N_{\Sigma}(t)$ газообразных частиц в полости трубчатой печи длиной L^f в момент времени t , включая свободные атомы $N_{M(g)}$ и молекулы элемента, например, газообразные оксиды $N_{MO(g)}$ или димеры $N_{M_2(g)}$, и скоростью переноса паров $v(t)$. Соотношение между содержанием свободных атомов $N_{M(g)}(t)$ и других газообразных или конденсированных фракций зависит от термодинамических свойств элемента и его соединений, а также температуры газа в полости GTA и других факторов, рассматриваемых далее в третьей главе. Скорость транспорта определяется экспериментальными условиями, задающими температуру и темп нагрева печи, а также направления и расход защитного газа.

Содержание определяемого элемента в пробе N_0 соответствует полному количеству пара, прошедшему через объем печи

$$N_0 = \int_0^{\infty} J(t) dt \propto \int_0^{\infty} N_{\Sigma}(t) v(t) dt. \quad (1.2)$$

При испарении пробы сигнал поглощения паров $\bar{A}_v(\lambda, t)$ (v – vapour) на длине волны λ_0 в общем случае включает атомную абсорбцию $A(\lambda, t)$ и спектральный фон молекулярного поглощения и рассеяния света на частицах конденсата (background, $Bg(\lambda, t)$),

$$\bar{A}_v(\lambda, t) = A(\lambda, t) + Bg(\lambda, t) = \lg [I_0(\lambda) / I(\lambda, t)], \quad (1.3)$$

где $I_0(\lambda)$ и $I(\lambda, t)$ – поток излучения до и после прохождения поглощающего слоя паров пробы.

При AA измерениях контур линии поглощения на выходе спектрального прибора $A^F(\lambda, t)$ соответствует интегральной свертке контуров исходной линии $A(\lambda, t)$ и аппаратной функции $F(\lambda)$, с полушириной $\delta\lambda_A$ и $\delta\lambda_F$, соответственно,

$$A^F(\lambda, t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\lambda') A[(\lambda - \lambda'), t] d\lambda', \quad (1.4)$$

где $\int_{-\infty}^{\infty} F(\lambda) d\lambda = 1$. При высоком разрешении прибора ($\delta\lambda_F \leq \delta\lambda_A$) контур $A^F(\lambda, t)$ мало отличается от $A(\lambda, t)$ и, соответственно, измеряемая в центре линии поглощения I_0 величина $A^F(\lambda_0, t)$ достигает максимума $A(\lambda, t)$. Тогда, при полной атомизации ($N_{\Sigma}(t) \rightarrow N_{M(g)}(t)$) и устранении фона, а также при допущении $v(t) = \text{const}$, из (1.2) следует:

$$N_0 \propto (1/\tau) \cdot \int_0^{\infty} [A(\lambda_0, t)] dt, \quad (1.5)$$

где τ – среднее время пребывания паров в зоне поглощения.

Концепции AA измерений с LS и CS источниками сопоставлены на рис.1.2. При LS ET AAS измерениях (рис.1.2, а) на чувствительность и рабочий диапазон измерений влияет самопоглощение линии в источнике излучения, относительный сдвиг линий испускания и поглощения, зависящий от природы защитного газа (см., например, [15, 16]), а также уширение линии по-

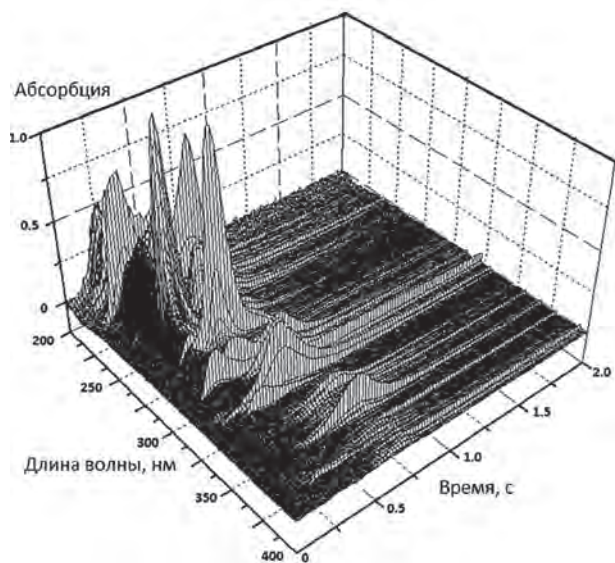


Рис. 1.1. Эволюция спектра поглощения паров пробы, содержащей 0.2 мкг каждого из 29 металлов, в GTA.

Fig. 1.1. Transient vapor absorption spectrum of the sample containing 0.2 μg of each of 29 metals, in a GTA.

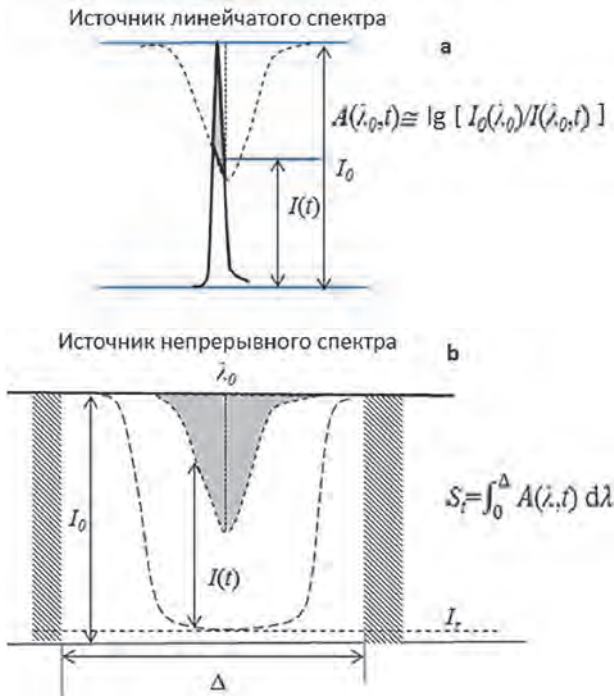


Рис. 1.2. Схемы атомно-абсорбционных измерений с LS (a) и CS (b) источниками излучения.

Fig. 1.2. The patterns of LS (a) and CS (b) atomic absorption measurements.

глощения за счет атмосферного давления и температуры атомизатора [8, 14]. Под влиянием этих факторов для большинства резонансных линий в LS спектрах ламп с полым катодом диапазон пропорциональной зависимости атомной абсорбции от содержания атомов в поглощающем слое ограничен сверху величинами $A(\lambda_0, t) = 0.3 \div 0.4$. При меньших значениях интегральная по времени абсорбция (1.5) не зависит от кинетики испарения определяемого элемента. Превышение диапазона зависимости $A(\lambda_0, t) \propto N(t)$ приводит к непредсказуемым результатам интегрирования (1.5), а при дальнейшем возрастании концентрации пара – к полному поглощению излучения на линии источника LS.

При уменьшении разрешения ($\delta\lambda_A < \delta\lambda_F$) контур линии поглощения на выходе спектрометра определяется аппаратной функцией

$$A^F(\lambda, t) \cong F(\lambda) \cdot S(t), \quad (1.6)$$

где интегральная по контуру линии абсорбция

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\lambda, t) d\lambda = \int_{-\infty}^{\infty} A^F(\lambda, t) d\lambda \quad (1.7)$$

инвариантна по отношению к уширению линии за счет разрешения спектрального прибора или условий атомизации (рис. 1.2, b). Тогда, при $S(t) \propto N_{M(g)}(t)$, и $v = \text{const}$. можно найти содержание элемента в пробе, измеряя поглощение в центре

$$N_0 \propto \int_0^{\infty} [A^F(\lambda_0, t)] dt = F(\lambda_0) \cdot \int_0^{\infty} [S(t)] dt \quad (1.8)$$

или в пределах площади инструментального контура

$$N_0 \propto \int_0^{\Delta} \int_0^{\Delta} [A^F(\lambda, t)] d\lambda dt, \quad (1.9)$$

где $\Delta = (3 \div 4)\delta\lambda_F$. Задавая определенную форму аппаратной функции $F(\lambda)$, например, треугольную, можно

приблизительно оценить отношение истинной величины поглощения в центре линии к измеряемой величине на выходе спектрального прибора

$$A^F(\lambda_0, t) \cong A(\lambda_0, t) \cdot \delta\lambda_A / \delta\lambda_F. \quad (1.10)$$

В условиях АА измерений при малых поглощениях для большинства элементов с массой между 14 и 200 г/моль ширина контура $\delta\lambda_A$ в области длин волн 190-350 нм варьируется в пределах от 0.8 до 2 пм [8]. Эти значения меньше полуширины полосы пропускания спектрометров, используемых в практике АА анализа, от ContrAA-600 с CS источником ($\delta\lambda_F = 2.7-6.7$ пм в интервале длин волн 200-500 нм) до коммерческих LS AAS приборов ($\delta\lambda_F \geq 200$ пм). Таким образом, в зависимости от разрешения спектрометра, абсорбция, измеряемая в центре инструментального контура, может варьироваться в рамках значений от $A^F(\lambda_0) = (0.12 \div 0.7) A(\lambda_0)$ до $A^F(\lambda_0) < 0.005 \cdot A(\lambda_0)$. Следуя сложившейся терминологии, далее в тексте АА приборы относительно высокого и низкого разрешения с полушириной аппаратного контура $\delta\lambda_F < 10$ пм и более 100 пм, соответственно, обозначены аббревиатурами **HR** (High Resolution) и **LR** (Low Resolution).

Задача одновременного определения предполагает регистрацию сигналов абсорбции паров разных элементов, отличающихся на порядки измеряемых величин. В отличие от LS ET AAS (рис. 1.2, a) спектрометрия с источником сплошного спектра, в принципе, предоставляет такую возможность. В этом случае при больших концентрациях определяемого элемента и полном поглощении излучения в центре линии дальнейшее увеличение атомной абсорбции происходит за счет крыльев (рис. 1.2, b). При этом, однако, зависимость функции $S(t)$ и, соответственно, $A^F(\lambda_0, t)$ от содержания атомов $N(t)$ в поглощающем слое становится нелинейной, а измеряемая величина интегральной абсорбции (1.8) или (1.9) оказывается зависимой от кинетики абсорбционного сигнала. Это обстоятельство создает проблему градуировки результатов измерений при различиях в кинетике испарения определяемых элементов для проб разной массы и образцов сравнения.

Одной из причин нелинейности функции $S = f[N_{M(g)}]$ при больших концентрациях атомного пара является резонансное излучение, сопровождающее поглощение света в атомизаторе [17]. Интенсивность резонансной эмиссии $I_r(\lambda, t)$, исходящей из трубчатой печи, пропорциональна величине поглощенного излучения и ограничена телесным углом $\gamma/4\pi$, заданным апертурой пучка света в атомизаторе или оптической схемой прибора:

$$I_r(\lambda, t) = \gamma \cdot [I_0(\lambda) - I(\lambda, t)] / 4\pi. \quad (1.11)$$

Например, для печи длиной 28 и внутренним диаметром 5 мм отношение $\gamma/4\pi$ составляет 0.008 %. Тогда при полном поглощении в центре линии $I(\lambda, t) = 0$, измеряемая величина

$$A(\lambda, t) = \lg \{ I_0(\lambda) / [I(\lambda, t) + I_r(\lambda, t)] \} \quad (1.12)$$

эквивалентна предельному значению абсорбции $A_{\text{lim}}(\lambda_0, t) \cong 2.1$. Соответственно модели, треугольный контур линии поглощения при больших концентрациях атом-

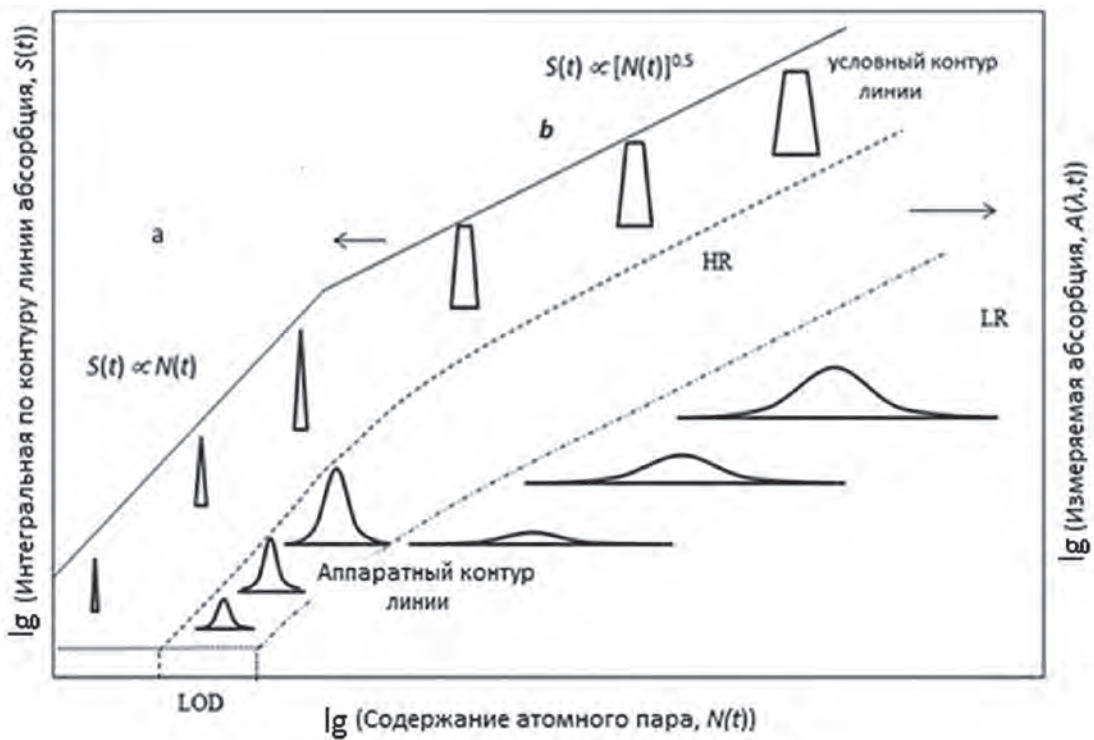


Рис. 1.3. Модель зависимости исходного и аппаратных контуров линии абсорбции от содержания атомного пара в поглощающем объеме при малых (а) и больших (б) содержаниях для HR и LR приборов.

Fig. 1.3. Simulation of the initial and instrumentally broadened absorption line in the HR and LR spectrometers for the small (a) and large (b) atomic vapor contents in the absorption volume.

ного пара преобразуется в трапецидальный с высотой, ограниченной величиной $A_{lim}(\lambda_0, t)$ (рис. 1.3).

С учетом приведенной оценки отношения $A^F(\lambda_0)/A(\lambda_0)$ для HR спектрометра диапазон линейности функции $A^F(\lambda_0) = f(\lambda_0)$ ограничен сверху величиной $A^F(\lambda_0) = (0.25 \div 1.5)$, зависящей от ширины исходной линии и области спектра. Таким образом, если предел обнаружения (limit of detection, **LOD**) задан величиной, например, $A^F(\lambda_0) \cong 0.0044$ (1 % поглощения), то для HR прибора диапазон линейности калибровочного графика составляет $1.7 \div 2.5$ порядка, в то время как для LR спектрометра линейный участок практически отсутствует. Для обоих HR и LR типов спектрометров значительное увеличение концентрации паров за пределы диапазона линейности приводит к известной зависимости $S(t) \propto \sqrt{N_{M(g)}(t)}$ (см. [8]). Согласно теории [17], точка перегиба линейных графиков $\lg S(t) = \lg N_{M(g)}(t) + x$ и $\lg S(t) = 0.5 \cdot \lg N_{M(g)}(t) + y$ на рис. 1.3 для малых и больших концентраций атомов определяется характеристиками спектральной линии и геометрией поглощающего слоя.

Сложившаяся аналитическая практика предлагает ряд технических и методических приемов решения проблем одноэлементного LS или последовательного HR-CS ET AAS анализа: полноту атомизации стараются обеспечить путем оптимизации температурной программы $T(t)$, добавления к пробе химических реагентов или модификации материала печи; коррекцию фона осуществляют методом зеемановского расщепления линий поглощения или эмиссии источника в магнитном поле; условие

пропорциональности $A(\lambda, t) \propto N_{M(g)}(t)$ соблюдают, ограничивая величину $A(\lambda, t)$ за счет разбавления пробы в соответствии с содержанием каждого из последовательно определяемых элементов, а зависимость интеграла (1.2) от скорости массопереноса в какой-то степени уменьшают за счет усовершенствования конструкции атомизатора или просто игнорируют, допуская постоянство среднего времени пребывания атомов в зоне поглощения печи (τ). Недостаточно полное выполнение условий

$$N_{\Sigma}(t) \rightarrow N_{M(g)}(t), \quad (1.13)$$

$$v(t) \propto 1/\tau = const., \quad (1.14)$$

$$A(\lambda, t) = \bar{A}_v(\lambda, t) - Bg(\lambda, t), \quad (1.15)$$

и

$$A(\lambda, t) \propto N_{M(g)}(t) \quad (1.16)$$

при последовательном одноэлементном определении отчасти компенсируют применением градуировочных растворов, близких по составу с пробой и обеспечивающих сходную с пробой кинетику атомизации определяемого элемента.

При одновременном определении разных по термодинамическим свойствам и содержанию элементов использование множества адекватных пробе градуировочных растворов противоречит самой концепции многоэлементного анализа. Соответственно, техника и методология CS ETAAS измерений и расчетов нуждаются в усовершенствовании.

2. Средства измерений

Реализация потенциала CS ET AAS анализа связана, прежде всего, с развитием техники оптических измерений. В этом плане имеет смысл рассмотреть эволюцию средств измерений в АА спектрометрии с учетом возможности дальнейшего использования отдельных (в том числе забытых или отвергнутых) идей и технических решений.

2.1. Спектрометры, источники излучения и фотоприемники

По мере распространения метода Уолша, в 60-х годах прошлого века стали предприниматься попытки заменить в АА оборудовании источники спектров индивидуальных элементов на единый источник непрерывного спектра. Водородную лампу, ксеноновую дугу или W-лампу накаливания использовали для последовательного определения элементов и изучения процессов в пламени, например, в работах [18-23]. Было показано, что для LR спектрометров, предназначенных для АА анализа, такая замена приводит к потере чувствительности определения элементов по атомным линиям на 1.5-2.5 порядка, в то время как спектральный фон ($Bg(\lambda, t)$ в (1.15)) практически не зависит от типа источника. Этот фактор был использован в методе коррекции неатомного поглощения путем последовательных измерений с LS и CS источниками, предложенном Кортиганом и Пикетом [22, 23]. Оптическая схема, содержащая оба источника и устройство автоматической коррекции неатомного поглощения [14, 24], вызывающего ослабление сигнала вплоть до 1-1.7 единиц абсорбции, надолго стала основой «одноэлементных» АА приборов [25, 26].

Впервые попытка многоэлементного АА определения с CS источником (ксеноновая дуга 450 Вт) была предпринята в работах Фува с соавторами [27, 28]. Спектры поглощения Zn, Cd, Ni, Co, Fe, Mn, Mg, Cu и Cr в пламени регистрировали по двухлучевой оптической схеме с помощью сканирующего монохроматора с полосой пропускания 50 нм и фотоэлектронного умножителя (Photomultiplier Tube, PMT), а коррекцию неатомного поглощения при расчете абсорбции осуществляли с помощью аналоговой записи спектра источника на магнитную ленту [28].

Вывод о том, что при использовании CS источника абсорбция, измеряемая в центре линии, обратно пропорциональна ширине полосы пропускания прибора [21, 29], определил развитие HR АА спектрометрии; усилия исследователей сосредоточились на снижении пределов обнаружения за счет разрешения спектрального прибора. Например, сузить аппаратный контур до 1.3 нм при одноэлементном изменении атомной абсорбции в пламени удалось с помощью интерферометра Фабри-Перо в сочетании с монохроматором среднего разрешения [30-32]. Однако, для реализации достигнутого эффекта высокой чувствительности в снижении пределов обнаружения требовался мощный и стабильный источник излучения непрерывного спектра в области 190-400 нм. Такие малошумящие источники, как водородная, дейтериевая или ксеноновая дуга небольшой мощности (30-

70 Вт), не обладали яркостью, достаточной для работы с приборами высокого разрешения, а наиболее мощные (300-450 Вт) ксеноновые лампы высокого давления характеризовались значительным уровнем низкочастотного шума, в основном связанного с блужданием разряда вдоль поверхности катода [33, 34].

Проблема фликкер-шума мощных CS источников длительное время оставалась центральной для HR-CS ААS проекта. Для детектирования полезного сигнала на фоне фликкер-шума и устранения фона пламени было предложено модулировать поток излучения и одновременно сканировать линию поглощения определяемого элемента с помощью вибрирующего интерференционного фильтра, выделяя переменную составляющую, соответствующую абсорбции [30]. Оптическая схема, включающая монохроматор и интерферометр Фабри-Перо с пьезоэлектрическим приводом колеблющейся пластины использовалась в работах [31-32] для последовательного определения ряда металлов. Метод дальнейшего развития не получил, по-видимому, из-за сложности выведения системы на требуемую линию и юстировки прибора.

Более востребованным оказался способ борьбы с фликкер-шумом источника, предложенный Снеллеманом [35], и реализованный О'Хавером и Харнли в конструкции первого многоэлементного АА спектрометра [36-38] с ксеноновой лампой и эшелле полихроматором высокого разрешения и призменным разделителем порядков (рис. 2.1).

Прибор был снабжен простым устройством, содержащим осциллирующую кварцевую пластину, расположенную около входной щели монохроматора, и синхронным детектором, регистрирующим интенсивность излучения источника в центре и вне линии поглощения. Для выделения отдельных линий в двухкоординатной эшеллограмме применяли маски с фиксированными ще-

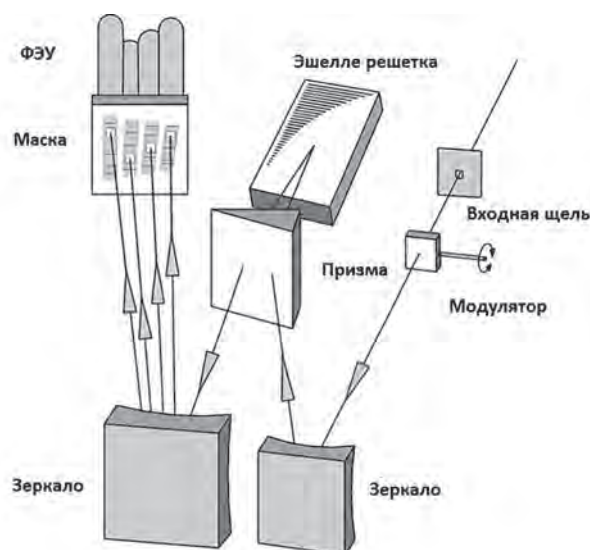


Рис. 2.1. Оптическая схема первого HR-CS атомно-абсорбционного спектрометра О'Хавера и Харнли для одновременного многоэлементного определения.

Fig. 2.1. Optical design of the first atomic absorption spectrometer by O'Haver and Harnly for simultaneous HR-CS multi-element determination.

лями, оснащенными миниатюрными фотоумножителями. В каждом из 20 таких каналов модулированный аналоговый сигнал детектировали и преобразовывали в цифровой; для расширения диапазона измеряемых концентраций в расчетах абсорбции использовали величины интенсивности излучения для разных точек контура линии поглощения, соответствующие определенным фазам модуляции [39]. На базе этого прибора был проведен ряд исследований по оптимизации спектральных параметров, системы модуляции и алгоритмов расчетов [38-42]. Перечень объектов анализа с пламенными и ЕТ атомизаторами, приведенный в обзоре [38], по состоянию на 1986 г. включал около 30 наименований различных органических и минеральных веществ. Главным недостатком прибора его авторы считали относительно высокие пределы обнаружения для элементов с резонансными линиями ниже 280 нм, из-за недостаточной яркости СS источника в этой области длин волн и ограниченной высоты спектральной щели, характерной для эшелле приборов. (Наличие химических помех, также отмеченное в [38], не затрагивает принципиальных достоинств прибора, но характеризует недостаточную эффективность применяемого атомизатора – Д. Кацков (ДК)).

Отдавая должное пионерским работам О'Хавера и Харнли, следует отметить, что в 1977-79 гг. группой авторов из института ГЕОХИ (Москва) были опубликованы работы [43-45], в которых описана 12 канальная установка для многоэлементного АА анализа с полихроматором на базе квантометра МФС-4 и устройством для модуляции длин волн. Пределы обнаружения при работе установки с пламенным атомизатором были близки к величинам, измеренным на стандартном АА оборудовании.

Для селективной модуляции длин волн на участке сплошного спектра, содержащего аналитическую линию, кроме механического перемещения, предпринимались попытки использовать в одноэлементных установках диссектор (фотоприемник, одновременно выполняющий функцию блока периодического сканирования спектра) [46, 47]. Практического применения в АА анализе этот метод не нашел в связи с ограничением рабочего спектрального интервала ниже 300 нм.

Революционные перемены в технике СS ААA связаны с появлением фотодиодных линеек (Photodiode Array, PDA). Беккер-Росс в обзоре [11] назвал преимущества PDA в сравнении с PMT: выше квантовый выход, особенно в ультрафиолетовой части спектра; большее по сравнению с модуляцией длин волн время экспозиции линии поглощения; принципиальная возможность одновременных измерений на нескольких длинах волн. Сопряжение спектрометра, имеющего полосу пропускания около 10 пм, с PDA, содержащими 1024 или 2048 пикселей (PDA светочувствительных элементов), позволило впервые зарегистрировать эволюцию спектра поглощения пробы $\bar{A}_m(\lambda, t)$ при ЕТ атомизации в 3D координатах в виде зависимости абсорбции от номера пикселя p и числа опросов n линейки: $A(p, n)$ [48, 49]. Однако, быстродействие PDA (частота опроса 3 с^{-1}) было недостаточным для количественных измерений интегральной абсорбции, а рабочий спектральный интервал состав-

лял всего 10-12 нм, что ограничивало возможность одновременного определения по резонансным линиям нескольких элементов.

Поскольку применение PDA позволяло нормировать интенсивность излучения в центре линии поглощения λ_0 (пиксель p_0) к величине, одновременно измеренной на некотором расстоянии от центра (пиксели $p_0 \pm \Delta$), значение проблемы фликкер-шума источника излучения существенно снижалось. Соответственно, Моултон, Харнли и О'Хавер в работах [50, 51] заменили систему регистрации ранее описанного [37-41] прибора (рис. 2.1) PDA линейкой и попытались увеличить яркость ксеноновой дуговой лампы за счет импульсного питания. Их исследования показали, что для 300 Вт лампы, нормально работающей при токе 20 А, увеличение тока до 300 А в коротком 0.5 мс импульсе приводит к 18-кратному увеличению средней интенсивности излучения по сравнению с нормальным режимом и, соответственно, к существенному снижению пределов обнаружения. При этом, однако, наблюдается быстрое падение интенсивности излучения источника, что делает применение импульсного питания для стандартных ламп нецелесообразным.

С помощью того же модифицированного прибора Харнли с коллегами провели подробные исследования СS ЕТ ААA метода, включая пределы обнаружения [52-54] и интервалы определяемых концентраций [55, 56]. В частности, было показано, что нижняя граница рабочего диапазона измеряемых сигналов определяется флуктуациями тока PDA, существенно превышающим по амплитуде дробовой шум [52, 53]. Для всех исследованных элементов градуировочные графики в логарифмических координатах представляли собой прямые с наклоном 1 и 0.5 для малых и больших концентраций, соответственно, как показано на рис. 1.2. По мнению авторов, точка пересечения прямых зависела от длины волны линии поглощения и наличия рассеянного света в приборе (Резонансную эмиссию в атомизаторе в качестве причины изменения наклона калибровочного графика не рассматривали – ДК). По мнению авторов [55-56] рабочий интервал градуировочных графиков, в принципе, может быть расширен до шести порядков измеряемых концентраций, причем ограничения определяются наличием спектральных помех и эффективностью очистки печи от определяемого элемента между опытами. Высказанное предложение относительно аппроксимации градуировочных графиков гиперболическими функциями обсуждается далее в главе 5.

В обзоре характеристик фотоприемников, опубликованном в 1997 г., Харнли и Филдс, показали, что регистрация спектра с помощью ССD (Charge Coupled Device, прибор с зарядовой связью или ПЗС) линеек или матриц предпочтительнее по причине низкого в сравнении с PDA выходного шума и высокого быстродействия [57]. Принципиально новые возможности СS-НR АА спектроскопии с 2D ССD матрицей при регистрации спектра поглощения в пламенах были реализованы Беккер-Россом с коллегами [58, 59]. В построенном ими эшелле спектрометре с призмным разделителем порядков использова-

лась CCD матрица 1024x1024 пикселей в спектральном интервале от 200 до 465 нм. В качестве источника непрерывного спектра применяли дейтериевую лампу (Heгаeus 200F). Хотя ее интенсивность была существенно меньше, чем у ксеноновой дуги, спектр лампы лучше коррелировал с чувствительностью прибора, позволяя при разных длинах волн добиться более равномерного распределения токов CCD. Достоинства прибора включали регистрацию обзорного спектра поглощения пламени, возможность одновременного использования разных линий элемента для расширения диапазона определяемых концентраций, а также определение фосфора, серы и галогенов с помощью структурированных молекулярных спектров [60-66]. Поскольку в измерениях было задействовано более 67 000 каналов, время однократного опроса матрицы составляло 2 с. Соответственно, прибор не мог быть использован для регистрации импульсных сигналов абсорбции при электротермической атомизации.

Высокую чувствительность и возможность одновременного многоэлементного анализа с ET атомизацией Харнли совместил в AA приборе на базе коммерческого эшелле спектрометра с сегментированной двухкоординатной CCD матрицей для ICP-AES [67-69]. Матрица была собрана из отдельных CCD линеек таким образом, чтобы соответствовать расположению 114 выбранных линий в фокальной плоскости прибора. Поскольку детектор был разработан для эмиссионного анализа, некоторые резонансные линии в матрицу не вошли. Для других элементов, в том числе Ba (553.6 нм) и As (193.7 нм) на краях рабочего спектрального интервала, аналитические характеристики оказались сопоставимы с LS ET AAS. Критикуя эту конструкцию, авторы [8, 11] отметили, что сегментированная CCD матрица использует всего 5 % спектра, а этого недостаточно для вариации аналитических линий, коррекции структурированного молекулярного поглощения [70-72] или реализации методов определения неметаллов по молекулярным полосам поглощения [73].

Попытки улучшения аналитических характеристик HR приборов за счет регистрации пространственного распределения паров пробы в полости трубчатой графитовой печи были предприняты в работах Гильмутдинова и Харнли [69, 74-76]. Метод предполагал для каждой из выделенных для анализа длин волн, дополнительно одновременное измерение абсорбции вдоль вертикальной оси в сечении печи с последующим интегрированием. Практическая реализация этой идеи в многоэлементном приборе потребовала бы существенного увеличения быстродействия регистрирующего устройства [10].

В целом, недостаточное быстродействие опроса полной двухкоординатной CCD матрицы или отмеченные ограничения сегментированного варианта пока не позволяют в полной мере реализовать возможности одновременного многоэлементного анализа с ET атомизацией при высоком разрешении спектрального прибора. Альтернативой эшелле с двухкоординатной матрицей является спектральный прибор, в котором детектирование последовательности спектров осуществляется с помощью

сборки из нескольких CCD линеек, опрашиваемых параллельно [77, 78]. Такие быстродействующие устройства успешно применяются в атомно-эмиссионном анализе, включая сцинтилляционный вариант метода [79].

В качестве частичного решения проблемы быстродействия Беккер-Росс с коллегами предложили кардинальное усовершенствование «одноэлементного» AA метода. Двойной эшелле монохроматор (DEMON) с CCD линейкой и разрешением около 1.6-3.5 пм/пиксель был построен специально для CS ET AAS [80-83]. Прибор выделяет спектральный интервал около 1 нм вблизи аналитической линии и позволяет быстро перестраивать длину волны в пределах 190-600 нм. В рамках выделяемого участка спектра проводится автоматическая коррекция спектральных помех с помощью крыльев атомной линии поглощения или комбинации спектров известных газообразных соединений, заранее введенных в память прибора [70-72, 84]. Другой особенностью прибора является использование ксеноновой дуги высокого давления (~17 атм в холодном состоянии) с коротким (менее 1 мм) разрядным промежутком. Такая конструкция лампы позволяет получать в плазме вблизи катода горячую точку с температурой около 10000 К и, соответственно, долю излучения с длиной волны ниже 200 нм, достаточную для определения таких элементов как селен и мышьяк с пределами обнаружения лучше, чем в LS ET AAS. Блуждания горячей точки вдоль поверхности электрода компенсируются системой подвижных зеркал, управляемых сигналом обратной связи от специального датчика. Благодаря высокой яркости источника и совершенной системе регистрации, пределы обнаружения практически по всем элементам оказываются ниже, чем при LS ET AAS анализе. Теория и достижения в развитии метода по состоянию на 2004 г. отражены в книге [8]. На основе прототипа, созданного группой Беккер-Росса, фирма Analytik Jena выпустила в 2004 г. первый коммерческий AA спектрометр для последовательного определения элементов в пламени ContrAA 300, а в дальнейшем укомплектовала подобные приборы ET атомизатором (ContrAA 600). Аналитические применения и ограничения этого прибора рассмотрены в обзорах [9, 85]. Авторы [85] отмечают, что улучшение аналитических характеристик метода при последовательном определении элементов было достигнуто за счет существенного усложнения конструкции по сравнению с LS AA приборами. При этом сохранились недостатки «одноэлементного» анализа, а именно, невозможность наблюдения обзорного спектра, отражающего общий состав паров пробы, и недостаточно широкий интервал зависимости $S(t)$ и $N(t)$, обеспечивающей инвариантность интегральной абсорбции по отношению к кинетике испарения пробы.

Попытка совместить высокую чувствительность и возможность одновременного определения элементов в одном из четырех последовательно выделяемых участков спектрального интервала от 193 до 390 нм была предпринята в работе [86]. В качестве CS источника использовали ксеноновую дугу с лазерным возбуждением (LDLS 1500) [87]. В целом, экспериментальная установка

[86] не более чем в два раза уступает по пределам обнаружения спектрометру ContrAA 600. Другие аналитические характеристики этой системы пока еще недостаточно изучены.

Возможность регистрации «по точкам» спектров поглощения молекулярных паров в ЕТ атомизаторах с помощью спектрального прибора относительно низкого разрешения и CS источника впервые была показана Львовым на примере испарения соли KJ [14, 24]. Позже Диттрих применил подобный метод для определения неметаллов по спектрам двухатомных молекул с использованием коммерческого АА прибора [88]. Трудоемкость процедуры и неточность аппроксимации при усреднении спектров в температурном интервале, соответствующем импульсу испарения, не позволили перейти к практическому использованию метода.

Развитие технологии твердотельных детекторов излучения (PDA и CCD) вывело молекулярную спектроскопию паров неорганических веществ на новый уровень. Впервые разрешенные во времени спектры абсорбции паров пробы в диапазоне длин волн 210-350 нм при ЕТ атомизации в графитовой печи для АА анализа были зарегистрированы Титтарелли с соавторами [89-91]. Экспериментальная установка включала дейтериевую лампу, графитовую печь и LR спектрометр JASCO с полосой пропускания 0.3 нм, сопряженный с PDA (512 пикселей). Прибор позволял зарегистрировать до 16 спектров с минимальным временем опроса линейки 50 мс. С этой установкой Титтарелли удалось продемонстрировать перспективы развития молекулярной спектроскопии паров пробы, основанной на технике ЕТ ААС. В частности, были исследованы разрешенные во времени атомные и молекулярные спектры, сопровождающие испарение разных сортов нефти, пигментов и полимеров; молекулярная полоса CS с максимумом около 258.8 нм была использована для определения содержания серы в нефтепродуктах [90]; изучены спектры, сопровождающие атомизацию Ge и Si в графитовой печи [91]. Подобные исследования позже проводил Маджиди с помощью спектрального прибора с полосой пропускания 0.14 нм и PDA из 1024 пикселей [92-94]. В качестве источника CS была использована гелиевая плазма, возбуждаемая неодимовым лазером.

Установка, сходная с описанной в работе [89], была построена в лаборатории Кацкова в Технологическом Университете Претории, ЮАР, в целях исследования процессов, сопровождающих ЕТ атомизацию проб различной химической природы. Установка включала малогабаритный спектрометр Ocean Optics с CCD линейкой (1024 пикселей), и графитовым атомизатором HGA-2000 [95-96]. Благодаря низкому разрешению ($\delta\lambda_F \sim 0.3$ нм), и высокой светосиле спектрометра интенсивность излучения дейтериевой лампы обеспечивала детектирование разрешенных во времени спектров паров пробы в интервале 200-475 нм с частотой 5 спектров/с. Результаты исследований динамики развития спектров паров оксидов, галогидных солей и соединений серы позволили выявить роль материала подложки и модификации поверхности испарения в процессах атомизации [95-105]. В дальнейшем, эта

установка была усовершенствована в части спектрального разрешения и быстродействия в целях одновременного многоэлементного анализа [106-110] (глава 6).

Попытки проведения многоэлементного анализа с источником сплошного спектра и спектрометром низкого разрешения, оснащенного линейным PDA детектором, были предприняты в работах [111-112] с использованием техники «когерентного рассеяния вперед» (Coherent forward scattering, CFS) или «магнитооптического вращения» [113]. В этом методе атомизатор в поперечном магнитное поле помещается между скрещенными поляризаторами, что в исходном состоянии соответствует полному затемнению детектора. Поглощение проходящего резонансного излучения парами пробы вызывает вращение плоскости поляризации и, соответственно, засветку PDA, пропорциональную концентрации паров пробы. Величина отношения сигнал/шум на выходе прибора зависит, главным образом, от качества поляризаторов.

2.2. Атомизаторы

С момента возникновения ЕТ ААС особое внимание исследователей привлекала разработка устройств, обеспечивающих полную атомизацию определяемых элементов, независимо от природы анализируемого образца, свободу от разного рода помех и низкий предел обнаружения (см., например, обзор Фреха [114] и книгу Джексона [115]). Среди описанных моделей целый ряд оригинальных конструкций не был освоен производителями коммерческого оборудования по причине сложности аналитической процедуры, нецелесообразной при последовательном определении. Некоторые характеристики известных типов атомизаторов рассмотрены далее с точки зрения возможности использования при одновременном многоэлементном анализе.

Первый электротермический атомизатор – «графитовая кювета», разработанный Львовым, включал графитовую трубчатую печь и независимо нагреваемый электрод в камере, обеспечивающей повышенное давление аргона [14] (рис. 2.2). Жидкую пробу объемом 1-2 мкл дозировали на торец угольного электрода, предварительно обработанного слабым раствором полисти-

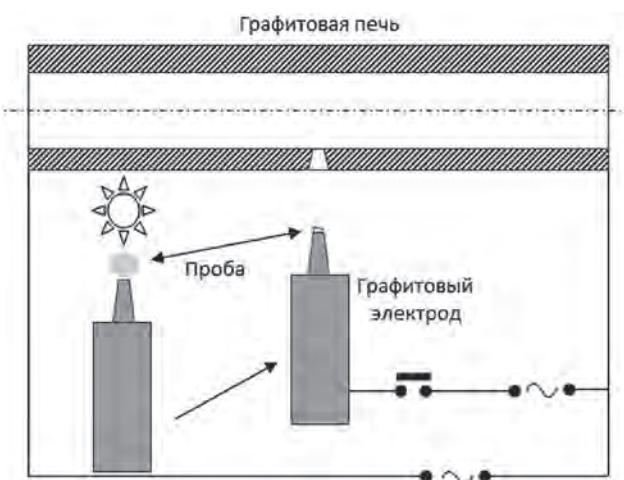


Рис. 2.2. Атомизатор «графитовая кювета» Львова [14].

Fig. 2.2. GTA "graphite cuvette" by L'vov [14].

рола для формирования гидрофобной пленки, и высушивали под ИК лампой. Затем электрод перемещали в камеру и импульсно испаряли сухой остаток в печь, нагретую до постоянной температуры. Предложенный принцип атомизации и его практическая реализация гарантировали максимальное соответствие требованиям (1.13) и (1.14), то есть, высокую степень декомпозиции соединений пробы и постоянство скорости массопереноса паров за время импульса абсорбции. Геометрия печи (длина 40 и внутренний диаметр 1.5-2.5 мм) и замедленный за счет повышенного давления вынос паров из просвечиваемой полости обеспечивали определение элементов вплоть до 10^{-13} - 10^{-14} г. Сложность и трудоемкость процедуры дозирования, однако, обесценивала перечисленные достоинства метода при рутинном одноэлементном анализе растворов. Можно предположить возможность использования высокой чувствительности «кюветы» для измерения концентраций нескольких элементов, например, при контактном или искровом переносе анализируемого вещества на электрод.

В аналитической практике «графитовая кювета» уступила место более простым и удобным в эксплуатации устройствам на основе трубчатой печи Массмана с продольным нагревом [4]. В этих атомизаторах пробу вводили через дозировочное отверстие в центр на стенку графитовой трубчатой печи, а затем испаряли путем нагрева самой печи. Упрощение методологии измерений вызвало целый ряд проблем. В частности, оказалось, что низкая температура при испарении легколетучих соединений и пространственная неизотермичность печи приводят к неполной атомизации, а неопределенность скорости массопереноса $v(t)$ при изменении температуры испарения пробы – к нарушению пропорциональности (1.14); конденсация паров пробы вблизи охлаждаемых контактов вызывает сигналы «памяти», для удаления которых требуется значительное повышение температуры. Соответственно, были предприняты многочисленные попытки модификации трубчатых атомизаторов, направленные на устранение этих недостатков, а также на их адаптацию к анализу проб различной физической природы, в частности, органических жидкостей и твердых веществ.

Различные варианты усовершенствования трубчатых печей связаны с попытками стабилизации скоро-

сти массопереноса, создания протяженной изотермичной зоны поглощения и увеличения степени атомизации за счет температуры газа в полости печи, а также снижения пределов обнаружения за счет повышения плотности атомного пара в импульсе испарения [116-118].

Проблему пространственной изотермичности для продольно нагреваемой печи коммерческих атомизаторов длиной 28 мм и сечением внутренней полости 5 или 6 мм предлагали решать путем профилирования внешней или внутренней поверхности графитовой трубки [108, 119-121]. Некоторые из таких печей нашли применение в современных АА приборах (рис. 2.3)

Различные варианты трубчатых печей, предложенные и исследованные в 80-90 гг. включали, как элемент конструкции, специальный испаритель – платформу для размещения пробы [124] (рис. 2.4, а). При росте температуры печи платформа нагревается за счет лучеиспускания стенок с задержкой; таким образом, пары пробы переносятся к концам печи через зону повышенной, по сравнению с платформой, температуры. Соответствующая технология АА определения элементов включает быстрый нагрев и стабилизацию температуры печи с платформой на заданном уровне (концепция STPF, Stabilized Temperature Platform Furnace [125]). Хотя возможности стабилизации температуры газа в печах с платформой были переоценены [126-128], способ быстрого нагрева с использованием максимальной мощности источника был использован в большинстве коммерческих ЕТ ААС приборов. Решающим фактором для внедрения методики STPF в практику явилась химическая модификация и термообработка пробы на платформе, приводящие к декомпозиции легколетучих соединений определяемых элементов и к сдвигу процессов испарения к высоким температурам печи [129-134].

Эффективность атомизатора печь с платформой зависит от скорости нагрева и отношения площади поверхности к массе испарителя. В теории (глава 3), максимальная задержка выхода паров в зону поглощения происходит при использовании компактного испарителя (например, в форме цилиндра) с высокой теплоемкостью (рис. 2.4, б). Впервые способ АА измерений в печи с балластом был предложен Кацковым и Гринштейном [135]. Было показано, что при нагреве печи с танталовым цилиндрическим балластом после испарения со стенки

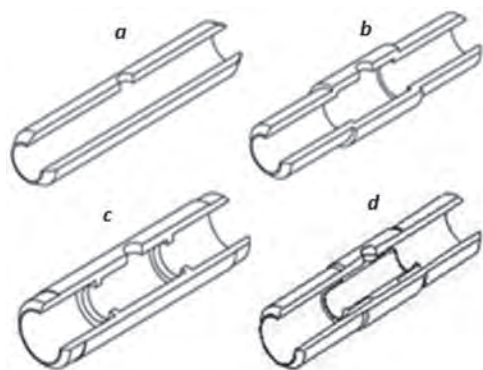


Рис. 2.3. Продольно нагреваемые графитовые печи – атомизаторы Shimadzu (a, b) и Varian (c, d) [122, 123].

Fig. 2.3. Longitudinally heated graphite tube atomizers Shimadzu (a, b) and Varian (c, d) [122, 123].

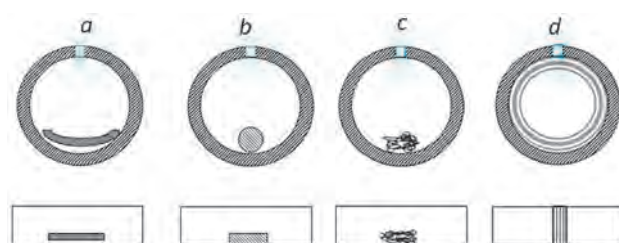


Рис. 2.4. Продольно нагреваемые GTA с платформой (a), балластом в виде цилиндра из тантала или графита (b) и коллектором из вольфрамовой проволоки (c) и углеграфитового волокна (d).

Fig. 2.4. Longitudinally heated GTA furnished with a platform (a), ballast of Ta or graphite shaped as a cylinder (b) and collector of W-wire (c) or carbon fiber (d).

присходит перенос паров пробы на балласт, а затем выход атомов в зону поглощения при более высокой температуре газа. Перенос паров сопровождается модификацией соединений определяемого элемента. В работе [136] балласт-коллектор, представляющий собой тугий жгут из тонкой вольфрамовой проволоки (рис. 2.4, *c*) применяли при анализе органических жидкостей для предотвращения смачивания и растекания пробы по поверхности печи.

Применение компактного балласта позволило уменьшить по сравнению с печью с платформой диаметр зоны поглощения излучения. Теория массопереноса в печи с балластом была разработана и использована для оптимизации параметров атомизатора в отечественном спектрометре КВАНТ.Z [137, 138] фирмы КОРТЕК [139]. Трубчатая печь 16.5 мм длиной с полостью в центральной части и внутренним диаметром вблизи концов 3.5 мм нагревалась со скоростью 10 К/мс; балластом служил графитовый или танталовый стержень длиной 10 и диаметром 1 мм [138]. В сочетании с химической модификацией пробы атомизатор обеспечивал инвариантность результатов определения свинца в органических жидкостях, морской воде и растворах HNO_3 , несмотря на существенную разницу в кинетике испарения. Этот атомизатор в дальнейшем послужил прототипом печей

с внутренним диаметром 2.5 мм и длиной 18 или 28 мм с кольцевым балластом-коллектором из углеродного волокна, применявшихся для одновременного многоэлементного анализа [107-109] (рис. 2.4, *d* и рис. 2.5).

Высокую концентрацию паров на стадии атомизации создавали в коротком (менее 1 с) импульсе испарения пробы за счет увеличения скорости нагрева (10 К/мс) и уменьшения внутреннего диаметра полости [107, 108]. Эффект «памяти» был снижен или устранен путем импульсного многократного (до 5 раз) нагрева печи на стадии очистки и удаления паров из просвечиваемого объема за счет эффекта Вентури, создаваемого газовым потоком, направленным перпендикулярно оси печи. Положение коллектора в печи схематически показано на рис. 2.5. Низкая теплопроводность и высокая адсорбционная способность углеродного волокна обеспечивали сдвиг сигналов атомизации легколетучих элементов в зону установившейся температуры печи.

Альтернативный подход, предложенный Зимером, предполагал создание изотермичной зоны трубчатой печи 18x5 мм за счет бокового нагрева с помощью 4 контактов [140]. Впоследствии эта идея привела к созданию атомизаторов с интегрированными контактами для поперечного нагрева печи (рис. 2.6, *a* и рис. 2.7, *a*),

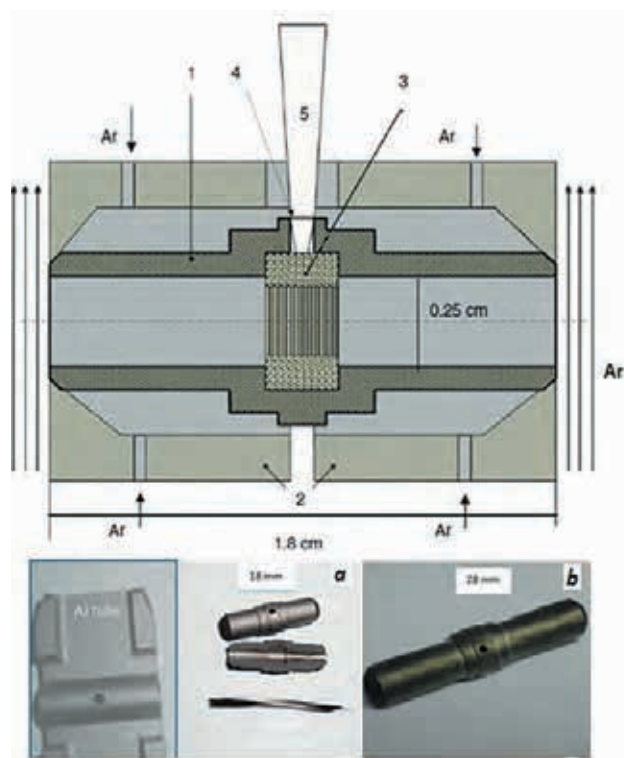


Рис. 2.5. Атомизаторы: *a* [108] и *b* [107] в сравнении со стандартной печью Analytik Jena: 1 – графитовая печь с пиропокрытием; 2 – электроконтакты; 3 – коллектор – углеродное волокно; 4 – дозирующее отверстие; 5 – накончник микропипетки.

Fig. 2.5. The atomizers from Refs. [108] (*a*) and [107] (*b*) by comparison with a transverse heated GTA Analytik Jena: 1 – pyrocoated graphite furnace, 2 – electric contacts, 3 – carbon fibre as a collector, 4 – dosing hole, 5 – microtip.

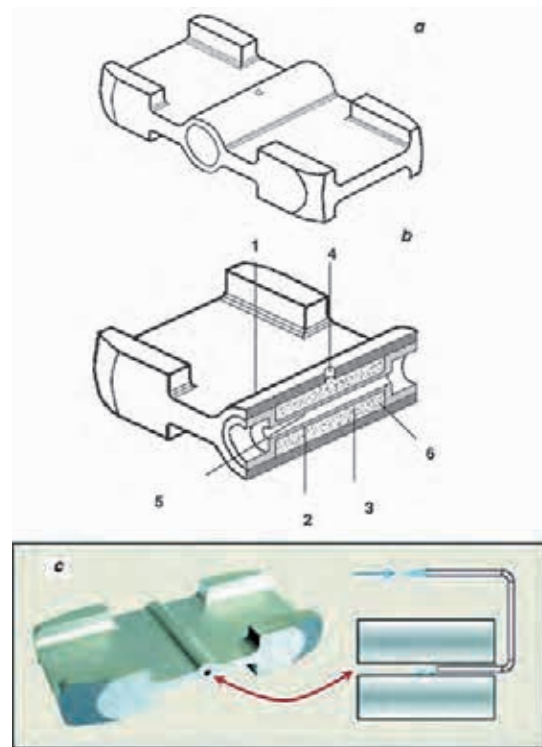


Рис. 2.6. GTA спектрометра ContrAA-600 (Аналитик Йена) (*a*) и его модификации из работ [143] (*b*) и [144] (*c*): 1 – графитовая печь с пиропокрытием, 2 – графитовый фильтр, 3 – коллектор из углеродного волокна, 4 – дозирующее отверстие и 5 – аналитическая зона диаметром 2 мм.

Fig. 2.6. GTA of the ContrAA-600 spectrometer (Analytik Jena) (*a*) and its modifications from Refs. [143] (*b*) and [144] (*c*): 1 – pyrocoated graphite furnace, 2 – graphite filter, 3 – carbon fiber collector, 4 – dosing hole and 5 – absorption volume, 2 mm in diameter.

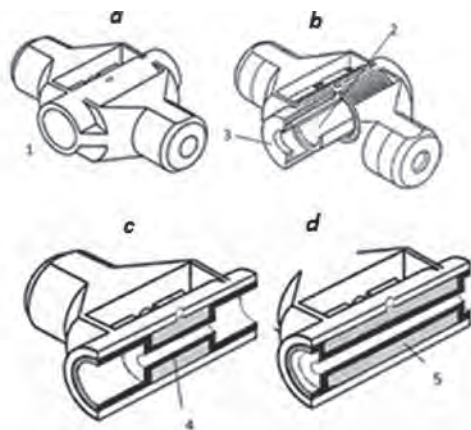


Рис. 2.7. Атомизатор с поперечным нагревом, THGA, Перкин-Эльмер (a, b) и его модификации из работ [145, 146] (c, d): 1 – графитовая печь с пиропокрытием, 2 – интегрированная платформа, 3 – диафрагма, 4 – графитовый фильтр, 5 – коллектор из углеродного волокна.

Fig. 2.7. A transverse heated graphite atomizer, THGA, Perkin Elmer (a and b) and modifications from Refs. [145, 146] (c, d) 1 – pyrocoated graphite furnace, 2 – integrated platform, 3 – diaphragm, 4 – graphite filter, 5 – carbon fiber collector.

используемых в HR-CS ET AAS спектрометрах фирмы Аналитик Йена [141] и спектрометрах Перкин-Эльмер с зеemannовской коррекцией спектральных помех [142].

В контексте возможности снижения пределов обнаружения при многоэлементном анализе жидких проб имеет смысл также упомянуть публикации [144, 147-149]. При работе с прототипом ContrAA спектрометра уменьшение внутреннего диаметра печи (рис. 2.6, c) до 2 мм и устранение дозирующего отверстия (дозирование через торец печи) повысило чувствительность определения элементов от 6 до 12 раз по сравнению со стандартной печью диаметром 5.8 мм. Исследования [147-149], выполненные на базе HR-CS спектрометра с диодной линейкой, показали, что замедление выхода паров за счет диафрагмирования концов печи, перекрытия дозирующего отверстия и повышения давления инертного газа позволяет увеличить чувствительность определения Cd, Cr, Mn и Pb от 13 до 22 раз.

Перспективы одновременного многоэлементного анализа твердых веществ становятся особенно привлекательны при ограниченном объеме анализируемого материала или сложной и трудоемкой процедуре пробоподготовки. Возможности прямого определения элементов в природных и технологических материалах в АА анализе в основном пытались реализовать с помощью ET атомизаторов, включающих трубчатую печь с портом для ввода сменных полукрытых контейнеров (лоточка, чашка) с пробой. Пробы вносятся в контейнер по весу; нагрев контейнера производится за счет печи. Схемы этих и некоторых других коммерческих устройств для последовательного ET AAS анализа твердых веществ представлены в книге Курфюрста [150] и в обзорах [151, 152]. Авторы перечисляют проблемы анализа твердых проб: возможность загрязнения при взвешивании и переносе контейнера, разный вес проб в парал-

ельных определениях, затруднения при разбавлении или уменьшении навески, спектральные помехи и низкая эффективность химической модификации для компактных образцов, различия в кинетике атомизации проб и образцов сравнения. Тем не менее, полезность метода оказывается бесспорной, например, при анализе графитового порошка или углеродных нанотрубок, использованных как сорбенты для экстракции золота из геологических образцов [153, 154] или при определении серы в твердых пробах с Pd модификатором в виде суспензии наночастиц [155].

Некоторые из перечисленных проблем могут быть решены на базе существующей техники атомизации при одновременном определении нескольких элементов. Например, показано, что оценка массы пробы возможна с помощью элемента внутреннего стандарта, заранее внесенного в анализируемое вещество [85, 156, 157]. Автоматический дозатор жидкостей может быть использован для анализа твердых проб, приготовленных как суспензии (slurry) [42, 158, 159].

В целях снижения спектральных помех при импульсном испарении проб в работах [160-162] (см. обзор [163]) были использованы методы фильтрации паров пробы через графит. Порошкообразную пробу смешивали с угольным порошком для предотвращения спекания при нагреве и помещали в кольцеобразную полость разборной печи, отделенную от зоны поглощения света перегородкой из пористого графита (рис. 2.8, a) или в капсулу из того же материала (рис. 2.8, b и c). Жидкую пробу или суспензию анализируемого порошка вводили в полость между стенкой печи и графитовым фильтром (рис. 2.8, d) с помощью дозатора жидкостей. При электрическом нагреве печи (a, c, d) или самой капсулы (b) пары пробы поступали в про-

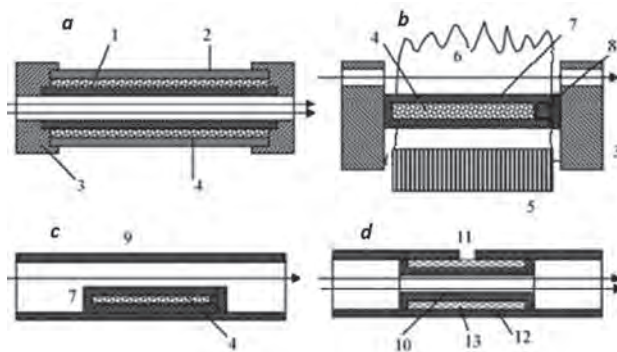


Рис.2.8. Атомизаторы с фильтрацией паров через графит (a - d): 1 и 2 – трубки из пористого и плотного графита, соответственно; 3 – электроконтакты; 4 – порошкообразная проба, смешанная с угольным порошком; 5 – горелка; 6 – пламя; 7 – графитовая капсула; 8 – пробка; 9 – печь с пиропокрытием; 10 – графитовый вкладыш; 11 – дозирующее отверстие; 12 – кольцевая полость; 13 – углеродное волокно.

Fig. 2.8. Atomizers using vapor filtration through graphite (a-d): 1, 2 – tubes of porous and dense graphite, respectively; 3 – electric contacts; 4 – powdered sample mixed with graphite powder; 5 – burner; 6 – flame; 7 – graphite capsule; 8 – plug; 9 – pyrocoated tube; 10 – graphite insert; 11 – sampling hole; 12 – ring shaped cavity; 13 – carbon fiber.

свечиваемую зону атомизатора (в случае *b* – пламени) сквозь нагретый графит. На этой стадии в результате взаимодействия с углеродом происходила модификация состава паров и, соответственно, уменьшение неатомного поглощения. Одновременный многоэлементный анализ угля в работе [164] осуществляли путем введения суспензий в атомизатор (рис. 2.8, *d*) на основе трубчатой печи HGA-500.

На практике при последовательном одноэлементном определении применение трудозатратной технологии приготовления и дозирования порошковых проб с использованием разборной печи или капсулы нецелесообразно. Однако, применение капсул (рис. 2.8, *c*) вместо открытых контейнеров может оказаться полезным при одновременном многоэлементном анализе. В современном варианте атомизатора (рис. 2.8, *d*) основными элементами конструкции являются продольно или поперечно нагреваемая печь с пиропокрытием внутренней поверхности и фильтр-вкладыш из спектрально-угля в форме катушки с полой центральной частью вдоль оси (рис. 2.6, *b* и рис. 2.7, *c* и *d*). При анализе растворов (в том числе органических) в полость помещают коллектор из углеродного волокна, предотвращающий смачивание фильтра и растекание жидкости. Атомизатор-печь с фильтром применяли в ААС с источником линейчатого спектра для анализа пищевых продуктов, биоматериалов, жидких топлив, а также для определения ртути [165-174]. В приборах высокого и низкого разрешения с источником сплошного спектра атомизатор-печь с фильтром применяли в работах [143] и [164], соответственно, для последовательного и одновременно определения элементов.

Двухступенчатые атомизаторы, включающие трубчатую печь и независимо нагреваемый испаритель, позволяют разделять АА сигналы от легко- и менее летучих соединений определяемого металла при более полной диссоциации молекулярного газа и, предположительно, постоянной скорости переноса паров через аналитическую зону [175-180]. Конструкция устройства [177], разработанного специально для АА термодинамических исследований, предоставляла возможность отдельно контролировать температуру атомизатора и испарителя, а также варьировать состав атмосферы и материал нагреваемых элементов конструкции [175, 181].

Два варианта двухступенчатых атомизаторов из работ [114, 180] и [178, 182], выполненных под руководством Фреха и Гринштейна, соответственно, показаны на рис. 2.9. В атомизаторе (*a*) жидкую пробу (или суспензию) дозируют в стакан-испаритель с независимым нагревом сквозь пространство печи. Пары анализируемого вещества переносятся в печь за счет конвекции. Применение модифицированного двухступенчатого атомизатора (*a*) в комбинации с HR-CS спектрометром описано также Смит и Харнли [149]. В атомизаторе (*b*) независимый испаритель позволяет разместить балласт-коллектор для органических жидкостей или приспособления для фильтрации паров через нагретый графит. Пары пробы вводят в печь-атомизатор через боковое отверстие потоком аргона. Установка позволяла проводить прямое опреде-

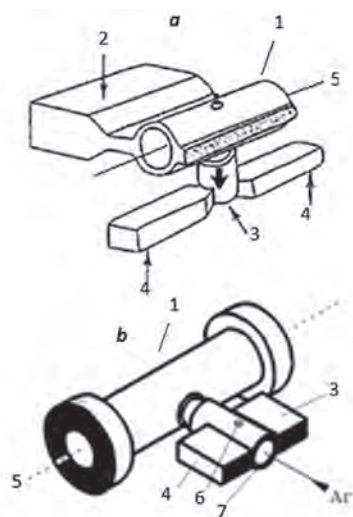


Рис. 2.9. Двухступенчатые атомизаторы из работ [114, 179] (*a*) и [178, 182] (*b*): 1 – графитовая печь – атомизатор; 2 – электрический контакт атомизатора (а – интегрированный); 3 – испаритель; 4 – электрический контакт испарителя; 5 – оптическая ось; 6 – дозировочное отверстие для жидких проб; 7 – порт для ввода контейнера с твердыми пробами.

Fig. 2.9. Two-step atomizers from Refs. [114, 179] (*a*) and [178, 182] (*b*): 1 – graphite furnace – atomizer; 2 – integrated electric contact of the atomizer; 3 – vaporizer; 4 – electric contact of the vaporizer; 5 – optical axis; 6, 7 – sampling ports for liquids and solids, respectively.

ление Cd и Pb в пищевых продуктах, полимерных материалах и минералах без использования химических модификаторов.

Заманчивые перспективы для одновременного многоэлементного анализа представляют методы пробоподготовки, включающие модификацию пробы испарением с переносом паров на холодный коллектор, например, платформу или специальный зонд. При этом такие компоненты пробы как, например, фосфаты, сульфаты и нитраты полностью или частично разлагаются, а продукты реакции удаляются в виде газообразных соединений. После конденсации паров коллектор используется как независимый источник паров пробы. Впервые этот метод был опробован Холкомбом при анализе образцов золы, речных отложений, листьев растений и бумажных фильтров [183]. Пробу испаряли в печи с коллектором – танталовой лентой, охлаждаемой потоком газа. После снятия охлаждения и остановки газового потока пары пробы поступали в аналитическую зону и диффундировали к концам печи. В устройствах с независимым нагревом испарителя и печи сама печь служила сначала коллектором паров, а затем атомизатором [178, 182, 184]. В устройстве АТЗОНД [185-187] пары из печи с пробой сначала конденсировали на зонде, расположенном вблизи дозировочного отверстия, затем зонд вводили в нагретую печь. Устройство может использоваться как дополнительное оборудование в сочетании с различными печами в LS или HR-CS ET AAS спектрометрах.

Способ пробоотбора путем электростатического осаждения аэрозолей на внутренней стенке трубчатой печи был применен Торси и Палмизано для анализа

атмосферных загрязнений [188], и, впоследствии, Германом с коллегами [111, 112, 189] для анализа твердых проб. Анализируемое вещество испаряли в специальном устройстве, а газообразные продукты электростатически осаждали на одной или нескольких платформах, которые затем последовательно вводили в печь (HGA-600) для определения нескольких элементов методом магнитооптического вращения.

3. Поглощающий слой

Оптимальная технология многоэлементного АА определения должна обеспечить в одном опыте максимально полную атомизацию элементов, находящихся в пробе в виде химических соединений различной термической стабильности и летучести. При этом широкий диапазон измеряемых концентраций и необходимость использования единой для определяемой группы элементов температурной программы существенно усложняют проблему. Попытки отыскать подход к ее решению на основе теории (см. например, [190-193]) наталкиваются на недостаточность информации относительно физико-химических процессов, вовлеченных в формирование поглощающего слоя, включая особенности испарения соединений, химические превращения в пробе, взаимодействие определяемого элемента с материалом печи, газами атмосферы в зоне поглощения излучения и т.п. Характер этих процессов определяет степень атомизации элементов, форму аналитических сигналов и сопутствующие испарению пробы явления, проявляющиеся в виде широкополосного или структурированного неатомного поглощения или излучения. Выявление основных механизмов атомизации является необходимым звеном решения задачи устранения помех и разного рода влияний на результаты одновременного определения больших и малых содержаний элементов.

3.1. Массоперенос

Простейшая модель транспорта паров была предложена Львовым для графитовой «кюветы», изотермично нагретой до постоянной температуры (рис. 2.2) [14]. Согласно модели, пары пробы, импульсно введенные в центр печи длиной L^f , диффундируют через торцы в свободный объем. При допущении стационарного градиента концентрации содержание атомов в полости печи в газовой фазе

$$N_{M(g)}(t) = N_0 \cdot \exp(-t/\tau), \quad (3.1)$$

и, соответственно, абсорбция $A(\lambda, t)$ и интегральная абсорбция (1.5) зависят от времени пребывания паров в печи,

$$\tau = L^2 / 8 \cdot D_T. \quad (3.2)$$

При этом коэффициент диффузии паров металла

$$D_T = D_0 \cdot (P / P_0) \cdot (T^g / T_0)^\alpha, \quad (3.3)$$

определяется давлением P и температурой газа в поглощающем объеме T^g (значения P_0 и T_0 соответствуют нормальным условиям, 0,101 МПа и 273 К) (рис. 3.1). Величины параметров D_0 и α , рассчитанные на основании молекулярно-кинетической теории в [194, 195], представлены в табл. 3.1.

При более точном описании процесса переноса паров было показано, что

$N_{M(g)}(t) \rightarrow N_0$ при $t < 0.15\tau$ (пары полностью остаются в объеме печи), то есть, что выражение (3.1) справедливо при $t > 0.15\tau$ [197]. На практике, такая теоретическая возможность была реализована в опытах Вудриффа [198] при импульсном введении пробы в длинную (13 см) графитовую печь.

Для ЕТ атомизаторов с нестационарным нагревом на основе печи Массмана, используемых на практике, было предложено находить концентрацию свободных атомов в объеме поглощения с помощью уравнений баланса потоков испарения и выноса паров [120,198-200]

$$dN_{M(c)}/dt = -k(T^s) \cdot N_{M(c)}, \quad (3.4)$$

$$dN_{M(g)}/dt = k(T^s) \cdot N_{M(c)} - v(t) \cdot N_{M(g)}/L^f, \quad (3.5)$$

где $N_{M(c)}$ – содержание металла в конденсированной (с, condensed) фазе, а

$$k(T^s) = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT^s) \quad (3.6)$$

– скорость испарения при температуре поверхности подложки (s, substrate) T^s , заданная постоянными уравнения Аррениуса, k_0 и E_a [198, 201-206] (физический смысл этих параметров обсуждается в последующих главах).

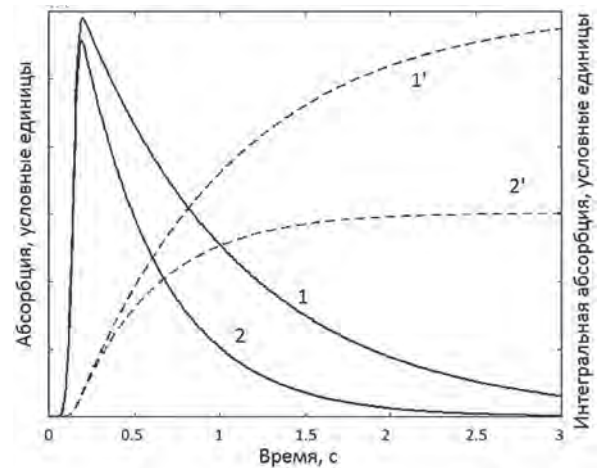


Рис. 3.1. Теоретическая зависимость абсорбции (1, 2) и интегральной абсорбции (1', 2') от времени для «кюветы» длиной 42 мм и внутренним диаметром 2.5 мм при значениях параметров $D_0 = 0.05 \text{ см}^2/\text{с}$ и $\alpha = 1.75$ и температурах печи $T = 2400$ (1, 1') и 2700 К (2, 2').

Fig. 3.1. Theoretical dependence of absorbance (1, 2) and integrated absorbance (1', 2') on time for the “cuvette” of 42 and 2.5 mm in length and internal diameter, respectively, calculated using parameters $D_0 = 0.05 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\alpha = 1.75$ and temperatures $T = 2400$ (1, 1') and 2700 К (2, 2').

Скорость выноса паров $v(t)$ при переменной температуре печи и наличии внутреннего потока защитного газа определяется процессами диффузии и конвекции. На время пребывания атомов в зоне поглощения также влияют пространственная неизотермичность, площадь поверхности испарения пробы, вынос пара через дозировочное отверстие и сквозь стенки, а также конденсация вблизи охлаждаемых концов печи [202, 207-212].

Применение пиролитического покрытия графита [213-215], оптимальных программ нагрева при атомизации отдельных элементов, улучшение пространственной изотермичности зоны поглощения за счет бокового нагрева печи, замедление диффузии за счет конфигурации полости или увеличения давления защитного газа [116, 117, 121, 210-219] в той или иной степени устраня-

Таблица 3.1

Коэффициенты диффузии паров металлов в аргоне при нормальном давлении

Table 3.1

Diffusion coefficients for metal vapours in argon at normal pressure

Элемент	Эксперимент*1			Теория*2	
	Температурный диапазон, К	D_0 , см ² /с	α	D_0 , см ² /с	α
Ag	1673-2473	0.09	2.00	0.079	1.89
Al	-	-	-	0.112	1.90
Au	1673-2873	0.08	1.72	0.070	1.92
As	-	-	-	0.073	1.97
Ba	-	-	-	0.087	1.69
Be	-	-	-	0.229	1.79
Bi	2073-2673	0.09	1.68	0.069	1.91
Ca	-	-	-	0.124	1.70
Cd	1673-2073	0.14	1.74	0.152	1.68
Co	-	-	-	0.097	1.89
Cr	-	-	-	0.103	1.88
Cu	-	-	-	0.093	1.91
Fe	-	-	-	0.079	1.96
Ga	2273-2873	0.12	1.73	0.102	1.87
In	1673-2673	0.11	1.78	0.091	1.84
K	-	-	-	0.099	1.78
Li	-	-	-	0.211	1.84
Mg	-	-	-	0.179	1.67
Mn	2473-2873	0.15	1.60	0.130	1.70
Na	-	-	-	0.133	1.81
Ni	-	-	-	0.094	1.93
Pb	2073-2973	0.09	1.76	0.079	1.84
Pd	-	-	-	0.110	1.81
Sb	2073-2673	0.08	2.12	0.072	1.95
Se	-	-	-	0.077	1.95
Si	-	-	-	0.094	1.95
Sn	2273-2873	0.09	1.83	0.076	1.90
Sr	-	-	-	0.094	1.69
Te	-	-	-	0.067	1.94
Tl	1473-2273	0.08	1.93	0.100	1.79
Zn	1473-2273	0.19	1.60	0.178	1.71

Примечания: *1 – для обозначенного температурного интервала [196], *2 – для интервала температур 1500-2500 К [195], «-» – измерения не проводились.

ют воздействие неконтролируемых факторов на транспорт паров пробы.

При учете основных процессов скорость массопереноса определяется эффективной температурой газа в печи, T^s (К), скоростью нагрева и величиной внутреннего потока газа in (internal) (м³·с⁻¹)

$$v(T^s) = 8 \cdot D_T / L^f + 2 \cdot in \cdot g \cdot T^s / (\pi \cdot D^2) + g \cdot L^f \cdot dT^s / dt, \quad (3.7)$$

где $g = 3.67 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ – коэффициент термического расширения аргона.

Совместное решение уравнений (3.4), (3.5) и (3.7) при заданных параметрах k_0 и E_a позволяет найти форму сигнала абсорбции $A(\lambda, t) \propto N_{M(g)}(t)$, если известна зависимость температуры печи T^f , подложки T^s и температуры газа T^s от времени.

При исследованиях воздействия факторов массопереноса на аналитический сигнал эффективную температуру газа при нагреве атомизатора измеряли по инверсии излучения линии натрия [126], а также путем последовательного измерения атомной абсорбции на двух линиях одного элемента, соответствующих переходам с разных нижних подуровней. В качестве термометрических использовали пары линий элементов разной летучести: In, Ga, Pb, Sn, Fe и Ni в излучении ламп с линейчатым спектром [220-226]. Для оценки кинетики нагрева газа в печи с коллектором (рис. 2.5, а) в установке для многоэлементного анализа с источником сплошного спектра одновременно измеряли абсорбцию по линиям поглощения In [108]. Аналогичные измерения по линиям Pd 244.79 и Pd 324.27 нм, принадлежащих основному и возбужденному (0.81 эВ) энергетическим подуровням, были позже предприняты для коммерческих печей Varian Partitioned и Varian Omega [110] (подробнее, см. раздел 8.3).

Пространственное распределение температуры в полости коммерческих печей для АА анализа исследовали с помощью метода когерентной антистоксовой рамановской спектроскопии (CARS) [127, 128]. Измерения показали, что температура газа в трубчатой печи при реальных скоростях нагрева следует температуре стенки, $T^s \cong T^f$, а в печи с платформой зависит от температурной программы.

Программа нагрева ЕТ атомизатора включает стадии пиролиза пробы при температуре T_p^f (обычно 800-1300 К) в течение времени t_p и атомизации с быстрым нагревом и последующей стабилизацией температуры на уровне $T_a^f = 1500 \div 3000 \text{ K}$. Такую программу можно описать уравнениями

$$T^f(t) = T' + (T_a^f - T') \cdot [\text{sign}(T' - T_a^f) + 1] / 2, \quad (3.8)$$

$$T' = T_p^f + h \cdot (t - t_p) \cdot [\text{sign}(t - t_p) + 1] / 2, \quad (3.9)$$

где функция sign равна +1 или -1, в зависимости от знака аргумента, а скорость нагрева печи $h = dT^f/dt$ [227, 228].

При испарении пробы со стенки печи $T^f(t) = T^s(t) \cong T^s(t)$. Для этого случая численное решение уравнений (3.4)-(3.9) (выполненное в [229] с помощью программы МАТЛАБ) с учетом параметров $k_0 = \exp(10) \text{ c}^{-1}$, $E_a = 80 \text{ кДж/моль}$ [199, 212],

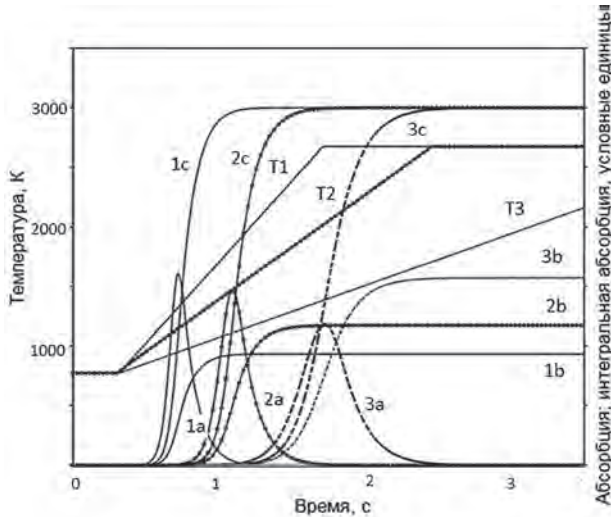


Рис. 3.2. Моделирование массопереноса в GTA при нагреве со скоростью 1500, 1000, и 500 К/с (T1-T3): абсорбция (1а–3а), интегральная абсорбция (1b–3b) и нормализованная к скорости выноса паров интегральная абсорбция (1c–3c).

Fig. 3.2. Simulation of mass transfer in a GTA for the heating rates: 1500, 1000, and 500 K/c (T1-T3): absorbance (1a – 3a), integrated absorbance (1b-3b) and normalized by velocity of vapor removal integrated absorbance (1c–3c).

$L^f = 2.8$ см, $D^f = 0.5$ см и $in = 0$ (режим «газ-стоп») приведено на рис. 3.2 для трех скоростей нагрева.

Представленные на рис.3.2 диаграммы показывают, что с уменьшением скорости нагрева (T1-T3) амплитуда сигнала абсорбции (1а-3а) уменьшается, однако площадь пика (1b-3b)

$$\int_0^\infty N_{M(g)} dt \propto \int_0^\infty S(t) dt, \quad (3.10)$$

где $S(t)$ – интегральная по контуру линии абсорбция (1.7), возрастает за счет уменьшения скорости диффузионного и конвективного выноса паров. Введение скорости массопереноса (3.7) под знак интеграла,

$$N_0 = \int_0^\infty v \cdot N_{M(g)} dt \propto \int_0^\infty v \cdot S(t) dt, \quad (3.11)$$

позволяет нормировать чувствительность определения, независимо от кинетики испарения или вариаций температуры (1c-3c).

При выполнении условия $k(T^s) \gg v/L$, форма сигнала абсорбции определяется исключительно процессом массопереноса, причем по мере уменьшения уровня стабилизации температуры вклад конвективной составляющей в скорость транспорта паров (3.7) уменьшается. Это обстоятельство было использовано Садаговым для измерения коэффициентов диффузии паров металлов в аргоне [196]. Измеренные величины неплохо коррелируют с теоретическими значениями, рассчитанными в работе [195] (табл. 3.1). Возможность нормирования интегральной абсорбции в соответствии с (3.11) при наличии известной зависимости температуры печи от времени была подтверждена экспериментально для Ag, Cd, Mn, Pb и Ti [229] с использованием в расчетах данных по диффузии из работы [196].

Нормирование (3.11) имеет смысл только в случае достаточно полной атомизации определяемых элемен-

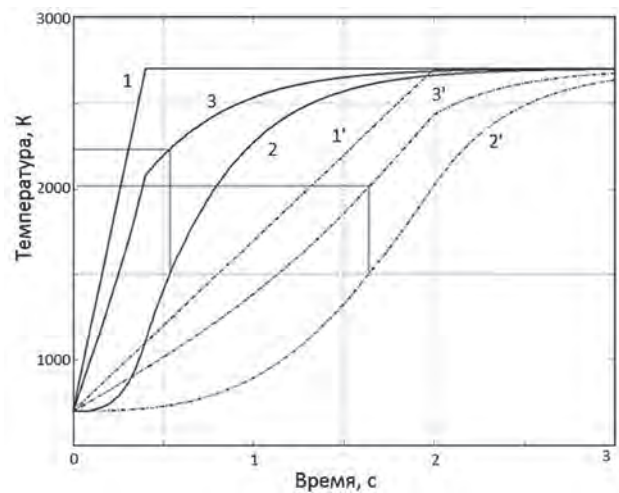


Рис. 3.3, а. Расчетные температуры для стенки (1, 1'), платформы (2, 2') и газа (3, 3') в полости атомизатора THGA: при скоростях нагрева 5000 и 1000 К/с, сплошные и пунктирные линии, соответственно.

Fig. 3.3, a. Calculated temperatures of the wall (1, 1'), platform (2, 2') and gas (3, 3') in the THGA atomizer for the heating rates 5000 and 1000 K, solid and dotted lines, respectively.

тов. На практике для увеличения степени декомпозиции молекулярных паров применяют печи с платформой или балластом. В такой печи эффективная температура газа зависит от площади поверхности $S^{p,b}$ и температуры $T^{p,b}$ платформы/балласта. При нагреве платформы/ балласта за счет лучеиспускания стенки печи, температура $T^{p,b}$ предложено описывать уравнением

$$dT^{p,b} / dt = (\varepsilon \cdot q \cdot M^{p,b})^{-1} \cdot S^{p,b} \cdot \sigma \cdot [T^f(t)^4 - T^{p,b}(t)^4], \quad (3.12)$$

где ε – излучательная способность, q – удельная теплоемкость, $M^{p,b}$ – масса платформы или балласта, σ – постоянная Стефана-Больцмана [137]. Совместное решение уравнений (3.8), (3.9) и (3.12) позволяет найти $T^{p,b}(t)$ в зависимости от начальной и конечной температур (T_0 и T_a), а также размеров и материала балласта. Согласно оценке [137], эффективная температура газа в такой печи составляет среднюю величину между $T^f(t)$ и $T^{p,b}(t)$ с учетом площади $S^{p,b}$

$$T^g \cong [T^f(t) \cdot (\pi \cdot D^f \cdot L^f) + T^{p,b}(t) \cdot S^{p,b}] / [(\pi \cdot D^f \cdot L^f) + T^{p,b}(t) \cdot S^{p,b}]. \quad (3.13)$$

Пример расчета температур T^f , $T^{p,b}$ и T^g для печи THGA (рис. 2.7) при $T_0 = 700$ и $T_a = 2700$ К приведен на рис. 3.3, а, при двух скоростях нагрева, $h = 1000$ и 5000 К/с (пунктирные и сплошные линии, соответственно). Здесь показано, что нагрев платформы происходит с задержкой относительно самой печи. В результате, температура газа, особенно на начальных стадиях нагрева, оказывается существенно выше температуры подложки, что предполагает увеличение степени атомизации молекулярных паров. Разность ($T^g - T^{p,b}$) возрастает с увеличением скорости нагрева.

При испарении пробы с поверхности платформы или балласта температура подложки T^s в уравнениях (3.4)–(3.9) эквивалентна $T^{p,b}$. Соответствующие решения для сигналов абсорбции приведены на рис. 3.3, б. Для элементов, не образующих молекулярных соединений в газовой фазе, сдвиг сигнала к высоким температурам

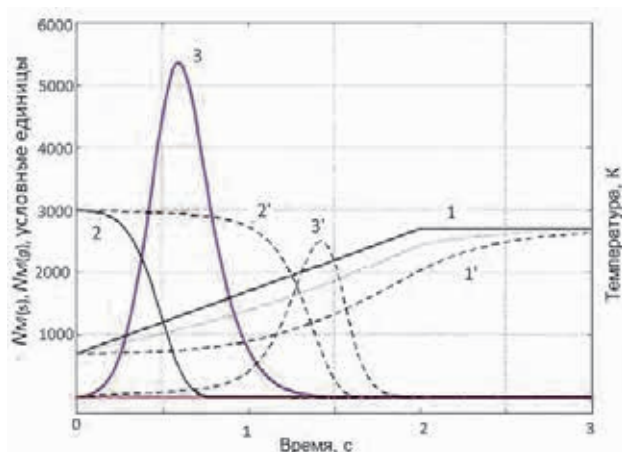


Рис. 3.3, б. Расчет температур (1, 1') и содержания металла в конденсированной (2, 2') и газовой (3, 3') фазах при испарении пробы со стенки и с платформы в атомизаторе THGA (сплошные и пунктирные линии, соответственно) при скорости нагрева 1000 К/с и комбинации параметров Аррениуса в (3.6) $k_0 = \exp(10) 1/c$ и $E_a = 80\,000$ Дж/моль.

Fig. 3.3, b. Calculated temperatures and content of metal in the condensed (2, 2') and gaseous (3, 3') phases for sample vaporization from the wall and platform in the THGA atomizer (solid and dotted lines, respectively) using the Arrhenius's parameters in (3.6) $k_0 = \exp(10) 1/c$ and $E_a = 80\,000$ Дж/моль and heating rate 1000 К/с.

сопровождается уменьшением интеграла абсорбции. При этом степень уменьшения зависит от летучести элемента и параметров платформы/балласта. В силу приближенного характера оценок (3.12) и (3.13) на практике уменьшение чувствительности определения за счет применения платформы для разных элементов вряд ли может быть предсказано. В этом случае для нормирования интегральной абсорбции в соответствии с (3.11) требуется синхронное с нагревом измерение температуры газа. Более точная поправка на скорость массопереноса может быть введена для трубчатой печи без платформы (глава 8.3).

3.2. Химические реакции

Интенсивное изучение процессов атомизации в целях разработки теории, предсказывающей поведение определяемого элемента при ET AA анализе предпринималось примерно до 1997-1998 гг. Источником информации служило воздействие экспериментальных факторов на форму и величину сигнала абсорбции. Достижения этого периода были представлены в обзорах [191, 230-232].

Объектами экспериментальных исследований в большинстве случаев служили кислородсодержащие соли определяемых элементов. В результате нагрева на стадиях, предшествующих атомизации, эти соединения превращаются в оксиды. Соответственно, теоретические исследования в основном затрагивали процессы, происходящие при атомизации оксидов металлов M_nO_m .

Можно отметить следующие тенденции в описании процесса атомизации, относящиеся к периоду 1970-1980 гг. Согласно первой, авторы априорно выделяли два-три наиболее вероятных процесса, затем с

помощью заданного критерия сопоставляли экспериментальные данные, приписывая атомизацию разных элементов, соответственно, той или иной гипотетической схеме. В качестве критерия использовали промежуток времени с момента включения нагрева испарителя до появления сигнала, скорость нарастания или спада сигнала, а также температуру, соответствующую появлению, максимуму или спаду атомной абсорбции [233-240]. Для атомизаторов, отличных по конфигурации, материалу поверхности испарения или способам нагрева, авторы пытались установить корреляцию выбранных параметров с тепловыми эффектами или величинами свободной энергии Гиббса для процессов испарения металлов в виде атомов, димеров или оксидов, термической диссоциации молекул в газовой фазе или взаимодействия исходных соединений с углеродом. Хотя в некоторых случаях интерпретация экспериментальных данных на основе такой упрощенной модели представлялась логичной, целый ряд эффектов, наблюдаемых при изменении экспериментальных условий, противоречил концепции доминирующих реакций. В частности, возникновение непрерывного фона поглощения при атомизации некоторых элементов [241-245], относительно высокая температура определения легколетучих щелочных и щелочноземельных металлов, эффекты изменения чувствительности и замедления испарения Ag, Cu, Mn, As, Se [198, 236, 246-250] в графитовой печи по сравнению с безуглеродной или импрегнированной тугоплавкими металлами, свидетельствовали о неполноте модели.

Более обоснованным представлялся подход, разрабатываемый Фрехом с сотрудниками, основанный на расчете равновесного состава паров в зоне поглощения [230, 251-259], при допущении полного термодинамического равновесия между всеми компонентами пробы в газовой и конденсированной фазах, включая взаимодействие кислорода и металла с углеродом стенки печи. Расчет концентрации компонент проводился с помощью специальной программы на основе минимизации свободной энергии Гиббса термодинамической системы (подобные расчеты также выполняются максимизацией энтропии термодинамической системы [260]). Предполагалось, что расчет позволит оценить степень атомизации определяемого элемента, если известны температура и объем печи, термодинамические функции исходных и конечных продуктов и начальные концентрации компонентов реакций. Допущение о высокой скорости установления равновесия в объеме печи при переменной температуре авторы работ [251-259] использовали для оценки возможных вариаций формы сигналов абсорбции. Результаты расчетов степени атомизации Al, P, Pb и Si подтверждали с помощью установки с импульсным введением пробы в зону контролируемой температуры. В частности, теоретически и экспериментально были исследованы влияния следов кислорода, азота и адсорбированной воды, а также наличия примесей хлора и серы в пробе на атомизацию Al и Si в графитовых печах. Показано, что следы кислорода в печи могут изменять характер атомизации: уменьшение concentra-

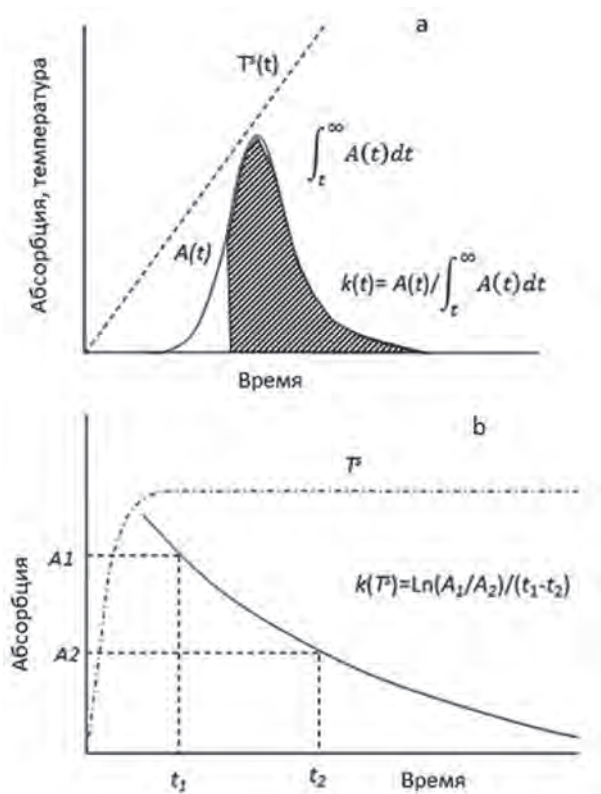


Рис. 3.4. Расчет скорости испарения элемента по формулам (3.14) и (3.15), а и б, соответственно.

Fig. 3.4. Calculation of the vaporization rates using Eq. (3.14) and (3.15), a and b, respectively.

ции кислорода сопровождается образованием конденсированного карбида SiC, увеличение – возгонкой SiO.

Хотя, в целом, «равновесный» подход оказывался полезным при оценке возможных продуктов реакций в атомизаторе, многочисленные допущения относительно состава конденсированного вещества после термообработки и взаимодействия с подложкой, содержания кислорода и углерода в зоне реакций, а также скорости установления равновесия минимизировали предсказательность теории в части величины и формы аналитического сигнала.

При альтернативном – «кинетическом» – подходе использовали аналитический сигнал для измерения скорости испарения определяемого элемента при переменной температуре печи.

При наличии известной зависимости температуры печи от времени, допущении распределения пробы по поверхности испарения в виде мономолекулярного слоя и усреднении времени пребывания газообразных частиц пробы в зоне поглощения излучения постоянные Аррениуса в (3.6) находили экспериментально, например, с помощью функции

$$k(t) = A(t) / \int_t^{\infty} A(t) dt, \quad (3.14)$$

предложенной Сметсом [212], (рис.3.4, а) или других, соответствующих началу сигнала при возрастающей [240] – или «хвосту» при установившейся температуре атомизатора [199] (рис. 3.4, б).

Наиболее распространенная схема исследований включала измерение величин E_a с помощью графиков Аррениуса ($\lg k = f(T^{-1})$) и сопоставление их с табличными термодинамическими данными по тепловым эффектам наиболее вероятных процессов. Близость найденных и табличных величин по мнению авторов моделей, свидетельствовала о правильности выбора реакции, соответствующей предполагаемому механизму атомизации. Отклонения от ожидаемых значений могли быть объяснены неточностью оценки быстро меняющейся температуры или, например, неучетом пространственного распределения атомного пара над источником, а также изменением поверхностной плотности пробы со временем или при росте температуры [206, 261-264]. Для простых процессов, например, испарения металлов, не имеющих устойчивых соединений с кислородом и углеродом, например, Ag и Cu, «кинетический» подход оказывался вполне оправданным: найденные в экспериментах значения параметров E_a оказались близки к табличным значениям тепловых эффектов испарения металлов ΔH° . Соответственно, Холкомб с соавторами разработали программу расчетов по методу Монте-Карло [120, 200], позволяющую моделировать ET AAS сигналы, и использовали ее, например, для оптимизации продольного профиля трубчатой печи [119]. При исследовании более сложных процессов при переменной температуре, оказалось, что результаты измерений энергии активации зависят от ряда неконтролируемых факторов, таких как состояние поверхности пирографита или концентрация кислорода в печи, меняясь в зависимости от промежутка времени от начала испарения или массы пробы [214, 232, 265, 266]. В дальнейшем попытки количественного описания процессов атомизации в условиях, принятых для ET AAS определения элементов, с помощью параметров уравнения Аррениуса были прекращены, так как за исключением отдельных случаев эксперимент не предоставлял достаточно материала для идентификации сопутствующих реакций. Кроме того, не будучи подкреплен физической моделью, «кинетический» подход не предоставлял возможностей аппроксимации результатов на атомизацию реальных проб сложного состава. Применение с этой целью альтернативных инструментальных методов, например, электронной или рентгеновской спектроскопии (см. обзоры Маджиди с соавторами [267, 268]) не улучшало ситуацию, так как было ограничено изучением структуры поверхности испарения в иных, по сравнению с ET AAS, температурных интервалах или продуктов взаимодействия пробы с подложкой после охлаждения.

Для получения устойчивых значений E_a , которые можно было бы связать с фундаментальными характеристиками анализируемого вещества, требовалось проведение измерений в условиях, позволяющих выделять отдельные процессы, лимитирующие поступление паров в зону поглощения. Соответственно, для изучения взаимодействия элементов с графитом измерения скорости испарения $k(T^s)$ проводили в специальных опытах с изотермичными печами из пористого графита по экспоненциальному спаду абсорбционных сигналов,

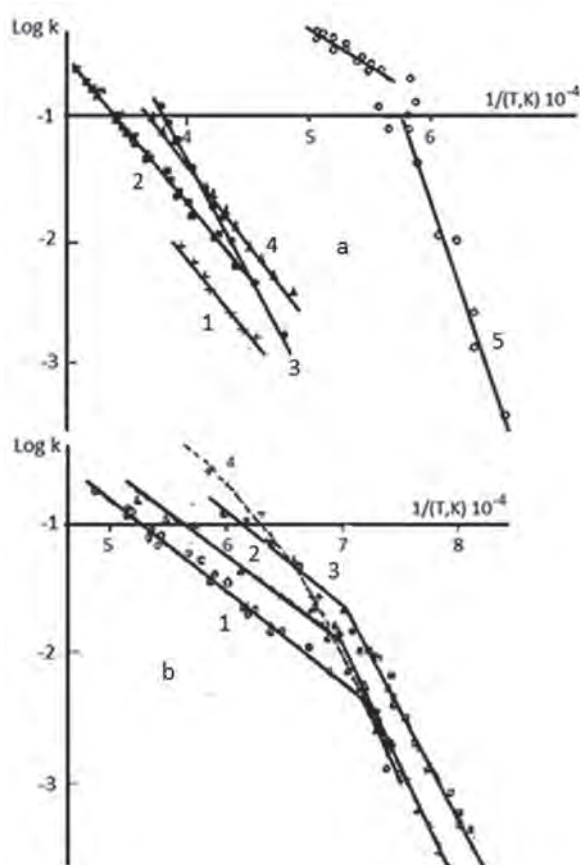


Рис.3.5. Зависимость скорости испарения элементов от температуры: а – для Ва (1), Sr(2), Be(3), Са(4) и Mg(5) в графитовой печи; б – для Си в «графитовой кювете» Львова (рис. 2.2) при переиспарении металла после импульсного введения на электроде (1), в пористой графитовой печи после введения растворов (2), в атомизаторе «капсула-пламя» (рис. 2.8, б) (3) и в графитовой печи, футерованной Та фольгой (4, пунктир)).

Fig. 3.5. Reliance of the vaporization rate on temperature: – for Ba(1), Sr(2), Be(3), Ca(4) and Mg(5) in a graphite furnace; б – for re-vaporisation of Cu in Lvov's "cuvette" (Fig. 2.2) after the pulse introduction with the electrode (1), in a porous graphite tube when sampling as a solution (2); in the atomizer "capsule-flame" (Fig. 2.8, б); and in the furnace lined with Ta (4, dotted line).

$$k(T^*) = \ln(A_1/A_2) / (t_1 - t_2), \quad (3.15)$$

при разных стабилизированных температурах (рис. 3.4, б) [194, 269-273]. Величины сигналов поддерживали путем вариации концентрации и дозируемых объемов на таком уровне, чтобы спад абсорбции в измеряемом интервале от 0.3-0.4 до 0.05-0.01 соответствовал установившейся температуре печи. Реальный диапазон длительности сигналов, доступный для измерения, составлял от нескольких секунд до двух часов. В этих условиях измеренные величины

$$E_a = R / (1/T_2 - 1/T_1) \cdot \ln [k(T_1) / k(T_2)] \quad (3.16)$$

не зависели от массы пробы и, в пределах интервалов в несколько сот градусов, от температуры. Примеры графиков Аррениуса для Ва, Sr, Be, Са и Mg в графитовой

трубчатой печи и для меди в трех разных атомизаторах приведены на рис. 3.5, а и б, соответственно

Совпадение значений E_a с тепловыми эффектами испарения металла (ΔH^0) во всем доступном температурном интервале для Pb, Sb, Se, Te, а в низкотемпературной его части – для Ag, Au и Cu, показало, что для перечисленных элементов взаимодействие пробы с углеродом приводит к восстановлению металла еще до начала испарения. Аналогичные данные для Са, Sr и Ва ($E_a > \Delta H^0$) свидетельствовали об образовании и последующей декомпозиции устойчивых стехиометрических соединений типа MeC_2 [274]. Для щелочных металлов, кроме Li, ($E_a > \Delta H^0$) фракционирование испарения, проявляющееся в суперпозиции нескольких одномодовых сигналов указывало на образование межслойных соединений переменной стехиометрии [275]. Для Cu, Ag и Au графики Аррениуса испытывали перегиб, причем для высокотемпературной области $E_a < \Delta H^0$. Характерные для каждого элемента значения E_a и температур перегиба сохранялись независимо от способа введения пробы в атомизатор, однако значения коэффициента k_0 в (3.6) варьировались (рис. 3.5, б). Для каждого из других переходных металлов, Fe, Cr, Mn, Co, Ni, графики тоже характеризовались специфическими значениями $E_a < \Delta H^0$. Такое поведение элементов свидетельствовало об образовании при повышенных температурах углеродсодержащих соединений или твердых растворов, неустойчивых при нормальных условиях [276]. Результаты исследований [194, 270-273] показали, что все металлы, кроме самых легколетучих, взаимодействуют с графитовой или пироуглеродной подложкой в диапазоне температур, характерном для ETAAS анализа. Описание кинетики атомизации (3.6) с привлечением параметра E_a может быть оправдано при условии завершения к моменту появления абсорбции других реакций (например, диссоциации, восстановления или карбидообразования).

3.3. Модель процесса атомизации

Базис для понимания механизма атомизации при ET AAS предоставляет модель испарения Ленгмюра [277]. Первые попытки развития этой концепции для описания атомизации оксидов были предприняты в работах [278, 279, 181]. В дальнейшем, на этой основе был разработан алгоритм компьютерного моделирования абсорбционных сигналов [227-228]. Поскольку экспериментальные данные, обсуждаемые далее, непосредственно связаны с процессами испарения и атомизации, здесь необходимо обозначить основные постулаты используемой физической модели.

При дозировании и высушивании в графитовой печи с пиропокрытием анализируемых водных растворов объемом 10-20 мкл сухой остаток образует конгломерат разных по величине кристаллитов или зерен, рассеянных по поверхности диаметром 2-4 мм (см. например, рис 3.6 [280]).

Дальнейший нагрев печи вызывает химические и физические превращения в этих образованиях, связанные с фракционным удалением летучих компонент, испарением и взаимодействием анализируемого веще-

ства с подложкой. Образовавшиеся при испарении свободные атомы и молекулы пробы после столкновений с атомами атмосферы отчасти возвращаются на исходную поверхность или на подложку вблизи островков сухого остатка. Согласно молекулярно-кинетической теории, частота столкновений и, соответственно, степень возврата в конденсированную фазу зависят от природы и давления газа защитной атмосферы. В случае аргона при нормальном давлении возврат составляет 98-99 % [227]. Это означает, что непосредственно над поверхностью пробы в пределах длины свободного пробега образуется равновесный слой атомов и молекул. Для атомов с молярной массой 0.1 кг/моль при температуре 2000 К и давлении Ar 1 атм толщина граничного слоя составляет приблизительно $(0.4-1.3) \times 10^{-6}$ м, а время установления равновесия, соответствующее 10-100 соударениям, – 2×10^{-6} с. Согласно модели испарения Ленгмюра поток паров пробы в зону поглощения излучения определяется диффузией из граничного слоя.

Поскольку поток испарения составляет только 1-2 % от количества частиц, покидающих исходную поверхность пробы, миграция компонент пробы вдоль поверхности контакта с подложкой за счет столкновений с атомами аргона предвещает выход паров в объем печи. Перенос атомов в граничном слое вдоль поверхности подложки может сопровождаться химическим взаимодействием, включая реакции восстановления, карбидообразования, формирования твердых растворов и т.д. Таким образом, каждый «островок» пробы или новообразованной поверхности может содержать одновременно фазы

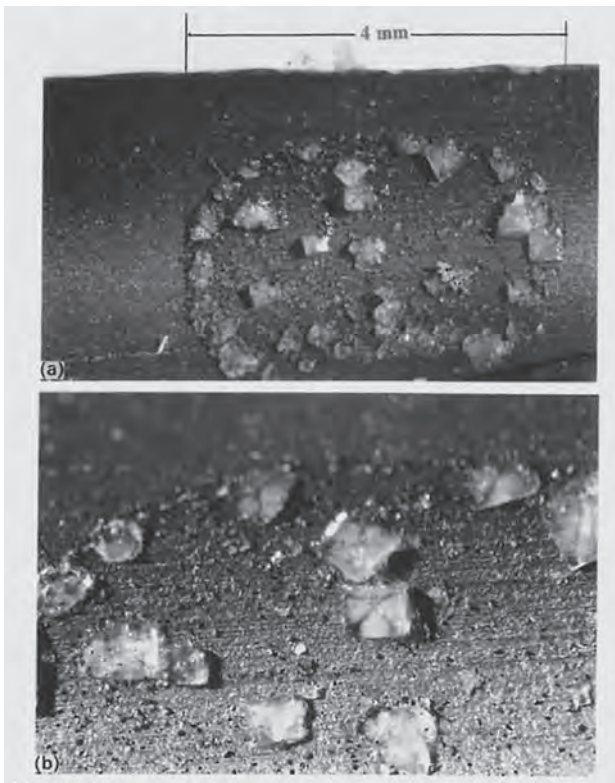


Рис.3.6. Распределение сухого остатка 20 мкл морской воды на поверхности графитовой печи с пиропокрытием.

Fig. 3.6. The distribution of dry residue of 20 µl sea water over pyrocoated surface of a graphite furnace.

металлов, исходных соединений и продукты их взаимодействия с подложкой в соотношении, зависящем от химических свойств и эффективной поверхности взаимодействия (например, наличия дефектов пиропокрытия). Это положение иллюстрирует фотография пирографитовой поверхности печи, импрегнированной иридием, после нескольких температурных циклов с нагревом до 2600 °С, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 3.7 [281, 282]).

При нагревании происходит перенос и растворение углерода в поверхностном слое частиц иридия и, наоборот, перенос и растворение труднолетучего иридия в поверхностном слое пироуглерода вокруг частиц металла. При охлаждении растворенный углерод выделяется в виде пироуглеродной скорлупы вокруг микрокапель металла. Таким образом, после многократных циклов нагрев-охлаждение одновременно с разрушением исходного пирослоя происходит увеличение поверхности фазы металла, а углерод формируется в виде множества обломков пирографита.

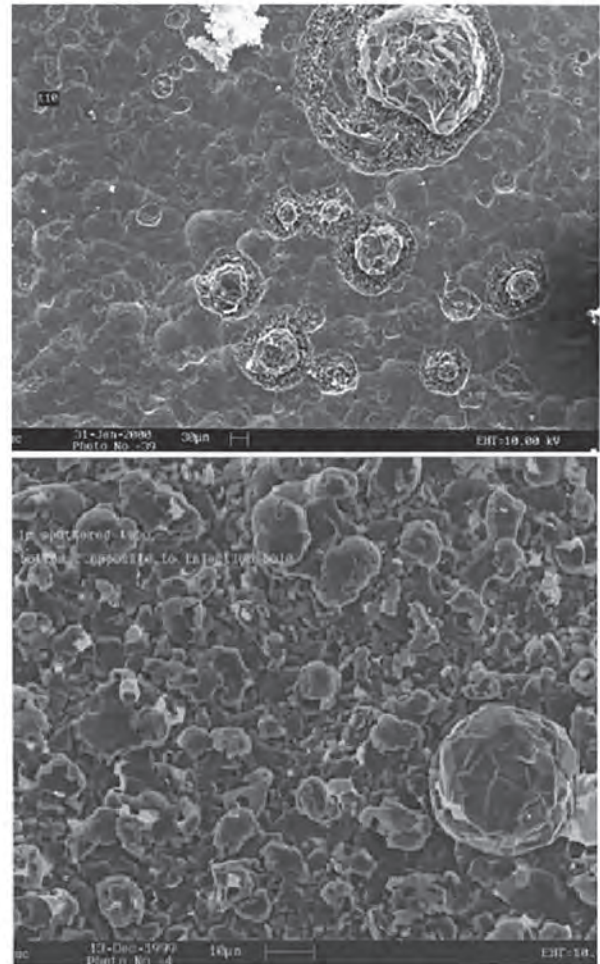


Рис. 3.7. Электронные микрофотографии поверхности графитовой печи с пиропокрытием, импрегнированной иридием путем катодного распыления, после нескольких циклов температурной программы с температурой атомизации 2600 °С.

Fig. 3.7. Electron microphotographs of the pyrocoated graphite surface, impregnated with Ir using cathode sputtering, after running several cycles of temperature program including atomization temperature 2600 °С.

По-видимому, процесс миграции частиц пробы вдоль поверхности подложки предвещает испарение любого, в том числе более летучего, чем Ag, элемента. Тогда, при достаточно малом количестве исходного материала, предельной площадью распространения пробы оказывается монослой атомов и молекул.

В равновесном граничном слое энергия, выделяющаяся при экзотермических реакциях, передается атомам атмосферы и, соответственно, переносится к другим компонентам пробы. Для компонент, не вовлеченных в реакции, это вызывает увеличение потока испарения, эквивалентное повышению давления $p(T^s)$ в граничном слое, зависящее от теплового эффекта и длительности сопутствующей экзотермической реакции. В частном случае атомизации оксидов легколетучих металлов модель отражает механизм процесса восстановления и испарения металла. Допущение о независимости потоков атомов и молекул позволяет при наличии соответствующих термодинамических данных описывать процесс изотермической атомизации системой дифференциальных уравнений первого порядка [227, 228].

При моделировании атомизации оксидов при испарении пробы со стенки в центре трубчатой печи [227] предполагается, что в граничном слое в конденсированной и газовой фазе содержится N_M молей атомов и N_{M_2} , N_{MO} и N_{O_2} молей димеров M_2 , оксидов и кислорода O_2 . При этом наибольшая площадь поверхности испарения соответствует монослою

$$\sigma(t) = \sigma_m + \sigma_{mo} \cong d_m^2 \cdot N_A \cdot [N_{M(c)}(t) + N_{MO(c)}(t)], \quad (3.17)$$

где $d_m \cong 3 \cdot 10^{-10}$ м – средний диаметр атомов и двухатомных молекул [283, 284], $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро.

С учетом практически мгновенного установления равновесия в граничном слое удельный поток испарения можно описать уравнением стационарной диффузии

$$J = D \cdot \Sigma [n_0 - n_z] / z \quad (3.18)$$

где n_0 – равновесная концентрация паров в граничном слое над общей поверхностью фазы металла и исходного соединения, n_z – концентрация паров в стоке на расстоянии z от поверхности испарения; для печи длиной L^f , $z = L^f / 2$ и $n_z = 0$.

Поскольку газофазное взаимодействие между частицами пробы в граничном слое практически отсутствует из-за преобладания атомов аргона, равновесие между газовой и конденсированной фазами для случая химически инертной подложки можно рассматривать раздельно для каждого сорта частиц:



Тогда граничный слой вблизи каждой из частиц конденсированной фазы содержит равновесную концентрацию (моль · м⁻³) атомов и молекул

$$n^0(I-IV) = (P/RT^s) \cdot K(I-IV) = (P/RT^s) \cdot [\Delta G/RT^s = \Delta S/R - \Delta H/RT^s], \quad (3.19)$$

где ΔG (Дж моль⁻¹), ΔS (Дж моль⁻¹ · К⁻¹) и ΔH (Дж моль⁻¹) – термодинамические функции изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии в реакциях (I-IV) и P – давление Ag в условиях эксперимента. При этом возникают независимые диффузионные потоки

$$J_{MO} = B \cdot K(I) \cdot N_{MO(c)} \cdot v / T^s, \quad (3.20)$$

$$J_M = B \cdot K(II) \cdot N_{M(c)} \cdot v / T^s, \quad (3.21)$$

$$J_{M_2} = B \cdot K(III) \cdot N_{M(c)} \cdot v / T^s, \quad (3.22)$$

$$J_{O_2} = B \cdot K(IV) \cdot N_{MO(c)} \cdot v / T^s, \quad (3.23)$$

где $B = d_m^2 \cdot P \cdot N_A / R \cong 6 \cdot 10^8$ Км⁻¹, а скорость массопереноса (3.7) соответствует среднему для всех частиц коэффициенту диффузии.

Допущение о независимости потоков атомов и молекул (3.20-3.23) позволяет описать процесс атомизации системой линейных дифференциальных уравнений:

$$dN_{MO(c)}/dt = -(J_{MO} + J_{O_2}) = -v \cdot (B/T^s) \cdot [K(I) + K(IV)] \cdot N_{MO(c)}, \quad (3.24)$$

$$dN_{M(c)}/dt = (J_{O_2} - J_M - J_{M_2}) = v \cdot (B/T^s) \cdot \{K(IV) \cdot N_{MO(c)} - [K(II) + K(III)] \cdot N_{M(c)}\}, \quad (3.25)$$

$$dN_{M(g)}/dt = v \cdot [(B/T^s) \cdot K(II) \cdot N_{M(c)} - N_{M(g)} / L^f], \quad (3.26)$$

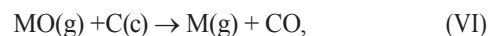
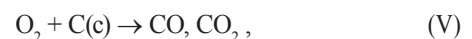
$$dN_{M_2(g)}/dt = v \cdot [(B/T^s) \cdot K(III) \cdot N_{M(c)} - N_{M_2(g)} / L^f], \quad (3.27)$$

$$dN_{O_2(g)}/dt = v \cdot [(B/T^s) \cdot K(IV) \cdot N_{MO(c)} - N_{O_2(g)} / L^f], \quad (3.28)$$

$$dN_{MO(g)}/dt = v \cdot [(B/T^s) \cdot K(I) \cdot N_{MO(c)} - N_{MO(g)} / L^f]. \quad (3.29)$$

Решение системы (3.24-3.29) с учетом характера изменения температуры T^s (3.8-3.9) позволяет оценить состав газовой фазы атомизатора при испарении оксидов с инертной подложки и без взаимодействия паров со стенкой печи.

В графитовой печи транспорт паров сопровождается практически необратимым взаимодействием с углеродом стенки,



определяющим пространственное распределение концентрации кислородсодержащих молекул в полости печи. Согласно приближенной оценке [279] для печи длиной L^f и диаметром D^f скорость диффузии этих молекул возрастает по сравнению с (3.7), за счет площади поверхности стока и более крутого, чем в инертной печи, градиента концентрации, в $(1 + 4 \cdot L^{f2}/D^{f2})$ раз. При замене v в уравнениях (3.28) и (3.29) на

$$v'(T^s) = 8 \cdot D_T / L^f \cdot (1 + 4 \cdot L^{f2}/D^{f2}) + 2 \cdot c \cdot g \cdot T^s / (\pi \cdot D^{f2}) + g \cdot L^f \cdot dT^s/dt, \quad (3.30)$$

увеличиваются скорости декомпозиции оксида,

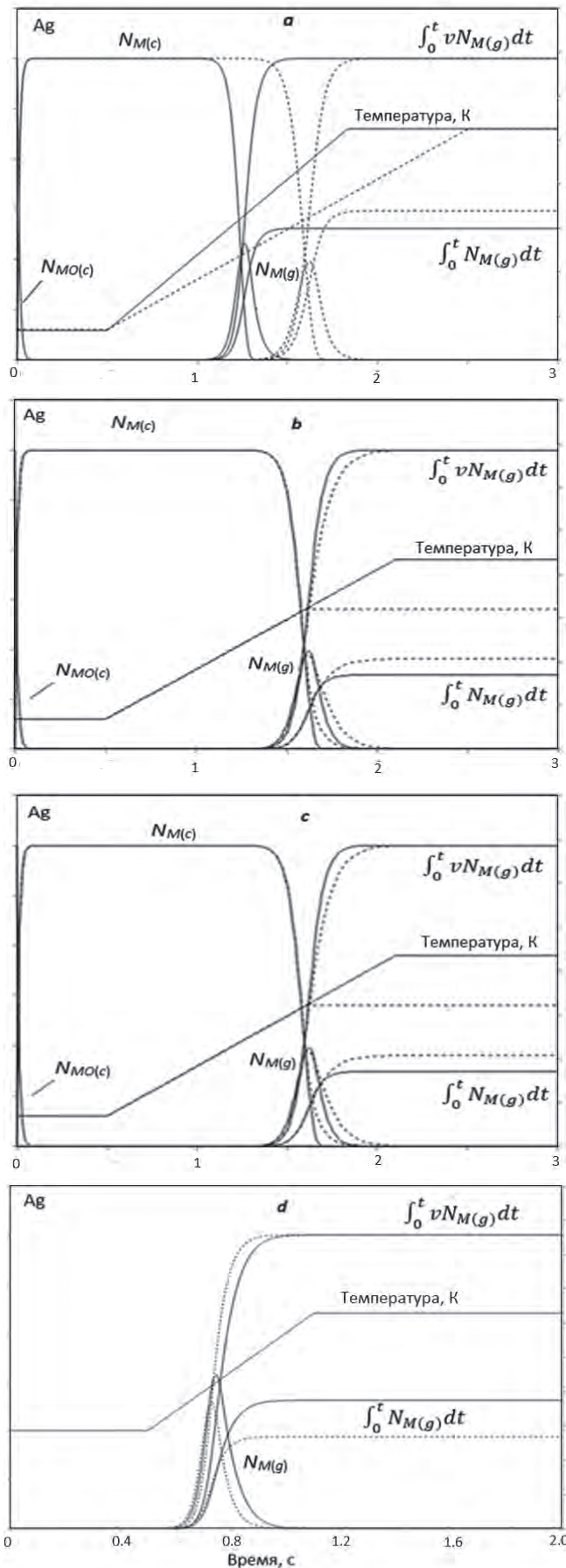


Рис. 3.8. Моделирование воздействия экспериментальных условий на содержание соединений Ag в атомизаторе (в условных единицах): а – темп подъема температуры 1500 и 1000 K/c; б – температура атомизации 1900 и 1400 K; в – температура пиролиза 1000 и 1200 K; д – внутренний поток аргона 0 и 30 см³/мин. Сплошная и пунктирная линии относятся к первому и ко второму параметрам.

Fig. 3.8. Simulation of impact of experimental conditions on the content of Ag compounds of in the atomizer: a – heating rate 1500 and 1000 K/s; b – atomization temperature 1900 and 1400 K; c – pyrolysis temperature 1000 and 1200 K; d – internal gas 0 and 30 cm³/min. Solid and dotted lines notify first and second parameters, respectively.

$$dN_{MO(c)}/dt = -v' \cdot (B/T^5) \cdot [K(I) + K(IV)] \cdot N_{MO(c)}, \quad (3.31)$$

$$dN_{O2(g)}/dt = v' \cdot [(B/T^5) \cdot K(IV) \cdot N_{M(c)} - L^{-1} \cdot N_{O2(g)}], \quad (3.32)$$

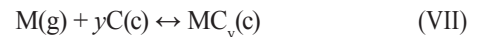
и образования металла в конденсированной фазе

$$dN_{M(c)}/dt = (J_{O2} - J_M - J_{M2}) = (B/T^5) \cdot \{v' \cdot K(IV) \cdot N_{MO(c)} - v \cdot [K(II) + K(III)] \cdot N_{M(c)}\}, \quad (3.33)$$

и, кроме того, увеличится поступление металла в газовую среду за счет реакции (VI) на стенке печи

$$J_{M(g)}^* = J_{MO(g)}(v' - v) / v. \quad (3.34)$$

Результаты исследований, упомянутых в предыдущем разделе, показывают, что для некоторых металлов вероятность химической адсорбции паров на стенке графитовой печи ассоциируется с образованием карбидов, ацетиленидов, межслойных или нестехиометрических соединений и зависит от константы равновесия реакции



и концентрации вакансий на поверхности графита C^* [265]. При этом количество металла, связанного углеродом, определяется балансом потоков атомов металла к стенке и от стенки,

$$dN_{MC(c)}/dt = v \cdot [4 \cdot N_{M(g)} \cdot C^*/D - (B/T) \cdot K(VII) \cdot N_{MC(c)}]. \quad (3.35)$$

Тогда, для атомного пара массовый баланс, непосредственно определяющий форму сигнала абсорбции соответствует уравнению

$$dN_{M(g)}/dt = B/T \cdot [v \cdot K(II) \cdot N_{M(c)} + (v' - v) \cdot N_{MO(c)} - v \cdot [4 \cdot N_{M(g)} \cdot C^*/D - (B/T) \cdot K(VII) \cdot N_{MC(c)}] - v \cdot N_{M(g)}/L^f]. \quad (3.36)$$

Совместное решение уравнений (3.8-3.9), (3.24-3.29), (3.31-3.35) и (3.35-3.36) при усредненных значениях параметров D_0 и α в (3.3) позволяет оценить состав газовой и конденсированной фазы при атомизации оксидов в графитовой печи с учетом термодинамических характеристик металлов и их соединений, а также степень воздействия экспериментальных условий на измеряемые величины абсорбции и интегральной абсорбции (при условии $A(\lambda, t) \propto N(t)$). Пример такого расчета для марганца с помощью программы МАТЛАБ приведен в Приложении А1. Единственным параметром, вносящим неопределенность в предлагаемую оценку, является концентрация вакансий C^* в поверхностном слое графита.

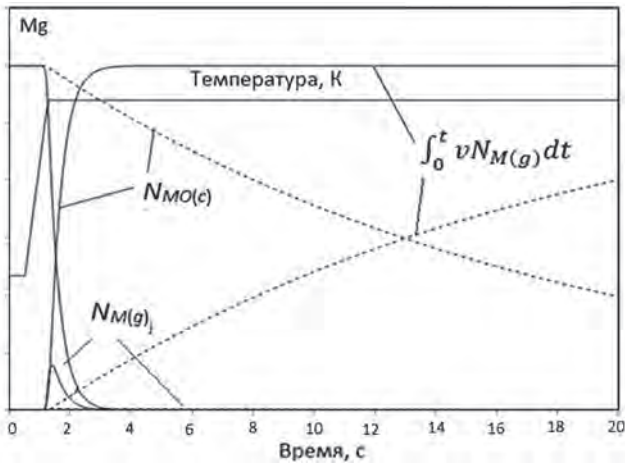


Рис. 3.9. Моделирование атомизации Mg в графитовой печи (сплошные линии) и печи с инертной внутренней поверхностью (пунктир).

Fig. 3.9. Simulation of Mg atomization in a graphite furnace (solid lines) and tube having inert internal surface (dotted lines).

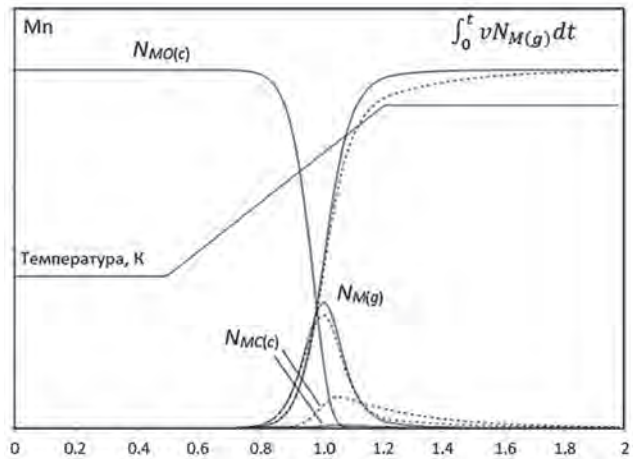


Рис. 3.11. Моделирование атомизации Mn в графитовой печи с условно новой и подверженной эрозии поверхностью пироуглеродного слоя с концентрацией вакансий $C^* = 1$ и 10 (сплошные линии и пунктир, соответственно).

Fig. 3.11. Simulation of Mn atomization in a graphite furnace having conditionally new or eroded pyrocoated surface with concentration of vacancies $C^* = 1$ and 10 (solid and dotted lines, respectively).

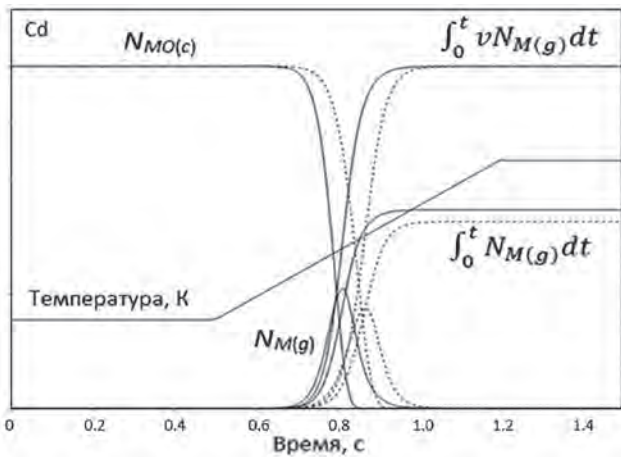


Рис. 3.10. Моделирование атомизации Cd в графитовой печи (сплошные линии) и печи с инертной внутренней поверхностью (пунктир).

Fig. 3.10. Simulation of Cd atomization in a graphite furnace (solid lines) and tube having inert internal surface (dotted line).

Можно предположить, что величина C^* , минимальная для нового пирографита, возрастает после нескольких циклов нагрева и под воздействием химических процессов, сопровождающих атомизацию проб, как показано на рис. 3.7; в приведенном примере величина $C^* = 1$.

Программа не учитывает некоторые реальные факторы, такие как степень изотермичности пространства печи, потери пара через дозировочное отверстие или стехиометрия исходных соединений и, соответственно, предназначена только для выяснения характера воздействия экспериментальных условий на сигналы абсорбции разных элементов. Примеры такой оценки приведены на диаграммах рис. 3.8-3.12 для Ag, Cd, Mg, Mn и Pb в условных единицах. Необходимые для расчетов сведения о термодинамических характеристиках этих элементов приведены в табл. 3.2 и 3.3. При необходимости алгоритм в Приложении А1 может быть использован для

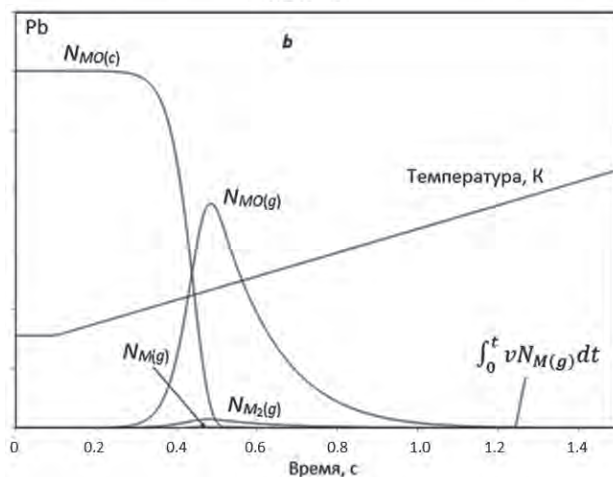
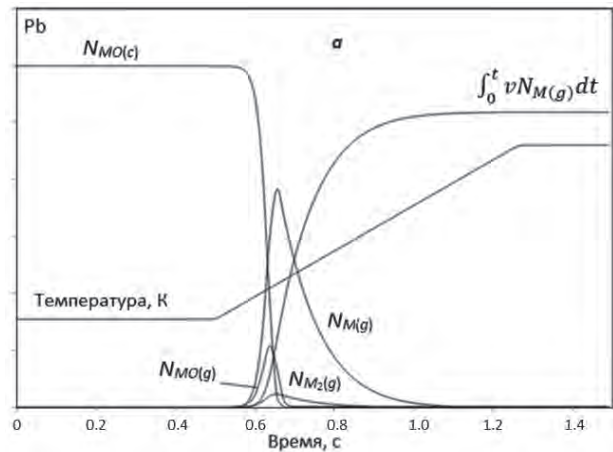


Рис. 3.12. Моделирование атомизации Pb в графитовой печи (а) и в печи с нейтральной по отношению к кислороду поверхностью (b) при скорости подъема температуры $h = 2000$ (а) и 1000 K/c (b).

Fig. 3.12. Simulation of Pb atomization in a graphite furnace (a) and a tube having inert internal surface (b), for the heating rates $h = 2000$ (a) and 1000 K/c (b).

Таблица 3.2

Термодинамические характеристики элементов и их соединений, использованные при моделировании процессов атомизации, рис. 3.8-3.12 [284]

Table 3.2

Thermodynamic characteristics of the elements and their compounds used in the simulation of the atomization processes, Figs. 3.8-3.12 [284]

Элемент, соединение	Состояние			
	конденсированное		газообразное	
	ΔH_{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/К·моль	ΔH_{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/К·моль
O ₂	-	-	0	205
C	0	5.75	-	-
CO	-	-	-110.6	198
Ag	0	42.5	284.9	173
Ag ₂ O	-31	121.3	-	-
Cd	0	51.8	111.8	167.8
CdO	-258.1	54.81	-	-
Pb	0	64.8	195.2	175.4
Pb ₂	-	-	332.6	281.2
PbO (red)	-218	66.5	48	239.9
Mg	0	32.7	147.1	148.6
MgO	-601.2	26.9	58.2	213.3
Mn	0	32.0	281	173.6
MnO	-384.9	59.7	-	-
Mn ₃ C	-15.1	98.7	-	-

Примечание: «-» – данные отсутствуют или не востребованы при расчетах.

исследования атомизации других элементов путем подстановки соответствующих термодинамических функций и экспериментальных условий.

Диаграммы на рис. 3.9 и 3.10 иллюстрируют влияние реакций с участием углерода на поведение легколетучих металлов с устойчивыми в конденсированной фазе оксидами. Оба элемента при нагреве не образуют конденсированной фазы металла, независимо от подложки.

ки. Влияние взаимодействия оксида с углеродом особенно заметно для Mg, проявляясь в многократном возрастании скорости атомизации с поверхности графитовой печи по сравнению с нейтральной подложкой. Для термически менее стойкого оксида Cd (табл. 3.2) атомизация происходит по той же, что и для Mg схеме, однако ее эффект менее заметен.

Эмиссия атомов Mn в полость графитовой печи так же, как для Mg и Cd, происходит в результате диссоциации оксида. Для печи с развитой поверхностью процесс сопровождается формированием и декомпозицией углеродсодержащего соединения, что приводит к замедлению выхода паров из печи. При учете скорости массопереноса замедление процесса атомизации не влияет на интегральную абсорбцию.

Атомизация оксида свинца в графитовой печи сопровождается появлением в газовой фазе атомов Pb, молекул димера Pb₂ и оксида PbO, что приводит к уменьшению интегральной абсорбции. Для печи с нейтральной к кислороду поверхностью удельный вклад оксидов в газовой фазе возрастает вплоть до практически полного вытеснения атомной составляющей.

Для малых количеств реагентов – участников экзотермических реакций между компонентами пробы и подложкой представление граничного слоя как изотермичной термодинамической системы подтверждается экспериментальными данными [228]. Модель, однако, перестает работать при значительном энерговыделении, когда помимо массообмена, происходит теплообмен между граничным слоем и пространством полости печи. Соответственно, в сечении печи над пробой возникает термический градиент, зависящий от природы реакций в граничном слое и теплопроводности защитного газа. Предельная концентрация свободных атомов и молекул вне граничного слоя определяется термодинамическим равновесием при температуре печи. При большом потоке частиц из граничного слоя на некотором удалении от стенки может происходить пространственная конденсация паров, сопровождающаяся эмиссией энергии перехода газ-конденсат. Экспериментальное подтверждение этого положения содержится в серии работ [241-245], посвященных изучению динамики пространственного распределения газообразных и конденсированных частиц пробы в полости графитовой печи,

Таблица 3.3

Термодинамические характеристики реакций, принятых во внимание при моделировании процессов атомизации, рис. 3.8 – 3.12

Table 3.3

Thermodynamic characteristics of the reactions taken into consideration in the modelling of the atomization processes [284], Figs. 3.8-3.12

Элемент	Процесс									
	MO ^c ↔ MO ^g		M ^c ↔ M ^g		M ^c ↔ 0.5M ₂ ^g		M _n O ^c ↔ nM ^c + 0.5O ₂		MC _n ^c ↔ M ^g + nC ^c	
	$\Delta H(I)^{*1}$	$\Delta S(I)^{*2}$	$\Delta H(II)$	$\Delta S(II)$	$\Delta H(III)$	$\Delta S(III)$	$\Delta H(IV)$	$\Delta S(IV)$	$\Delta H(VII)$	$\Delta S(VII)$
Ag	-*3	-	284.9	130.2	-	-	31	66.2	-	-
Cd	-	-	111.8	116	-	-	258.1	99.5	-	-
Pb	267	173.7	195.2	110.6	166.3	75.8	218	100.8	-	-
Mg	659.8	186.3	147.1	115.9	-	-	601.2	108.3	-	-
Mn	-	-	281	141.6	-	-	384.9	74.8	286	142.6

Примечания: *1 – кДж·моль⁻¹; *2 – кДж·К⁻¹·моль⁻¹; «-» – данные отсутствуют или не востребованы при расчетах.

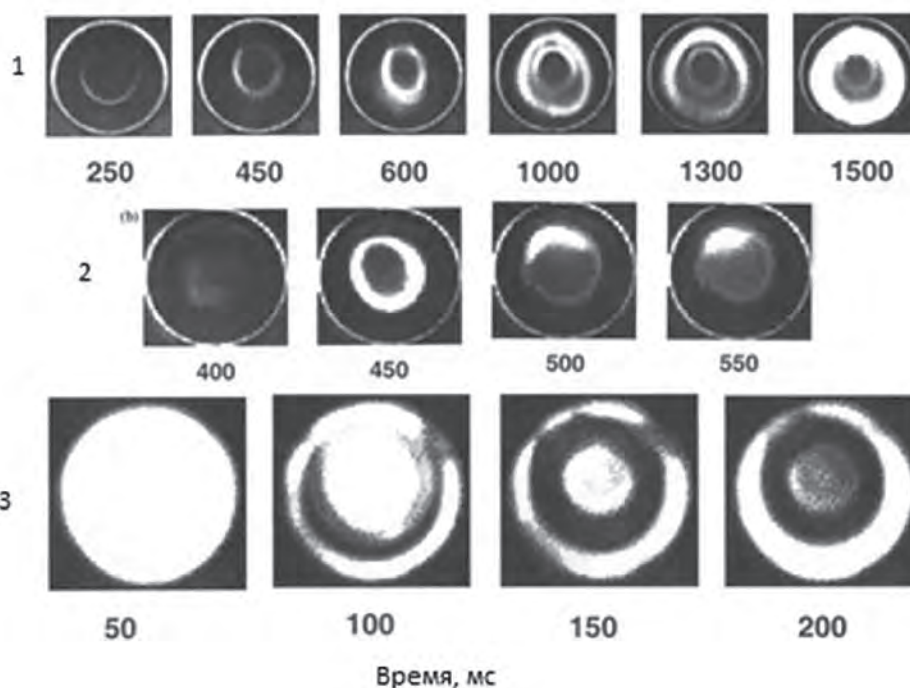


Рис. 3.13. Пространственно-временное распределение конденсированных частиц Al (1), Cu (2), и Cd (3) в сечении графитовой печи с пиропокрытием HGA-500 [241]: 1, 2 – эмиссия на длине волны 500 нм, 3 – светорассеяние, 253.7 нм. Пробы массой 20 мкг (1, 2) и 40 мкг (3) введены в печь в виде нитратов.

Fig. 3.13. Spatial and transient distribution of condensed particles of Al(1), Cu(2) and Cd(3) within cross-section of the pyrocoated graphite tube HGA-500 [241]: 1, 2 – emission at wavelength 500 nm, 3 – light scattering at 253.7 nm. Sampling: 20 (1, 2) and 40 μg (3) as metal nitrates.

на основе метода, ранее предложенного Гильмутдиновым с коллегами [285-287]. Примеры пространственных структур конденсата частиц Al, Cu и Cd, зарегистрированных в эмиссии и абсорбции в работе [241] показаны на рис. 3.13.

Подобные явления отмечены также при испарении микрограммовых количеств Au, Ag, Mg, La и Pd [241-244]. Кольцеобразная форма структур подтверждает гипотезу о формировании граничного слоя вдоль поверхности подложки; для алюминия наличие сложной структуры колец указывает на агломерацию разных по стехиометрии молекул. Проявление эффектов, связанных с теплопереносом, особенно заметных при увеличении массы пробы, указывает на зависимость степени атомизации элементов от химической активности матрицы, а также от материала и структуры подложки и внутренней поверхности печи.

4. Спектры матриц

Особенности процессов испарения и атомизации химических соединений в ET AAS при вариации условий эксперимента наиболее полно отражаются в поведении спектров поглощения паров. В этой связи особый интерес вызывает практика, сложившаяся при одноэлементном ET AAS анализе, применения химических модификаторов, футеровок или импрегнирования поверхности печи тугоплавкими металлами (см. обзоры [288-290]).

В работах [95-105, 291, 292] исследования испарения микрограммовых количеств Ag, Ba, Ca, Cu, Cr, Fe, Mg, Ni и Pd проводили с помощью установки с CS источ-

ником и CCD спектрометрами Jasco или Ocean Optics с разрешением 0.2-0.3 нм в диапазоне 200-475 нм. Регистрировали эволюцию спектров на стадии атомизации в зависимости от времени и температуры печи. В опытах использовали печи с пиропокрытием, графитовым фильтром, футеровкой или импрегнированием внутренней поверхности тугоплавкими металлами, а также атмосферу защитных газов Ar и He. Пробу вводили в атомизатор в виде растворов или суспензий в водной среде или органической жидкости и, далее, подвергали термообработке с целью удаления растворителя и легколетучих соединений, не связанных с исследуемым элементом. Независимо от термообработки, на стадии атомизации использовали программу номинального односекундного нагрева печи от 400 до 2000-2600 °C. Для стандартных печей с пиропокрытием параллельно с абсорбцией регистрировали температуру внутренней стенки печи с помощью специального датчика. Характер изменения температуры со временем при заданных экспериментальных условиях показан на рис. 4.1 [97]. Для импрегнированных и футерованных печей, а также печей с фильтром ограничивались приблизительной оценкой температуры согласно данным для обычной печи.

Приведенные в данной главе и в Приложениях А2 и А3 спектры предназначены в основном для иллюстрации динамики химических процессов, происходящих в ET атомизаторах при вариации экспериментальных условий. В силу низкого спектрального разрешения используемых приборов идентификация структуры спек-

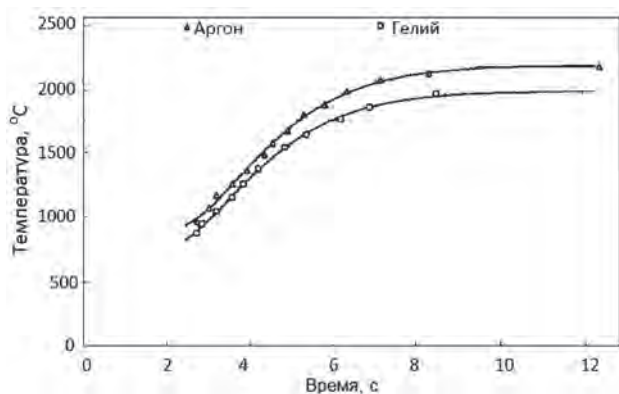


Рис. 4.1. Зависимость температуры графитовой печи от времени на стадии испарения пробы в опытах [95-105].

Fig. 4.1. The reliance of temperature of graphite furnace at the vaporization stage on time, in the experiments, Ref. [95-105].

тров или отнесение полос поглощения к той или иной молекуле носит оценочный характер.

4.1. Оксиды

Исследования спектров поглощения паров микрограммовых количеств Mg, введенного в атомизатор в виде нитрата, сыграли принципиальную роль в подтверждении гипотезы о теплообмене между граничным слоем и пространством полости печи [98]. Соответству-

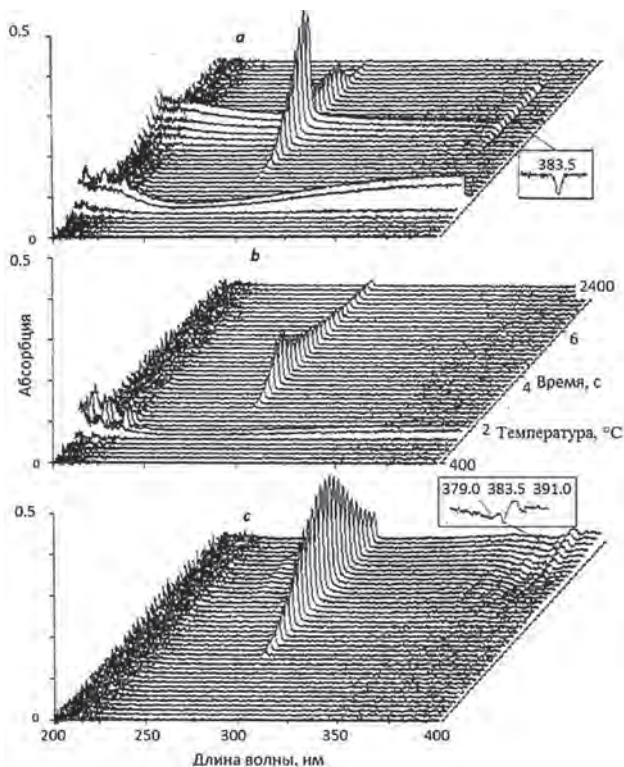


Рис. 4.2. Спектры поглощения паров 100 мкг Mg в виде Mg(NO₃)₂: а – графитовая печь с пиропокрытием; б – печь, футерованная Ta фольгой; с – печь с графитовым фильтром.

Fig. 4.2. Vapor absorption spectra of 100 μg Mg as Mg(NO₃)₂: a – pyrocoated GTA; b – Ta-lined tube; c – filter furnace.

ющие 3D регистрограммы эволюции спектров показаны на рис. 4.2.

В печи с пиропокрытием атомная абсорбция Mg появлялась приблизительно при 1500 °С, сопровождаемая непрерывным спектром светорассеяния и эмиссией триплета Mg (382.9, 383.2, 383.8 нм) с энергией возбуждения 3.24 эВ [293] (рис 4.3). Относительно низкая температура атомизатора исключала возможность термического возбуждения этих линий. Максимум эмиссии триплета наблюдали вблизи стенок, а рассеяния – в центре печи. При замене Ag на He светорассеяние и эмиссия не возникали, а в футерованной печи (рис. 4.2, b), эволюция сигнала атомного поглощения Mg происходила замедленно по сравнению с пиропечью. В печи с графитовым фильтром наблюдали только сигнал атомного поглощения (рис. 4.2, c), сдвинутый по сравнению с рис. 4.2, a и b, к высоким температурам.

Результаты экспериментов [98] подтверждают роль реакции восстановления в процессе атомизации магния (рис. 3.9): экзотермическая реакция оксида MgO, образовавшегося в результате декомпозиции нитрата Mg(NO₃)₂, с углеродом стенки печи, приводит к увеличению температуры в граничном слое и, соответственно, к возбуждению эмиссии триплета и увеличению скорости испарения Mg. Поскольку при нормальных условиях скорость испарения определяется равновесным давлением паров в граничном слое над пробой при заданной температуре печи, избыточная скорость приводит к объемной конденсации паров вне граничного слоя и, как следствие, к рассеянию проходящего излучения на частицах конденсата. При отсутствии взаимодействия оксида магния с углеродом в футерованной печи происходит сравнительно медленное испарение Mg без объемной конденсации. Высокая теплопроводность гелия препятствует формированию температурного градиента между граничным слоем и центральными зонами печи и конденсации. В печи с фильтром скорость поступления паров в просвечиваемую зону лимитирует диффузия через графит и, соответственно, отсутствуют эффекты, характерные для испарения с открытой поверхности.

Эксперименты по атомизации нитрата Be [99] подтвердили выводы [98], относительно природы спектральных эффектов сопровождающих декомпозицию

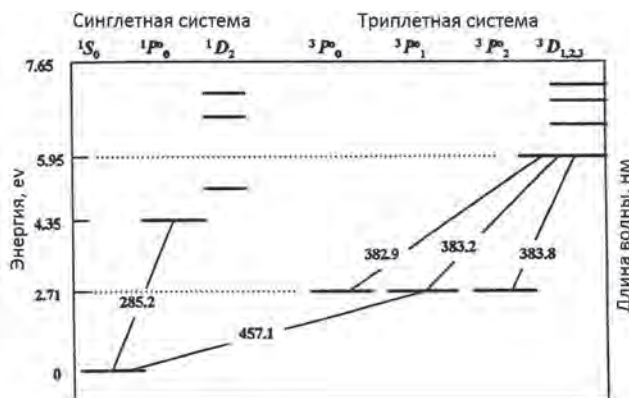


Рис. 4.3. Упрощенная диаграмма энергетических уровней в спектре Mg [293].

Fig. 4.3. Simplified diagram of energy levels in Mg spectrum [293]

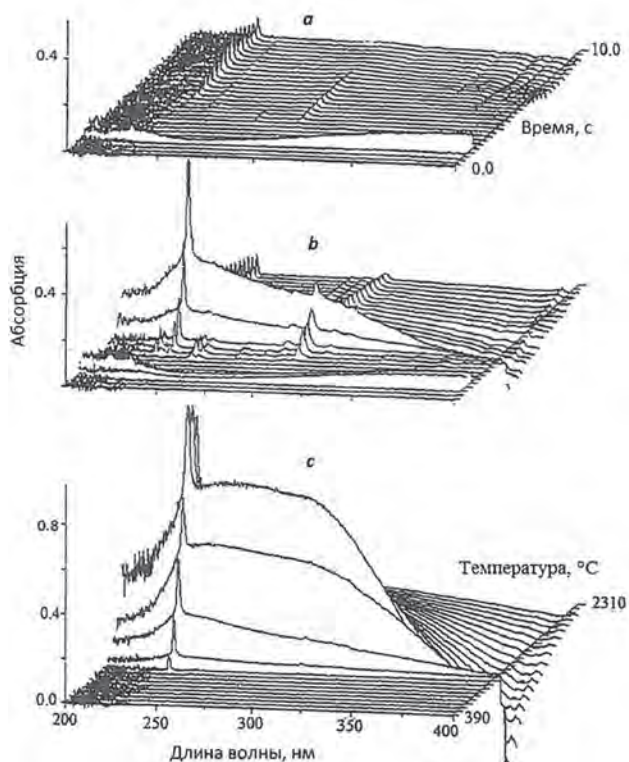


Рис. 4.4. Спектры поглощения паров 50 мкг $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ в печи, футерованной Ta фольгой (a), и в новой графитовой печи с пиропокрытием после 3 (b) и 10 (c) отжигов с максимальной температурой 2500 °С и потоке Ar 20 мл/мин.

Fig. 4.4. Vapor absorption spectra of 50 μg $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ in the Ta-lined tube furnace (a) and in new pyrocoated tube after 3 (b) and 10 (c) runs to 2500 °C with internal Ar flow 20 ml/min.

оксидов (рис. 4.4). Оказалось, в частности, что в графитовых печах светорассеяние при длинах волн более 400 нм сопровождается эмиссией излучения со спектральным составом близким к излучению черного тела с повышенной по сравнению с печью температурой (до 400 К в максимуме). Усиление светорассеяния и эмиссии в печах, подвергшихся многократному нагреву и, соответственно, эрозии, подтверждает роль дефектов структуры графита углерода в экзотермических реакциях восстановления оксидов. Замедленное испарение Be в футерованной печи также подтверждает выводы теории относительно атомизации Mg (рис. 3.9).

Дальнейшие исследования объемной конденсации паров [291] показали, что круг реакций, вызывающих светорассеяние и эмиссию, не ограничен восстановлением оксидов. Оказалось, что сходные явления наблюдаются при испарении в графитовой печи микрограммовых количеств Pd и Cu, не имеющих устойчивых оксидов, причем для Cu слабое взаимодействие с подложкой имеет место и в случае печи футерованной танталом [291]. Аналогичные исследования с другими металлами (Cd, Zn, Ag, Au, Ni, Co, Cr и Mn) показали, что интенсивность светорассеяния и эмиссии излучения непрерывного спектра зависят от комбинации металл/подложка/защитный газ [292]. Наиболее интенсивная атомизация происходит всегда симбатно со светорассеянием; по окончании светорассеяния происходит замедленное

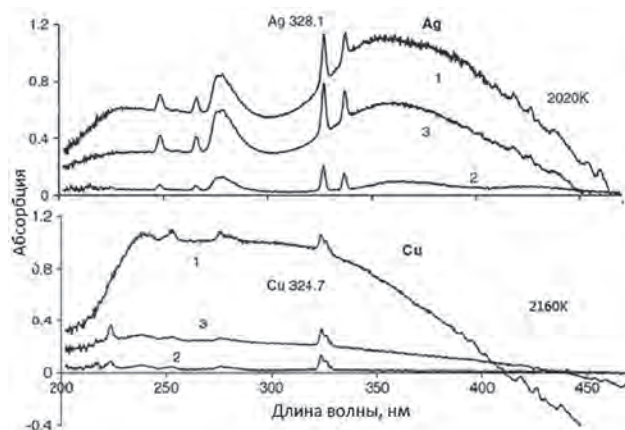


Рис. 4.5 Спектры, соответствующие максимумам неатомного поглощения при испарении 50 мкг Ag и Cu в печи с пиропокрытием (1, 2) в аргоне (1) и гелии (2), а также в печи, футерованной Ta фольгой, в аргоне (3).

Fig. 4.5. The vaporisation spectra of Ag and Cu (50 μg) related to the maximums of non-atomic absorption in a pyrocoated tube (1, 2) in Ar (1) and He (2), and Ta-lined tube in Ar (3)

испарение фракций металла, мигрировавшего в структуру пирографита [294]. Для Cu и Ag на непрерывный спектр светорассеяния налагаются молекулярные полосы, вероятнее всего, димеров и полимеров, предваряющих образование более крупных агрегатов (рис. 4.5).

Для оксидов в конденсированной фазе типа Me_2O_3 , характерных для Al, Ga, In и Tl, образующих при декомпозиции, наряду с металлом, газообразные соединения MeO и Me_2O , взаимодействие паров с графитом в граничном слое тоже вызывает увеличение скорости испарения [102]. Однако, в этом случае равновесие в газовой фазе оказывается сдвинутым в сторону избытка молекулярных составляющих. Это положение иллюстрируют спектры атомизации нитрата индия в графитовой печи с пиропокрытием при температурах 1050-1250 °С (рис. 4.6, a) (полосы с максимумами при 225, 275 и 290 нм, предположительно, относятся к InO и In_2O).

При слабом взаимодействии пробы с подложкой в печи с Ta футеровкой появляются только атомные линии In, соответствующие спектральным переходам с основного (303.934; 410.17 нм) и возбужденного (0. 27 эВ) (325.6/325.8; 451.13 нм) подуровней, а также полоса с максимумом при 205 нм, предположительно относящаяся к димеру In_2 (рис. 4.6, b). При температурах выше 1700 °С длинноволновые линии поглощения обращаются в эмиссию. Замедление испарения и соответствующее повышение температуры, способствуют практически полной атомизации. Присутствие тугоплавкого Ir в графитовой печи с пиропокрытием частично устраняет влияние углерода на скорость испарения (рис. 4.6, c) за счет уменьшения поверхности взаимодействия оксида In с графитом, либо за счет частичного поглощения энергии реакции восстановления частицами иридия.

Примеры воздействия Pd модификатора на эволюцию спектров и атомизацию индия приведены в работе [102]. Испарение 5 мкг In осуществляли в графит-

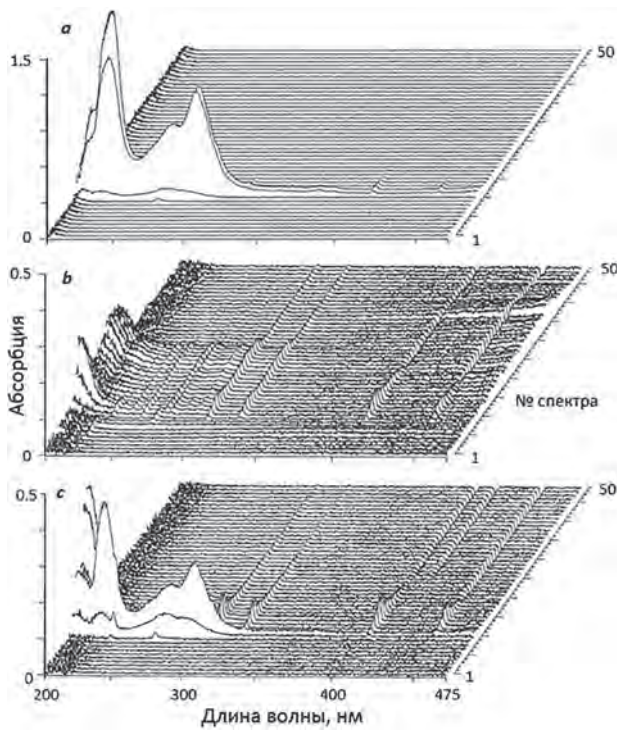


Рис. 4.6. Спектры паров 10 мкг In в печи с пиропокрытием (а), футеровкой Та фольгой (b) и импрегнированием поверхности иридием (с).

Fig. 4.6. Vaporization spectra for 10 µg In in a pyrocoated (a), Ta-lined (b) and Ir-impregnated (c) graphite tube furnaces.

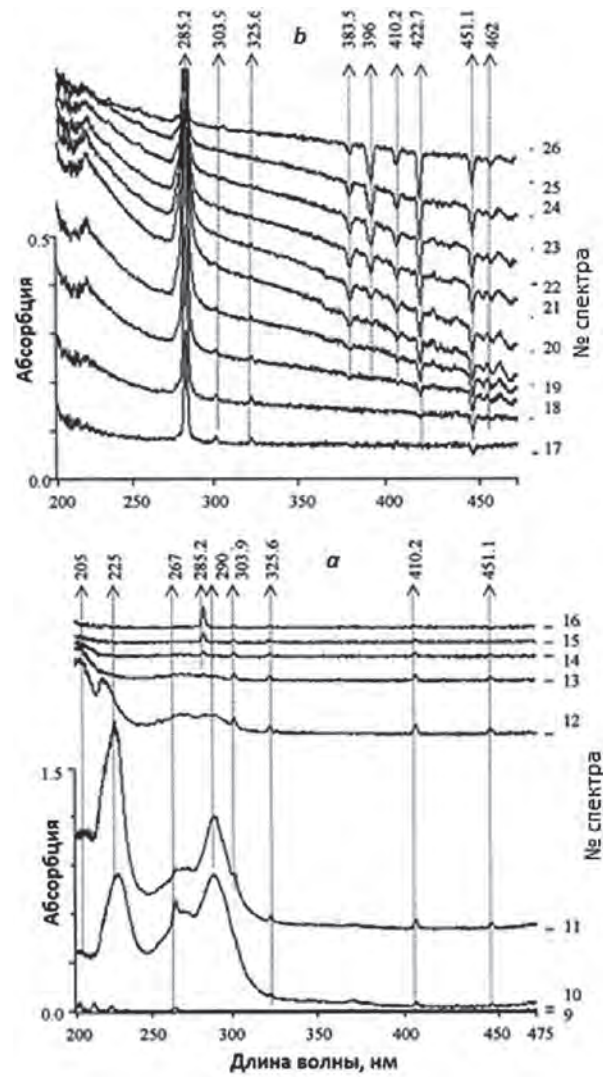


Рис. 4.8. Спектры паров 10 мкг In в графитовой печи с пиропокрытием в присутствии 50 мкг Mg в виде нитрата: номера спектров: а – 9-16 и b – 17-26.

Fig. 4.8. Spectra, observed during the vaporization of 10 µg In in a pyrocoated tube furnace in the presence of 50 µg Mg as nitrate: spectra numbers: a – 9-16 and b – 17-26.

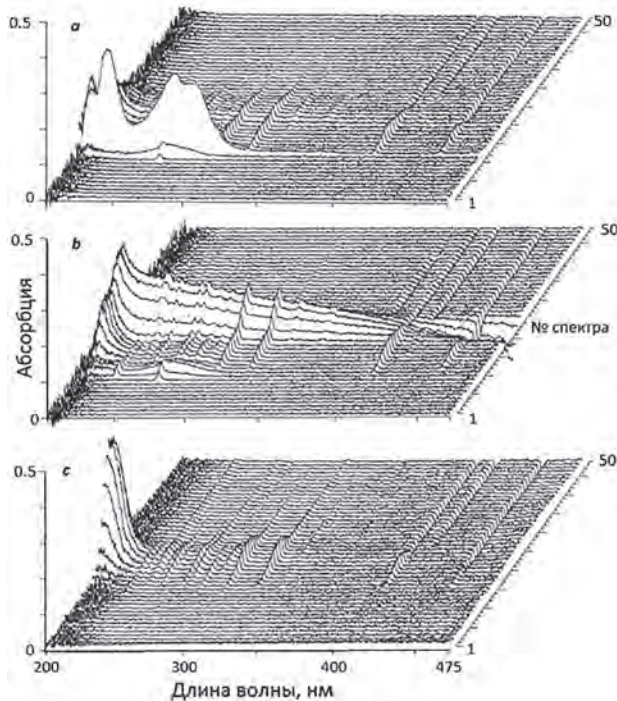


Рис. 4.7. Спектры паров 5 мкг In в печи с пиропокрытием в присутствии 5 (a) и 10 (b) мкг Pd, а также в печи, импрегнированной Ir, в присутствии 25 мкг Pd (с).

Fig. 4.7. Vapor spectra of 5 µg In in a pyrocoated furnace in the presence of 5 (a) and 10 (b) µg Pd, and in the Ir-impregnated tube in the presence of 25 µg Pd (c).

товой печи с пиропокрытием (рис. 4.7, a и b), а также в аналогичной печи, импрегнированной иридием, в присутствии 25 мкг Pd (с).

При эквивалентном количестве In и Pd температура начала реакции взаимодействия с графитом выше для Pd, чем для оксида индия. Поэтому рост температуры атомизатора сопровождается последовательным появлением сначала спектральных полос оксида, а затем атомных линий In и полосы димера (рис. 4.7, a). Увеличение количества Pd в печи приводит к радикальному уменьшению интенсивности полос газообразных оксидов и далее сопровождается появлением наиболее интенсивных линий Pd 244.8 и 247.6 нм, а также непрерывного спектра, переходящего при длинах волн более 400 нм в эмиссию (рис. 4.7, b). Можно предположить, как и в случае присутствия Ir (рис. 4.6, c), что энергия, выделяемая в процессе восстановления оксида индия, поглощается частицами Pd, что, соответственно, не способствует увеличению потока ис-

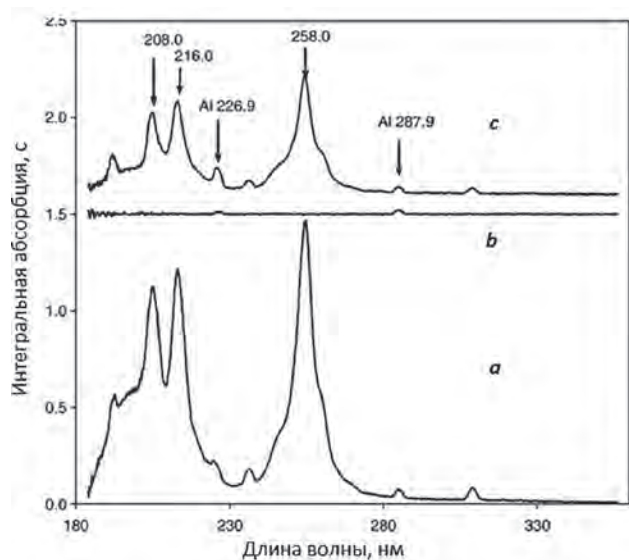


Рис. 4.9. Интегральные спектры поглощения паров 2 мкг алюминия (в виде нитрата) в графитовой (а) и импрегнированных Rh (b и c) печах: b – после 4-5 и c – после 50 отжигов при температуре 2500 °С.

Fig. 4.9. Integrated vapor absorption spectra of 2 µg Al as nitrate in graphite (a) and Rh-impregnated (b, c) furnaces: b – after 4-5 and c – after 50 temperature runs to 2500 °C.

парения. При возрастании температуры печи энергия взаимодействия Pd с графитом вызывает увеличение потока испарения атомов In и Pd и объемную конденсацию частиц Pd. В печи, импрегнированной иридием, эта энергия рассеивается на частицах более тугоплавкого Ir, что полностью устраняет эффект пространственной конденсации Pd и, соответственно, светорассеяние (рис. 4.7, c)

Сходным с Pd образом, но с разной степенью эффективности на атомизацию индия воздействуют Ag, Au, Ni, Co, Cr и Mn [102]. Добавление к Pd модификатору нитрата магния, рекомендованное в работе [192], практически не изменяет спектрального состава паров индия при температуре начала испарения In (рис. 4.8, a). Далее, однако, на фоне возросшего светорассеяния и эмиссии непрерывного спектра практически исчезает полоса 205 нм, отнесенная к димеру In₂, а в излучении появляются ионные линии In в области 383-396 и 460-468 нм (рис. 4.8, б), что подтверждает повышение температуры в зоне испарения.

Процессы, характерные для оксида In, еще более контрастно выражены при атомизации соединений Ga₂O₃ и Al₂O₃ [103, 281]. При испарении оксида алюминия Al₂O₃ в графитовой печи спектр содержит атомные линии и молекулярные полосы субоксидов Al₂O с максимумами при 208, 216 и 258 нм (рис. 4.9, a). Эти спектры частично или полностью оказываются подавленными в новых графитовых печах, импрегнированных иридием или родием (рис. 4.9, б). При этом испарение пробы происходит практически без атомизации за счет соединения, не имеющего полос поглощения в области 200-400 нм (вероятнее всего, AlO). Постепенное разрушение пирографитового слоя вокруг частиц Ir или Rh (см. рис. 3.7) при повторении температурных циклов постепен-

но восстанавливает спектр Al и Al₂O, причем температура появления спектра в этом случае уменьшается по сравнению с новой пиропечью за счет появления избытка углерода в зоне реакции.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что для увеличения степени атомизации элементов, имеющих летучие оксиды, необходимо ингибировать развитие реакции взаимодействия компонент пробы с углеродом путем рассеяния выделяемого тепла на частицах менее летучего модификатора. С другой стороны, испарение труднолетучих составляющих пробы может быть стимулировано за счет энергии взаимодействия самого модификатора с графитом при достаточно высокой температуре. Исходя из этого принципа, наиболее универсальными модификаторами могут служить тугоплавкие металлы платиновой группы, взаимодействующие с углеродом при высокой температуре, или устойчивые в твердой фазе оксиды.

4.2. Галоидные соединения

Щелочные металлы. Испарение с поверхности пироуглерода галоидных солей щелочных металлов от Li до Cs происходит без заметной диссоциации. Спектры поглощения, представляющие собой широкие диффузные полосы, усложняются и сдвигаются в длинноволновую область для соединений от F до I. Температура появления спектров уменьшается от фторидов к иодидам (рис. 4.10).

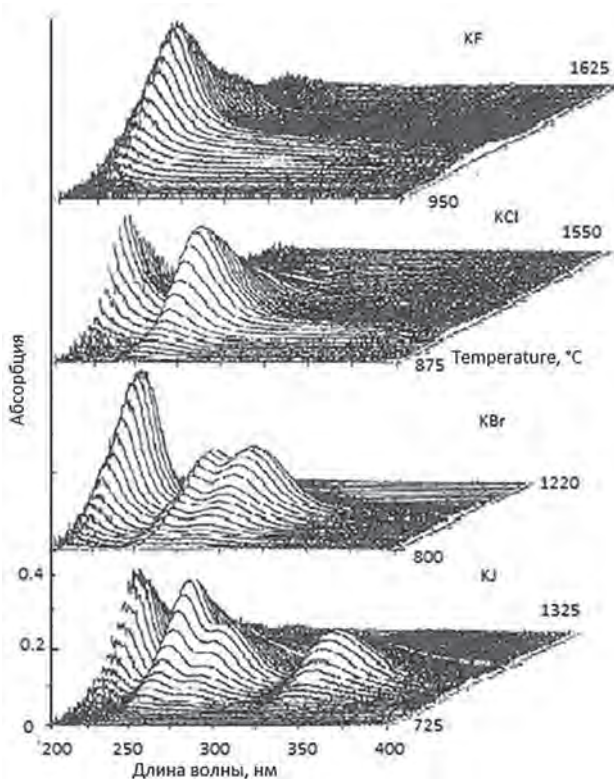


Рис.4.10. Спектры поглощения паров галоидных солей калия в графитовой печи с пиропокрытием: KF – 500, KCl, KBr, KI – 100 мкг.

Fig. 4.10. Vapor absorption spectra of potassium halides in a pyrocoated graphite furnace: KF – 500, KCl, KBr, KI – 100 µg.

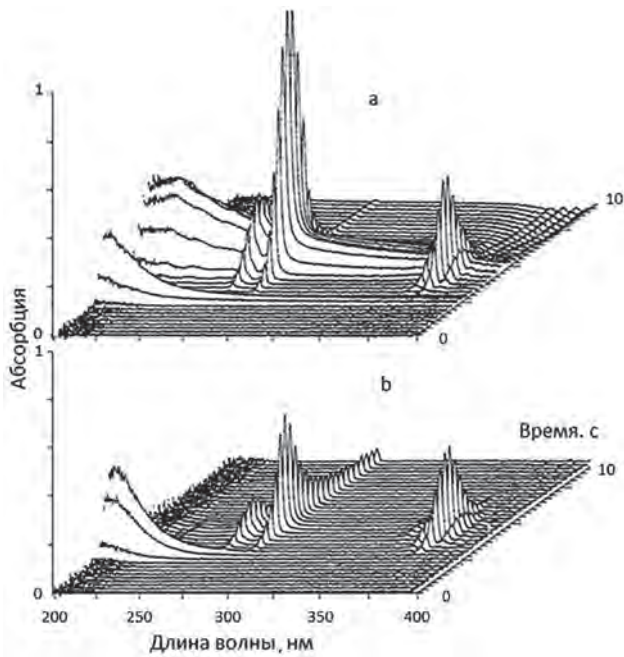


Рис. 4.11. Спектры поглощения 200 мкг сухого остатка водного раствора $MgCl_2$: в графитовой печи с пиропокрытием (a) и Ta футеровкой внутренней поверхности (b).

Fig. 4.11. Vapor absorption spectra of dry residue of $MgCl_2$ in water: in the pyrocoated (a) and Ta-lined tube furnace (b).

При испарении галогидов щелочных металлов в печи с графитовым фильтром (рис. 3.5, z) при медленном нагреве происходит ступенеобразное поступление молекулярного пара в зону поглощения, связанное с образованием в процессе транспорта паров через графит межслойных соединений различной стехиометрии, предположительно $(MeF)_n$. При этом количество ступеней и их протяженность зависят от сорта графита [295].

Щелочноземельные металлы. При исследовании хлорида Mg в графитовой печи [97, 101] наблюдали последовательное появление широкой полосы поглощения с максимумом при 210 нм (приблизительно при 900 °C), отнесенной к дихлориду $MgCl_2$, и, при дальнейшем повышении температуры до 1300-1600 °C, двух систем молекулярного поглощения $MgCl$ (266, 269, 273 нм и 369, 376, 382 нм). Одновременно с молекулярным спектром $MgCl$ появлялось поглощение на линии Mg 285.21 нм и сплошной спектр светорассеяния (рис. 4.11, a). Поведение и структура спектров соответствовала процессу одновременного испарения $MgCl$ и Mg при экзотермическом взаимодействии MgO с углеродом. Источником компонентов реакции служила смесь $MgCl_2$, $Mg(OH)_2$ и $Mg(OH)Cl$, образующаяся при нагревании в сухом остатке водного раствора $MgCl_2$ в результате гидролиза и декомпозиции соединения $MgCl_2 \cdot 6(H_2O)$ [88]. В печи, футерованной танталом атомизация магния происходила при более высокой температуре за счет термической диссоциации MgO (рис. 4.11, b).

Эффект гидролиза в спектрах хлоридов щелочноземельных металлов особенно контрастно проявлялся при испарении сухого остатка раствора $BeCl_2$ в печи

с пиропокрытием [101] (рис. 4.12, a). В этом случае соответствующий 3D спектр повторял особенности спектра испарения BeO [99]. Устранение из дозируемой пробы кристаллизационной воды, путем приготовления суспензии в хлороформе, полностью меняло структуру спектра: широкая полоса дихлорида с максимумом при 247 нм доминировала при температурах 400-700 °C, а при повышении температуры группа полос молекул $BeCl$ проявлялась сначала в абсорбции, а затем в эмиссии (рис. 4.12, b). Сходный спектр наблюдали и для суспензии $BeCl_2$ в хлороформе при испарении в печи, футерованной танталом (c).

В спектрах хлоридов Ca, Sr и Ba, введенных в печь с пиропокрытием в виде водных растворов, упомянутых для Be признаков гидролиза не обнаруживалось, однако спектры, полученные в графитовой печи с пиропокрытием и с Ta- футеровкой существенно отличались. При испарении с графитовой подложки спектры появлялись при температурах 700-1000 °C одновременно в виде широкой полосы с максимумом при 229-234 нм и групп дискретных полос, принадлежащих монохлоридам в области 276-291, 301-328 и 368-402 нм для Ca; 327-345 и 390-412 нм для Sr и 354-370 нм для Ba (см. Приложение A2); в футерованной печи спектры монохлоридов проявлялись только в эмиссии и, соответственно, при большей температуре. Пример 3D спектров хлорида Ca приведен на рис 4.13. Можно

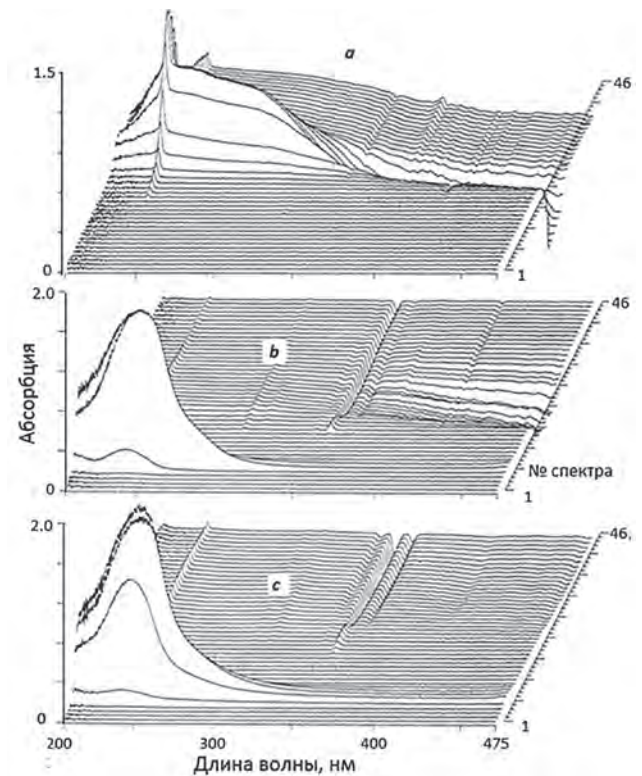


Рис. 4.12. Спектры поглощения паров 100 мкг Be в виде $BeCl_2$: a – водный раствор, b, c – суспензия в хлороформе; a, b – печь с пиропокрытием, c – с Ta- футеровкой внутренней поверхности.

Fig. 4.12. Vapor absorption spectra of 100 μg Be as $BeCl_2$: a – water solution; b, c – slurry in chloroform; a, b – pyrocoated and c – Ta-lined tube furnace.

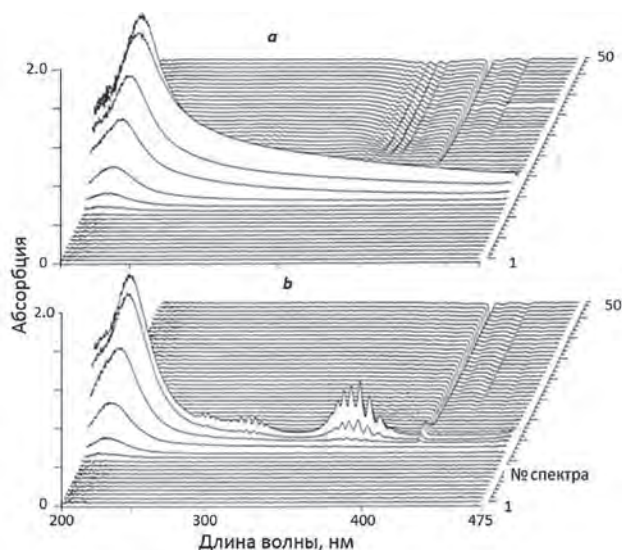


Рис. 4.13. Спектры паров 100 мкг Са в виде сухого остатка водного раствора CaCl_2 : в графитовой печи, футерованной танталом (а), и в печи с пиропокрытием (б).

Fig. 4.13. Vapor absorption spectra of 100 µg Ca as dry residue of CaCl_2 in water: in the Ta-lined (a) and pyrocoated (b) graphite tube furnace.

предположить, что относительное увеличение потока молекул монохлорида в объем печи происходит при взаимодействии дихлорида с углеродом.

В отличие от хлоридов, спектры атомизации суспензий фторидов щелочноземельных металлов в интервале длин волн 200-475 нм [100] не содержат признаков наличия дифторидов (кроме Be). Примеры 3D спектров при атомизации MgF_2 приведены на рис. 4.14. Характерные для монофторидов группы полос, наиболее интенсивных в области 300-400 нм, проявляются одновременно с атомными линиями. В графитовой печи спектры фторидов наблюдаются одновременно со спектрами рассеяния и эмиссии (см. Приложение А2). Меньшая интенсивность рассеяния для MgF_2 в толуоле (рис. 4.14, а в сравнении с рис. 4.14, б), допускает предположение об адсорбции кислорода и частичном окислении исходных соединений при приготовлении порошков и суспензий. В печи, импрегнированной Ir, спектры рассеяния и эмиссии отсутствуют.

Al, Ga, In, Tl. В графитовых печах в атмосфере аргона эффект гидролиза хлоридов In, Ga и Tl в растворах проявляется в последовательном появлении и суперпозиции спектров ди- и монохлоридов MeCl_2 , MeCl , субоксидов Me_2O и атомных линий металлов, (см. пример для In на рис. 4.15 и 4.16 [103]).

Работы Диттриха по определению неметаллов с помощью молекулярных спектров положили начало новому приложению техники АА спектрометрии [73, 88]. Соответственно, были исследованы возможности формирования спектров двухатомных молекул за счет реакций исследуемого вещества, содержащего галоиды, с определенным металлом-донором, непосредственно в атомизаторе. При последовательном HR-CS ET AAS определении неметаллов использовали полосы двухатомных молекул, наблюдаемые в пламенах [61-66]. Было пока-

зано, что наиболее эффективными донорами при определении фтора и хлора являются, соответственно, Ga и Al [88]. Некоторого увеличения чувствительности определения фтора, по сравнению с данными [88], по полосе GaF (211.25 нм) и хлора по полосе AlCl (261.42 нм) добились за счет применения печи с платформой, импрегнированной цирконием и использования магния и стронция, соответственно, в качестве модификаторов [296]. При этом было отмечено, что увеличение количества конденсированного углерода в зоне испарения влияет на соотношение интенсивностей полос моно- и дихлоридов. Можно предположить, что удельный вклад каждой из составляющих спектра зависит от количества хлора, адсорбируемого графитом. Соответственно, доля монохлорида в общем спектре увеличивается в графитовой печи без пиропокрытия (рис. 4.16).

Приведенные примеры показывают, что неконтролируемые химические процессы затрудняют интерпретацию результатов определения галоидов. Обсуждая возможности предложенного метода, Диттрих отмечал, что для устранения сопутствующих химических и спектральных помех целесообразна предварительная подготовка пробы с отделением матрицы и градуировка результатов методом добавок [88].

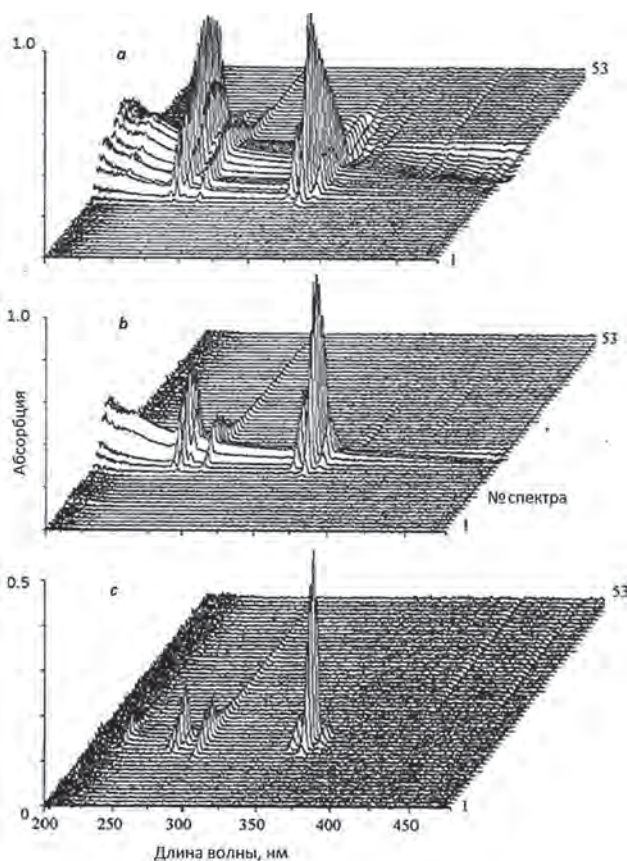


Рис. 4.14. Спектры поглощения паров 100 мкг Mg в виде суспензии MgF_2 : в водной среде (а, с), и в толуоле (б). а, б – печь с пиропокрытием, с – печь, импрегнированная иридием.

Fig. 4.14. Vapor absorption spectra of 100 µg Mg as MgF_2 slurry in water (a, c) and in toluene (b): a, b – pyrocoated and c – Ir-impregnated tube furnace.

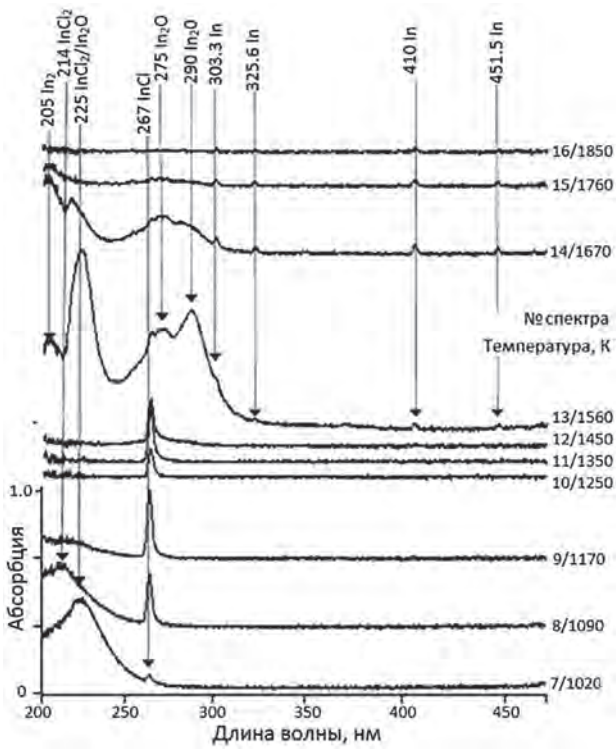


Рис.4.15. Спектры поглощения при испарении 10 мкг In из водного раствора хлорида индия в графитовой печи с пиропокрытием.

Fig. 4.15. Vapor absorption spectra of 10 µg In as dry residue of In chloride water solution in the pyrocoated tube

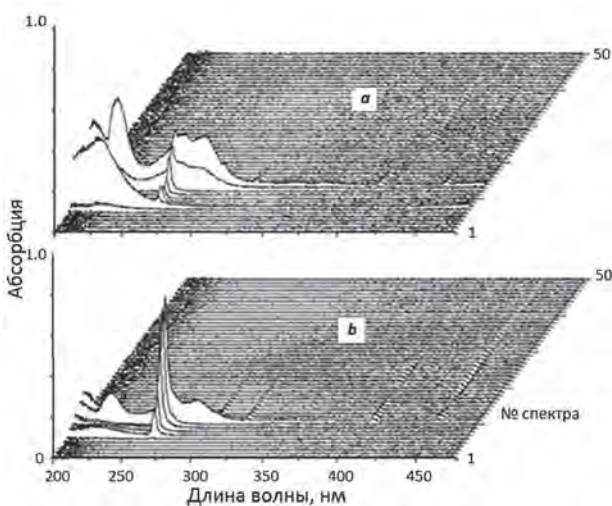


Рис. 4.16. Спектры паров 10 мкг In, введенного в атомизатор в виде водного раствора хлорида: печь с пиропокрытием (a) и без пиропокрытия (b).

Fig. 4.16. Vapor absorption spectra of 10 µg In as dry residue of In chloride in water in the pyrocoated (a) and non-coated (b) tube furnace.

4.3. Соединения серы

Наиболее сложную структуру спектров наблюдали при испарении серы и ее соединений (серной кислоты, сульфидов и сульфатов) в графитовых печах с пиропокрытием и печах с графитовым фильтром. Примеры эволюции спектров сульфата CaSO_4 и сульфида NaS [104-105] приведены на рис. 4.17 и 4.18.

Спектры некоторых других соединений приведены в Приложении А3. Для всех химических соединений с ростом температуры характерно последовательное появление и эволюция в диапазонах 260-300 нм и 190-210 нм структурированных и диффузных спектров, вероятнее всего принадлежащих молекулам S_2 , $\text{SO}/\text{SO}_2/\text{SO}_3$, а также CS . Удельный вклад составляющих спектра зависит от типа атомизатора, металла и его соединения с серой, способа дозирования (раствор, суспензия) и температурной программы. Печи с фильтром позволяют более контрастно выделить спектры, обусловленные своим происхождением взаимодействием пробы с графитом. Для всех исследованных соединений характерно взаимодействие с углеродом, предположительно с образованием межслойных сера-графит соединений и молекул CS с характерной структурой полос поглощения в диапазоне 250-270 нм. При этом, наиболее высокотемпературным является спектр 190-210 нм, наблюдаемый в печи с пиропокрытием для некоторых, а в печи с графитовым фильтром – при атомизации всех соединений серы, за исключением HgS (см. Приложение А3).

Приведение разных соединений серы к единой форме за счет высокотемпературной фильтрации через

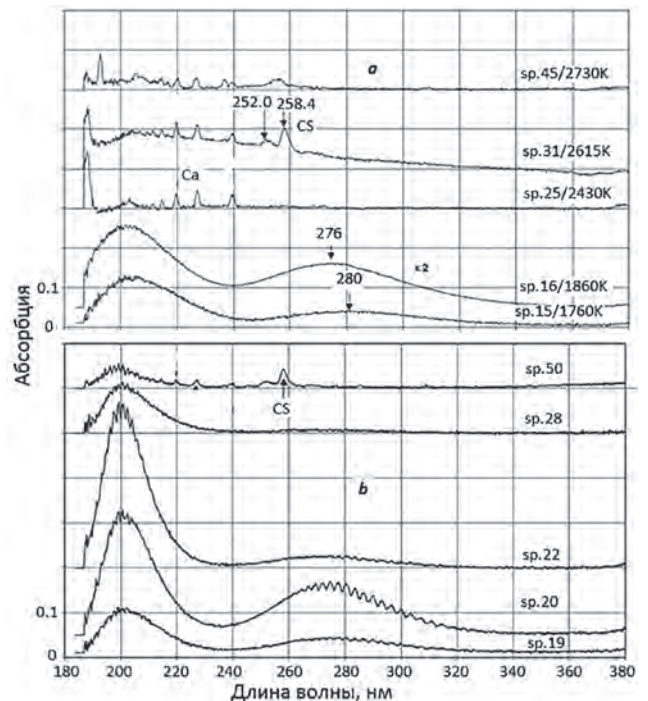


Рис. 4.17. Спектры поглощения паров 10 мкг CaSO_4 (суспензия в воде) в печи с пиропокрытием (a) и печи с графитовым фильтром (b).

Fig. 4.17. Vapor absorption spectra of 10 µg of CaSO_4 (as slurry in water) in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b).

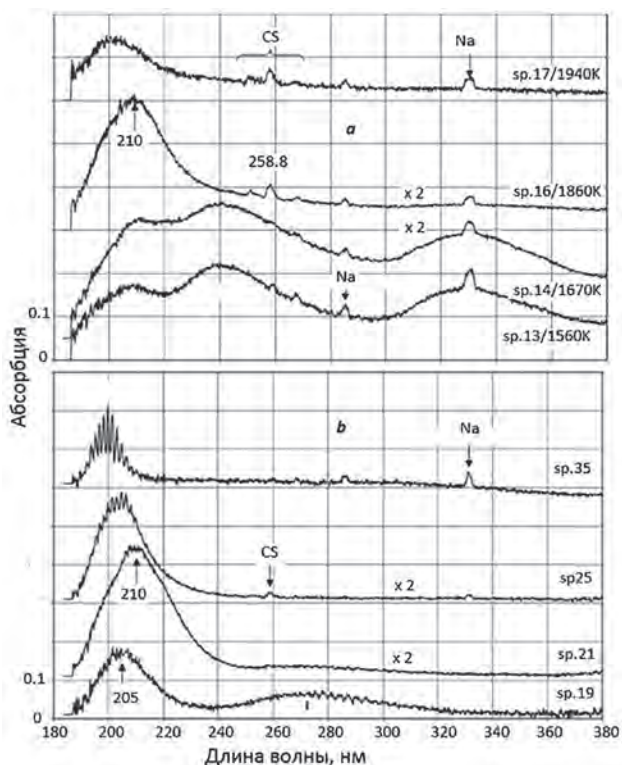


Рис. 4.18. Спектры поглощения паров 1 мкг сульфида натрия NaS (суспензия в воде) в печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (b).

Fig. 4.18. Vapor absorption spectra of 1 μg NaS (slurry in water) in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b).

графит позволило использовать этот метод модификации при одновременном определении содержания серы (по спектру 190-210 нм) и других элементов в углях [161, 163].

5. Алгоритмы расчетов

Обзор средств измерений атомной абсорбции и процессов атомизации в главах 1-3 показывает, что некоторые из теоретических положений (1.13)-(1.16) при многоэлементном анализе с источником непрерывного спектра не реализуются. Широкий диапазон концентраций элементов в реальных пробах и существенные различия в чувствительности резонансных линий обуславливают вариации атомной абсорбции в пределах участков линейной и нелинейной зависимости от содержания паров в зоне поглощения (рис. 1.3). Химические свойства самих элементов и анализируемых веществ для большинства атомизаторов определяют температуру испарения и, соответственно, скорость переноса паров через зону поглощения. Для устранения указанных ограничений требуется модификация алгоритма расчета градуировочных графиков

5.1. Зависимость абсорбции от концентрации атомного пара

При допущении постоянства скорости массопереноса $v(t)$ в (1.5) кривизна градуировочного графика $\int_0^\infty A^F(\lambda_0, t) dt = f(N_0)$ для центра инструментального контура линии поглощения зависит от амплитуды и формы сигнала. В качестве примера на рис 5.1 приведены

регистраграммы сигналов атомной абсорбции серебра $A^F(\lambda_0, t)$ (а), полученные с помощью HR-CS ET AAS спектрометра и трех разных атомизаторов, а также соответствующие градуировочные графики (b), измеренные в широком диапазоне концентраций [17]. Для каждой из трех печей при больших величинах абсорбции кривизна градуировочного графика зависит от особенностей сигналов. В то же время, при малых сигналах градуировочные графики линейны; их наклон соответствует чувствительности определения с тем или иным атомизатором.

Помимо увеличения спектрального разрешения прибора и выбора атомизатора, создающего максимальную плотность паров, возможность расширения диапазона определения за счет малых сигналов определяется яркостью и стабильностью CS источника, а также характеристиками фотопремника. Для повышения верхней границы диапазона линейности градуировочных графиков при последовательном HR-CS ET AAS анализе с CCD регистрацией контуров линий было предложено комбинировать измерение абсорбции в центре, $A^F(\lambda_0, t)$, и на крыле инструментального контура линии поглощения $A^F(\lambda_0 \pm \Delta, t)$ [84]. По сути метод предполагал построение

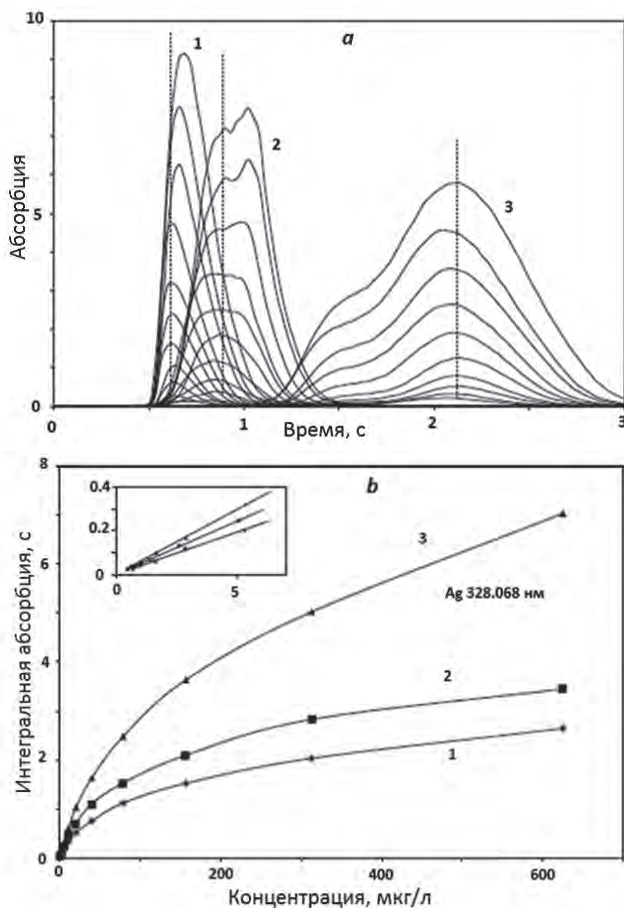


Рис 5.1. Сигналы абсорбции Ag (а) и соответствующие градуировочные графики (b) для разных атомизаторов HR-CS ET AAS спектрометра: 1 – печь, рис. 2.6, а; 2 – та же печь с платформой и 3 – с графитовым фильтром, рис.2.6, b.

Fig. 5.1. Absorption signals (a) and respective calibration graphs (b) for Ag determination with HR-CS ET AAS spectrometer using various atomizers: 1 – furnace, Fig. 2.6, a; 2 – the same furnace with a platform; 3 – filter furnace, Fig. 2.6, b.

серии градуировочных графиков для разных точек контуров линий каждого определяемого элемента. Фактически, тот же самый метод применяли в многоканальном приборе с периодическим сканированием линий поглощения (рис. 2.1), где в расчетах абсорбции использовали величины интенсивности излучения в разных точках контура линии, соответствующие определенным фазам модуляции [39].

Принимая во внимание известную зависимость $S(t) \cong N_{M(g)}(t)$ и $S(t) \cong [N_{M(g)}(t)]^{0.5}$ для малых и больших концентраций атомного пара в поглощающем слое, Харнли с соавторами предложили аппроксимировать калибровочный график $\int_0^\infty A^F(\lambda_0, t) dt = f(N_0)$ уравнением гиперболы $Ax^2 + Bxu + Cy^2 + Dx + Ey + F = 0$, где коэффициенты A, B, C, D и E одинаковы для разных элементов, а коэффициент F специфичен [55, 56]. При этом неявно предполагалось, что градуировочный график отражает свойства функции $S(t)$, то есть характер испарения элемента в функции от времени сохраняется независимо от массы и состава пробы, что противоречит данным, представленным на рис. 5.1.

Для устранения зависимости калибровочного графика $\int_0^\infty A^F(\lambda, t) dt = f(N_0)$ от формы сигнала необходимо, прежде всего, линеаризовать функцию $A^F(\lambda, t) = f(N_{M(g)}(t))$. С этой целью для линий поглощения, искаженных за счет резонансного переизлучения в полости печи (1.12), был предложен простой алгоритм преобразования треугольного контура в трапециевидный [17], позволяющий найти единую для малых и больших концентраций атомного пара функцию:

$$A^{F*}(\lambda_0) = F(\lambda_0) \cdot S^*(t), \quad (5.1)$$

где

$$S^*(t) = \{S(t) - 0.5 \cdot [S(t) - (S(t) + C_1)^2 / (4 \cdot C_1)] \cdot [1 + \text{Sign}(S(t) - C_1)]\}, \quad (5.2)$$

$C_1 = A_{\text{lim}}(\lambda_0) \cdot \delta\lambda_A$ – постоянная, характерная для определенной спектральной линии и оптической схемы и Sign – функция равная 1 или -1 в зависимости от знака аргумента. При малой абсорбции ($S(t) < C_1$), $N_{M(g)}(t) \propto A^F(\lambda, t)$, независимо от C_1 . При высокой концентрации атомного пара $S(t) \gg C_1$, тогда $N_{M(g)}(t) \propto [A^F(\lambda, t)]^2$.

Еще одним источником искажения зависимости $A^{F*}(\lambda_0) = f(N_M)$ при больших концентрациях атомного пара является рассеяние излучения в спектральном приборе [8]. При полном поглощении излучения в центре инструментального контура предельная амплитуда измеряемой абсорбции зависит от величины и спектрального распределения рассеяния. Согласно модели [17], дополнительная линеаризация калибровочного графика может быть достигнута за счет функции

$$A^{F**}(\lambda_0) = F(\lambda) \cdot S^{**}(t), \quad (5.3)$$

где

$$S^{**}(t) = \{S^*(t) - 0.5 \cdot [S^*(t) - (S^*(t) + C_2)^2 / (4 \cdot C_2)] \cdot [1 + \text{Sign}(S^*(t) - C_2)]\}, \quad (5.4)$$

и C_2 – постоянная, характерная для используемого прибора и (вероятно) области спектра.

Поскольку контур линии поглощения в модели [17] представлен в упрощенном виде, а спектральное распре-

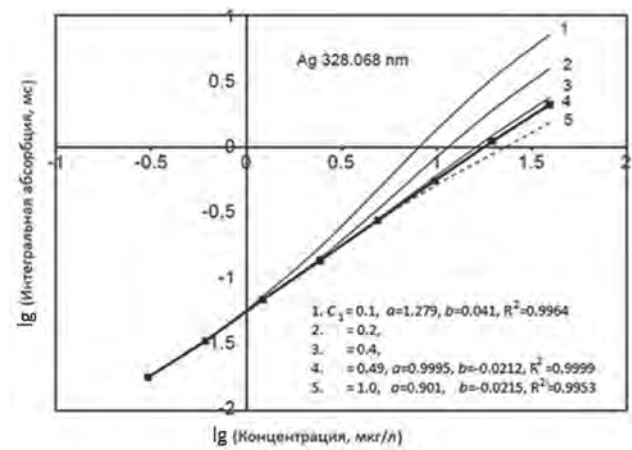


Рис. 5.2. Линеаризация градуировочного графика для определения Ag в печи с платформой: оптимизация параметра C_1 из уравнения (5.2): 1-5 – выбранный параметр, коэффициенты уравнения линейной регрессии $\lg(M) = a \cdot \lg(\int_0^\infty A^F(\lambda_0, t) dt) + b$ и коэффициент корреляции R^2 .

Fig. 5.2. Linearization of the calibration graph for Ag determination in the platform furnace: optimization of parameter C_1 from Eqn. (5.2): 1-5 – selected parameter, coefficients of linear regression $\lg(M) = a \cdot \lg(\int_0^\infty A^F(\lambda_0, t) dt) + b$ and correlation coefficient R^2 .

деление рассеяния в приборе по длинам волн неизвестно, величины C_1 и C_2 в [17] находили методом последовательных приближений до наилучшего совпадения градуировочного графика $\int A^{F**}(\lambda_0, t) dt = f(N_0)$ с линейной аппроксимацией $\lg(N_0) = a \cdot \lg(\int A^{F**}(\lambda_0, t) dt) + b$.

Результат применения корректирующего алгоритма (5.2) для Ag в печи с платформой показан на рис 5.2, кривая 4: при выборе $C_1 = 0.49$ нм аппроксимация с высокой точностью описывается линейной функцией. В данном случае линеаризация (5.2) расширяет диапазон определения серебра в печи с платформой в 4 раза. Применение аппроксимации (5.4), где $C_2 = 3.4$ нм позволяет дополнительно расширить диапазон определения до 125 раз. Аналогично, диапазон линейности увеличивается от 30 до 200 раз при HR-CS ET AAS определении Cd, Cu, Fe, Mn и Pb с разными атомизаторами. Предполагается, что алгоритм линеаризации может быть введен в программное обеспечение прибора с использованием постоянных C_1 и C_2 , найденных для основных аналитических линий и конкретного типа прибора.

Для прибора низкого разрешения, согласно оценке, приведенной в главе 1, весь интервал возможных изменений интегральной по контуру линии абсорбции $S(t)$ расположен выше точки перегиба графика $\lg S(t) = \int \lg(N_{M(g)}, t)$ (рис. 1.2), соответствующей полному поглощению в центре линии. В этом случае построение линеаризованного градуировочного графика по данным измерений абсорбции в центре инструментального контура $A^F(\lambda_0, t)$ или $A^F(p_0, n)$ при CCD регистрации упрощается:

$$N_0 \propto 1/\tau \cdot \int A^{F*}(\lambda_0, t) dt \cong 1/\tau \cdot \int [A^F(\lambda_0, t)]^2 dt. \quad (5.5)$$

Нижняя граница линеаризованного градуировочного графика определяется возможностью атомизатора обеспечить высокую плотность атомного пара в импульсе испарения. Верхняя граница соответствует

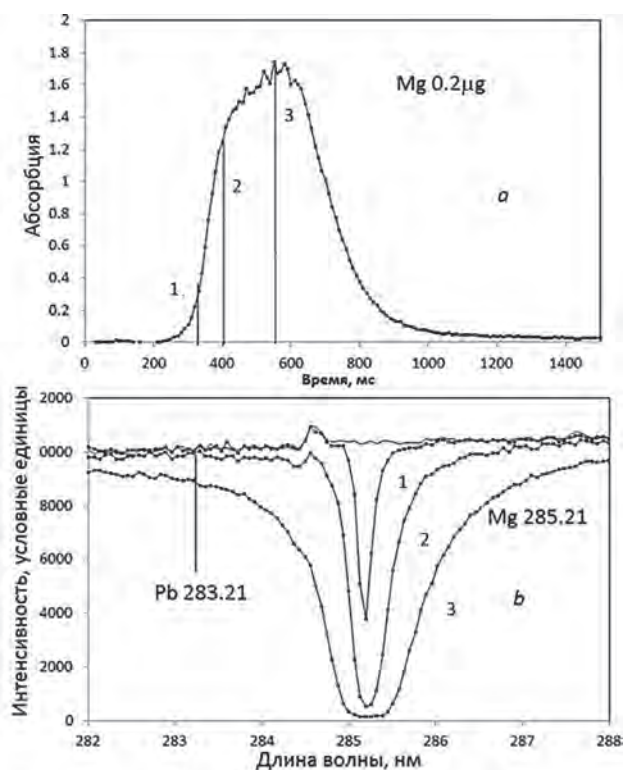


Рис. 5.3. Сигнал абсорбции при атомизации 0.2 мкг Mg (а) и контур линии поглощения (b) в моменты времени 1, 2 и 3 при измерениях с прибором низкого разрешения (120 пм).

Fig. 5.3. Transient absorption at the atomization of 0.2 μg Mg (a), and contour of the absorption line in the moments 1, 2 and 3 (b) for the low-resolution (120 pm) spectral instrument.

полному поглощению в центре инструментального контура прибора. Это положение иллюстрируют диаграммы поглощения излучения в спектрометре Ocean Optics ($\delta\lambda_f = 120$ пм) на линии 285.213 нм при атомизации 0.2 мкг Mg (рис. 5.3) в разные моменты времени.

Согласно рис. 5.3, b (кривая 3), вклад резонансно-го излучения и рассеяния в спектральном приборе в общую интенсивность потока составляет 1.4 %. Соответственно, предельная абсорбция в центре уширенной в приборе линии составляет величину 1.85. При этом дальнейшая коррекция нелинейности калибровочного графика с помощью функции $S^{**}(t)$ (5.4) смысла не имеет, так как при заданной концентрации атомов Mg крыло линии поглощения Mg 285.213 нм накладывается на резонансную линию Pb 283.206 нм.

5.2. Нормализация сигналов

Согласно теории массопереноса (глава 3), результаты измерений сигналов абсорбции становятся инвариантными по отношению к кинетике испарения определяемого элемента при учете скорости транспорта паров (3.11) путем интегрирования функции $v(t) \cdot S(t)$ или $v(t) \cdot S^{**}(t)$ (при больших содержаниях паров). Экспериментальное исследование возможности нормализации результатов измерений абсорбции было предпринято в работе [229] на базе HR-CS спектрометра [80] (прототип коммерческого прибора ContraAA600).

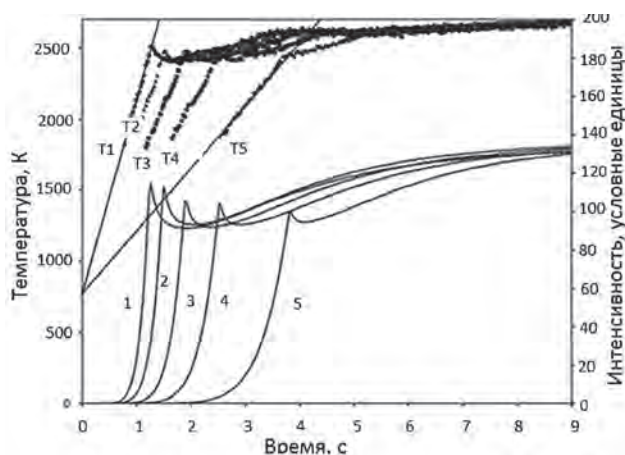


Рис.5.4. Излучение внутренней поверхности печи (рис. 2.6, а) на длине волны 570 нм при подъеме температуры от 773 до 2673 К со скоростью 1500, 1250, 1000, 750 и 500 К с⁻¹ (1-5), и соответствующие температуры (Т1-Т5), рассчитанные по формуле (5.6).

Fig. 5.4. Radiation flux from internal surface of the furnace (Fig. 2.6, a) at 570 nm within temperature interval between 773 and 2673 K for heating rates 1500, 1250, 1000, 750 and 500 K s⁻¹ (1-5), and respective temperatures T1-T5, calculated using Eqn. 5.6.

С этой целью проводили одновременное измерение сигналов атомного поглощения и температуры печи.

С помощью CCD спектрометра Ocean Optics HR2000, сфокусированного через дозировочное отверстие на внутреннюю поверхность печи, одновременно измеряли интенсивность излучения $I_\lambda(t)$ на длинах волн $\lambda_1 = 500$ и $\lambda_2 = 570$ нм для разных скоростей нагрева.

Температуру $T^s(t)$ рассчитывали на основе формулы Планка для спектрального распределения мощности излучения черного тела,

$$T^s(t) = C_2 \cdot (1/\lambda_1 - 1/\lambda_2) / [\ln(I_{\lambda_1}(t) / I_{\lambda_2}(t)) - 5 \cdot \ln(\lambda_1/\lambda_2)], \quad (5.6)$$

где C_2 – вторая радиационная постоянная, $1.44 \cdot 10^{-2}$ м·К. Результаты измерений и расчетов при разных номинальных скоростях нагрева показаны на рис. 5.4.

Соответственно, рассчитывали скорости массопереноса по упрощенной формуле (3.7) для стадии атомизации в режиме «газ-стоп»

$$v(T^s) = 8 \cdot D_T / L^f + r \cdot g \cdot L^f \cdot dT^s / dt, \quad (5.7)$$

где параметр r отражает вклад конвекции в скорость транспорта. Оптимальное значение r для печей заданной конфигурации (рис. 2.6, а) находили, сопоставляя величины нормализованной интегральной абсорбции (3.11), при вариации темпа нагрева печей. При измерениях в трех печах и задании $r = 0.2$ интегральные значения (3.17) для Ag при различных скоростях нагрева отличались не более чем на 3 %.

Реальную ситуацию изменения скорости испарения элементов за счет химических свойств или массы пробы моделировали путем введения в анализируемые растворы химических модификаторов в виде нитратов Pd и Mg. Воздействие Pd на атомизацию таллия показано на рис. 5.5. Замедление испарения Tl в присутствии

менее летучей основы сопровождается значительным (до 30 %) уменьшением интегральной абсорбции. При нормализации сигналов по скорости массопереноса (3.5) с использованием коэффициентов диффузии из табл. 3.1 величины интегральной абсорбции без Pd и в присутствии Pd практически совпадают.

Аналогичным образом ведет себя свинец. Однако, в этом случае, без применения модификаторов норма-

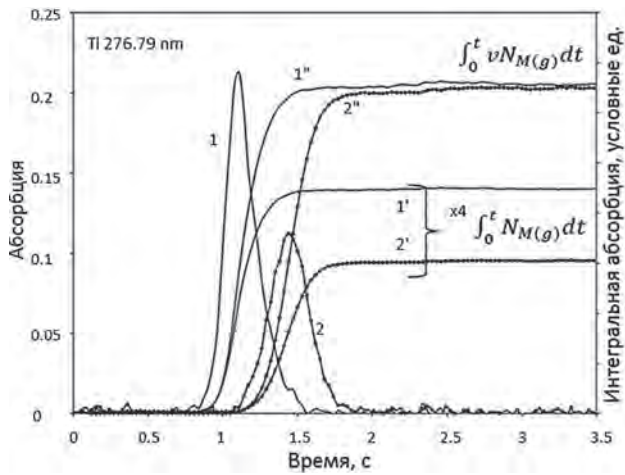


Рис. 5.5. Сигналы атомной абсорбции 0.3 нг Tl в печи (рис. 2.6) при отсутствии (1) и присутствии (2) 500 мкг Pd, а также соответствующие значения интегральной абсорбции (1' и 2') и нормализованной интегральной абсорбции (1'' и 2'') при номинальной скорости подъема температуры 1000 К/с.

Fig. 5.5. Atomic absorption signals for 0.3 ng Tl in the atomizer (Fig. 2.6) in the absence (1) and presence (2) of 500 µg Pd; respective integrated absorbance (1' and 2') and normalized integrated absorbance (1'' and 2'') obtained with heating rate 1000 K/s.

лизованная интегральная абсорбция оказывается заниженной за счет неполноты атомизации (кривая 1'' относительно 2'' и 3'') (рис. 5.6). Сравнительно небольшой сдвиг сигнала свинца к высоким температурам при испарении в присутствии MgO сопровождается увеличением степени атомизации за счет экзотермической реакции модификатора с подложкой.

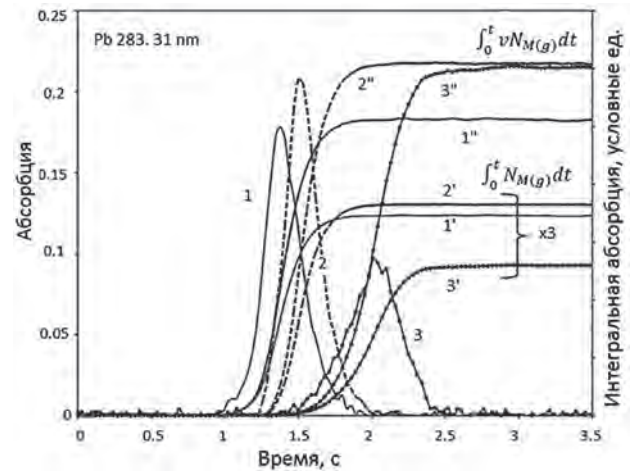


Рис. 5.6. Сигналы атомной абсорбции 0.3 нг Pb без модификатора (1) и в присутствии 300 мкг MgO (2) или 500 мкг Pd (3), соответствующие величины интегральной абсорбции (1'-3') и нормализованной интегральной абсорбции (1''-3'') при номинальной скорости подъема температуры 1000 К/с.

Fig. 5.6. Atomic absorption signals for 0.3 ng Pb without (1) and with modifiers 300 µg MgO (2) or 500 µg Pd (3); respective integrated absorbance (1'-3') and normalized integrated absorbance (1''-3'') obtained with nominal heating rate 1000 K/s.

Часть 2. Одновременное определение элементов

6. Экспериментальная установка и процедура анализа

Согласно требованиям, обозначенным в уравнениях (1.13) - (1.16) при одновременном определении элементов должны быть обеспечены полнота атомизации, постоянство скорости массопереноса через зону поглощения, коррекция спектральных помех и пропорциональная зависимость атомной абсорбции от концентрации паров определяемых элементов. Предполагается, что решение этих задач гарантирует линейность градуировочных графиков в широком диапазоне определяемых концентраций, независимо от состава и содержания основного вещества в пробе, а для определенного типа спектрометра и атомизатора – постоянство градуировки по определяемым элементам. Описание технических средств и результатов исследований, данное в предыдущих главах, очерчивает круг конкретных проблем и возможных подходов к их решению. В данном разделе рассмотрен один из возможных вариантов методологии одновременного определения элементов, реализованный в работах [107-110].

Прототипом спектрометра для одновременного многоэлементного АА определения послужила установка для исследования молекулярных спектров, на базе спектрометров Ocean Optics с CCD линейкой из 1024 пикселей. Усовершенствованный прибор был построен на базе малогабаритного спектрометра Ocean Optics HR-4000. Дифракционная решетка 1200 штр/мм и входная спектральная щель 5 мкм определяли ширину инструментального контура прибора $\delta\lambda_F \cong 120$ пм в диапазоне длин волн 195-410 нм. Линейный CCD детектор (3648 пикселей) обеспечивал измерение интенсивности излучения источника непрерывного спектра, с минимальным временем опроса линейки 4 мс. Комбинация дейтериевой

и ксеноновой малой мощности (75 Вт) ламп (Hamamatsu L2174 и L9519, соответственно) позволяла использовать для измерений поглощения излучения практически весь спектральный диапазон прибора (рис. 6.1).

Конструкция и работа в многоэлементном спектрометре атомизатора с миниатюрной трубчатой печью для анализа растворов, а также с печью, оснащенной графитовым фильтром для анализа угольных суспензий, описаны ранее [108, 163]. В данном разделе перспективы методологии обсуждаются на примере использования коммерческих графитовых печей Varian Partitioned (SF, секционная печь) или Varian Omega (PF, печь с платформой) длиной 28 и внутренним диаметром 5 мм (рис. 2.3, с и d). Основные эксперименты были выполнены с SF печью, для которой температура газа в зоне поглощения соответствовала температуре стенки; PF печь использовали для подтверждения полноты атомизации.

Жидкие пробы объемом 20 мкл вводили в печи и подвергали термообработке. Программа нагрева печей включала стадии сушки раствора, пиролиза при температуре 500 °С, атомизации и очистки. На стадии атомизации осуществляли нагрев от 500 до 2600 °С с максимально возможной для выбранной печи скоростью и стабилизацией конечной температуры за 2-4 с.

Сбор спектральных данных в виде .txt файлов проводили с помощью штатной программы Spectra Suite спектрометра, а все расчеты и визуализацию спектров поглощения – на базе программ Excel и Origin. Результатом каждого измерения являлась матрица данных $I(p, n)$, где p и n – номера пикселя и опроса детектора, соответствующие усредненным в интервалах 55 пм и 10 мс длинам волн и промежуткам времени, соответственно, для 200 спектров. Для расчетов абсорбции паров пробы (1.3)

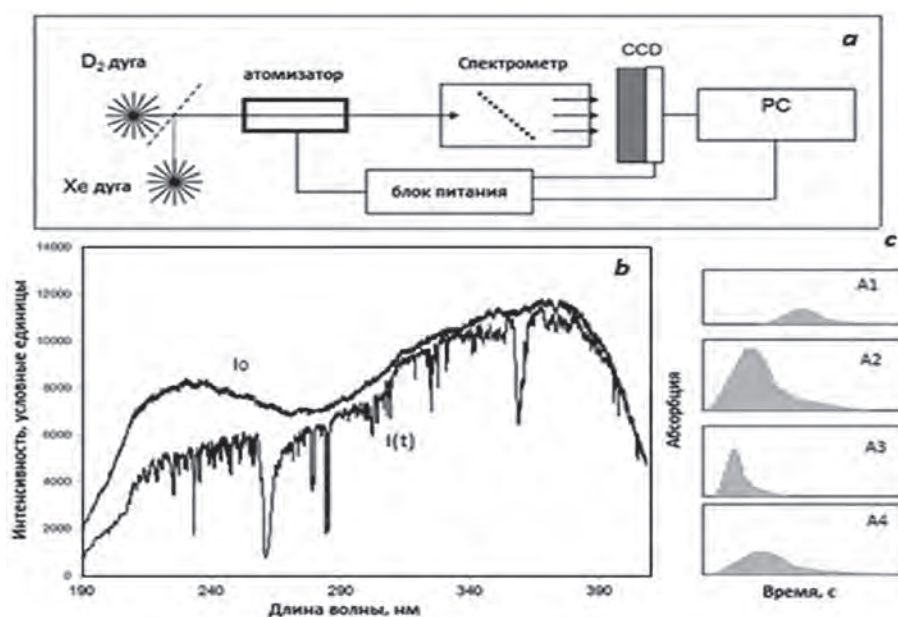


Рис. 6.1. LR- CS ETAAS спектрометр для одновременного многоэлементного определения: *a* – блок-схема; *b* – спектр комбинированного источника сплошного спектра до и после поглощения; *c* – сигналы абсорбции.

Fig. 6.1. LR- CS ETAAS spectrometer for simultaneous multi-element determination: *a* – flowchart; *b* – spectrum of the combined radiation source before and after absorption; *c* – absorption signals.

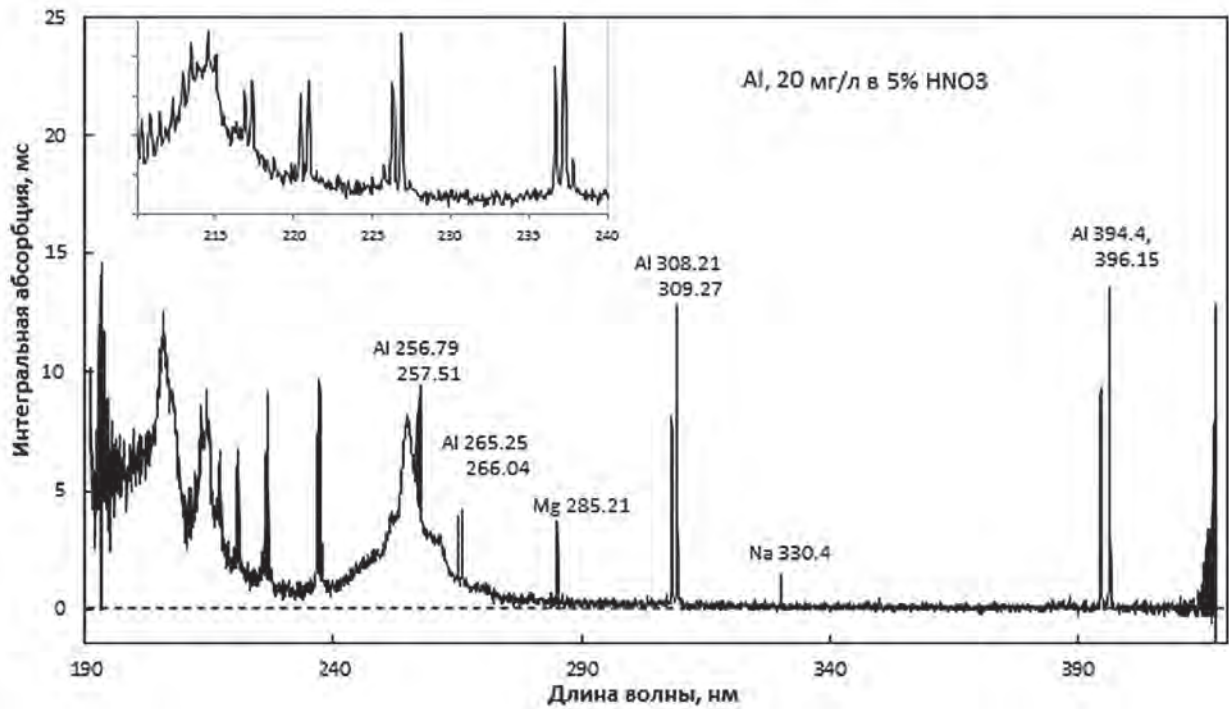


Рис. 6.2. Интегральный спектр поглощения паров сухого остатка нитрата алюминия в графитовой печи.
 Fig. 6.2. Integrated absorption spectrum of Al nitrate dry residue in a graphite furnace.

$$\bar{A}_v(p, n) = \lg [I_0(p, n) / I(p, n)], \quad (6.1)$$

использовали значения $I_0(p, n)$, зарегистрированные в холостом опыте без нагрева или с нагревом печи, непосредственно перед измерением $I(p, n)$. Алгоритм первичной обработки сигналов включал расчет абсорбции $\bar{A}_v(p, n)$ для каждого CCD элемента и представление этих данных в виде матрицы, состоящей из 3600·200 ячеек.

Визуализация данных матрицы в виде спектров $\bar{A}_v(p, n)$ для n -ного опроса CCD линейки, или $\sum_n \bar{A}_v(p, n)$ для полного периода времени испарения, а также сигналов $\bar{A}_v(p_0, n)$ для выбранной линии позволяла проводить оценку спектрального распределения помех, эффективности атомизаторов, температурных программ и мето-

дик пробоподготовки. Пример визуализации интегрального спектра при атомизации раствора, содержащего 20 мг/л Al в 5% HNO_3 приведен на рис. 6.2. Сигналы абсорбции на линии Al 309.27 нм для разных концентраций металла в растворе приведены на рис. 6.3 вместе с установочными данными температурной программы на стадии атомизации.

Дальнейшая обработка данных включала выделение атомных спектров $A(p, n)$ на фоне спектральных помех, линеаризацию функции атомного поглощения $A(p, n) = f(N_{M(g)})$ и интегрирование линеаризованной функции $A^*(p, n) \propto N_{M(g)}$ в пределах инструментального контура $p_0 \pm w$

$$Q(n) = \sum_{p_0-w}^{p_0+w} A^*(p, n), \quad (6.2)$$

и по времени,

$$Q = \sum_0^n Q(n), \quad (6.3)$$

а также нормализацию интегральных значений по скорости массопереноса

$$Q^* = \sum_0^n Q(n) \cdot v(n). \quad (6.4)$$

Экспериментальную проверку теории проводили путем сравнения градуировочных графиков, полученных при анализе одно- и многоэлементных растворов в широком диапазоне концентраций. В целях предотвращения возможных эффектов “памяти” атомизатора, растворы анализировали последовательно от меньших концентраций к большим. Усредненные данные для двух параллельных определений в каждой серии проб представляли в виде точек на графике $\lg Q = f(\lg N_0)$. Практические проблемы обработки спектральных данных и градуировки результатов обсуждаются в следующих разделах.

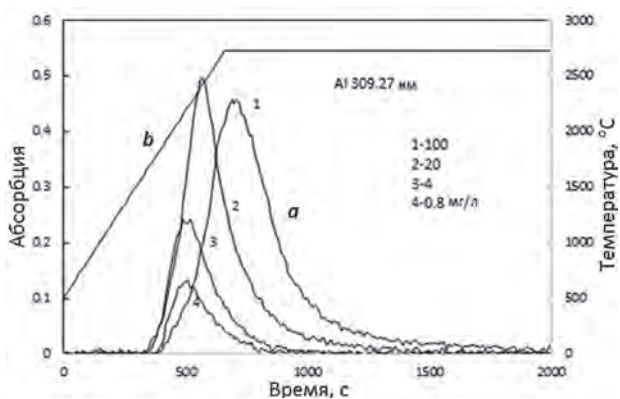


Рис. 6.3. Сигналы атомной абсорбции алюминия (а) из растворов 100; 20; 4 и 0.8 мг/л Al (1-4) и диаграмма температурной программы на стадии атомизации (b).

Fig. 6.3. Atomic absorption signals for Al (a) from 100; 20; 4 and 0.8 mg/l Al solutions (1-4) and the diagram of temperature setting at the atomization stage (b).

В экспериментах использовали стандартные растворы содержащие по 29 металлов: Spectrapure Standards (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) и Perkin-Elmer Pure Plus (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) с концентрацией, соответственно, 100 и 10 мг/л каждого элемента в 5 % HNO_3 , а также растворы 20 металлов: Spectrascan (Al, B, Ca, Co, Cr3, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Zr) с концентрацией 50 мг/л каждого элемента в 15 % растворе HCl , содержащем также следы HF . Для построения градуировочных графиков в широком интервале концентраций использовали наборы растворов, полученных последовательным пятикратным разбавлением исходных проб в 5 % растворе HNO_3 .

Соответствующие серии, включающие головные и разбавленные растворы, обозначены в тексте как М1, М2 и М3. При идентификации линий поглощения и градуировке данных, использовали также наборы одноэлементных стандартных растворов (Merk и Spectrascan) в 5 % HNO_3 , обозначенные в тексте символом элемента. Палладий в растворах 100 и 20 мг/л использовали в экспериментах по химической модификации проб и при термометрических измерениях.

7. Диапазон измерений

Нижний предел измерений абсорбции определяется дробовым шумом прибора, зависящем от характеристик детектора и потока CS излучения. Типичный спектр флуктуаций абсорбции в холостом опыте $A^{bl}(p, n)$ (blank) без нагрева печи при однократном опросе CCD детектора в течение 10 мс показан на рис. 7.1. При задан-

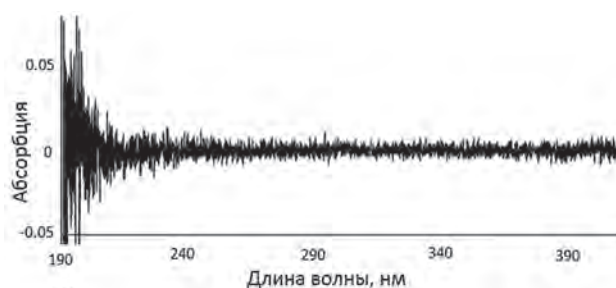


Рис. 7.1. Холостой спектр абсорбции $A^{bl}(p)$ при однократном опросе CCD детектора за 10 мс.

Fig. 7.1. Blank absorption spectrum $A^{bl}(p)$ for one-time 10 ms CCD data acquisition.

ной конфигурации оптической схемы максимальная амплитуда флуктуаций абсорбции, изменяется приблизительно от 0.03 до 0.002 при длинах волн от 200 до 400 нм, соответственно.

Верхняя граница амплитуды измеряемых сигналов для одиночных линий определяется наличием рассеянного света в спектральном приборе. Это положение иллюстрирует трансформация контура линии поглощения Mg 285.213 нм при атомизации 0.2 мкг Mg , сопровождающаяся изменением сигнала абсорбции (рис. 5.3).

Ограничение диапазона определения элементов при высоких концентрациях паров пробы может быть также обусловлено перекрытием контуров линий поглощения. В качестве примера, иллюстрирующего возможности прибора с точки зрения разрешения линий, на рис. 7.2 приведены интегральные спектры поглощения, полученные при анализе стандартных растворов М1 и М3, а на рис. 7.3 – участки спектров М1, соответ-

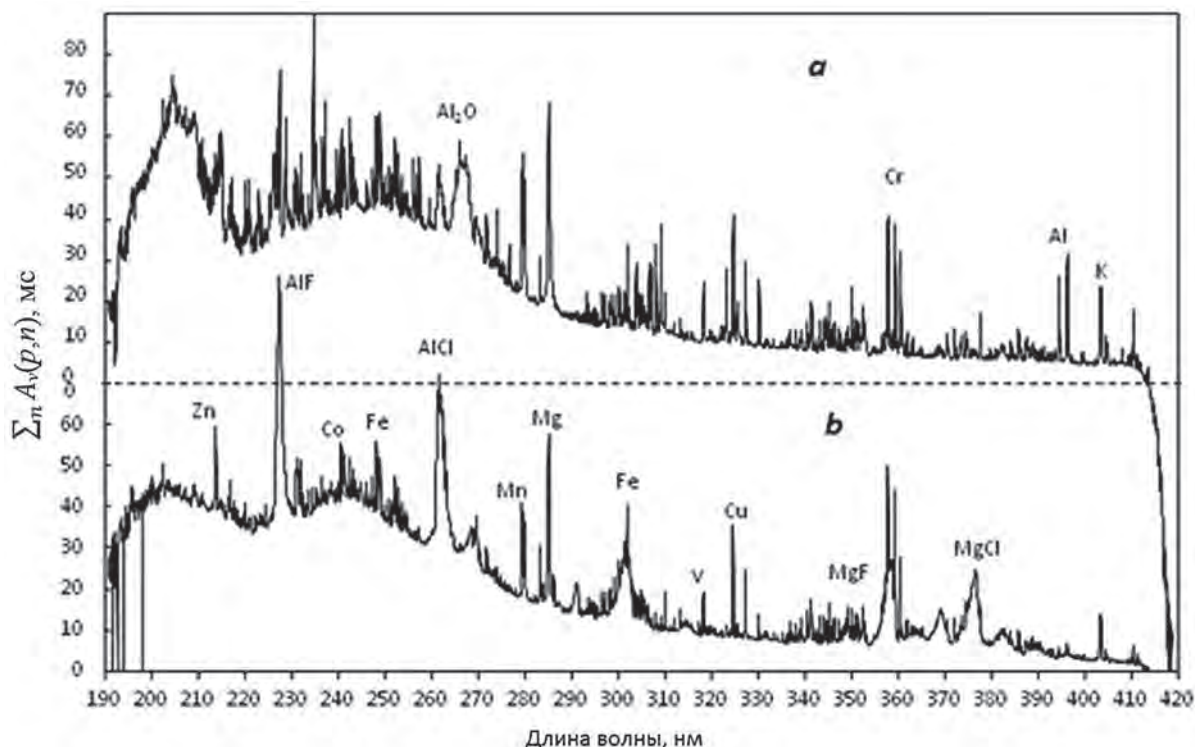


Рис. 7.2. Интегральные спектры поглощения $\nu(p, n)$ при испарении проб: а – М1 и б – М3, 100 и 50 мг/л, соответственно.

Fig. 7.2. Integrated absorption spectra $\nu(p, n)$ of sample vapors: a – M1 and b – M3, 100 and 50 mg/L, respectively.

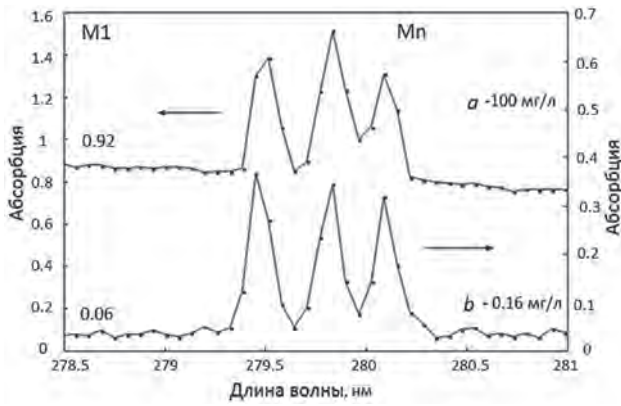


Рис. 7.3. Спектр, соответствующий пику поглощения марганца для растворов серии M1, с концентрацией элементов 100 (a) и 0.16 (b) мг/л.

Fig. 7.3. Mn peak absorption spectra for M1 solutions, 100 (a) and 0.16 (b) mg/L of all elements.

ствующие максимумам поглощения Mn для растворов с концентрациями 100 и 0.16 мг/л, a и b, соответственно.

На приведенных диаграммах атомные линии Mn 279.482, 279.827 и 280.108 нм налагаются на непрерывный спектр поглощения, более интенсивный для концентрированных растворов. Структура атомного спектра в основном сохраняется независимо от концентрации, однако при самых высоких содержаниях наблюдается смещение максимума интенсивности линии Mn 279.482 нм вследствие суперпозиции крыла соседней линии.

Сопоставление спектров для проб M1 и растворов индивидуальных элементов (см. Приложение 4) показывает, что для основных линий поглощения металлов, отстоящих друг от друга более чем на 300 пм, взаимные помехи практически отсутствуют вплоть до концентраций 100 мг/л. Исключения составляют линии Mg 285.21

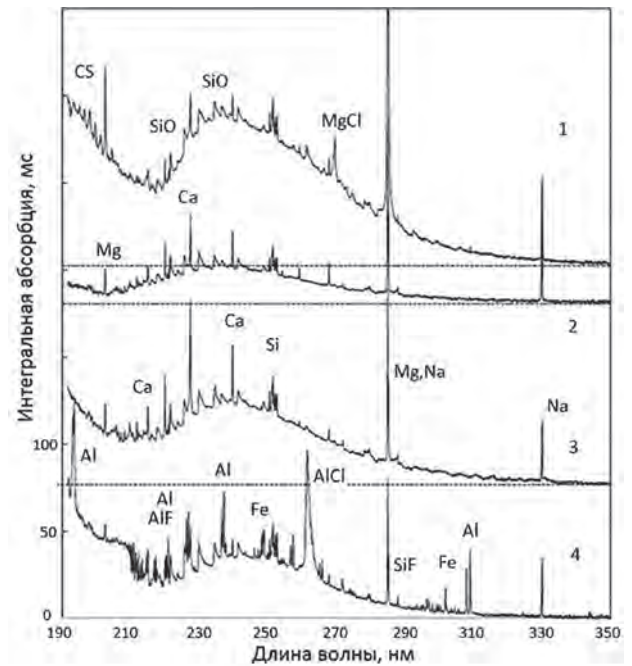


Рис. 7.4. Спектры поглощения четырех образцов грунтовых вод [107].

Fig. 7.4. Absorption spectra of four samples of underground water [107].

и Na 285.28 нм, а при высоких концентрациях – менее чувствительные линии Al 308.22 и Co 308.26, Fe 252.29 и Co 252.14, Ni 341.48 и Co 341.26, Ni 310.16 и Fe 310.26 нм; наличие алюминия в пробе исключает возможность определения мышьяка по резонансной линии As 193.76 нм из-за наложения интенсивной линии Al 193.65 нм.

Помимо нелинейного характера зависимости атомного поглощения от концентрации паров элементов при

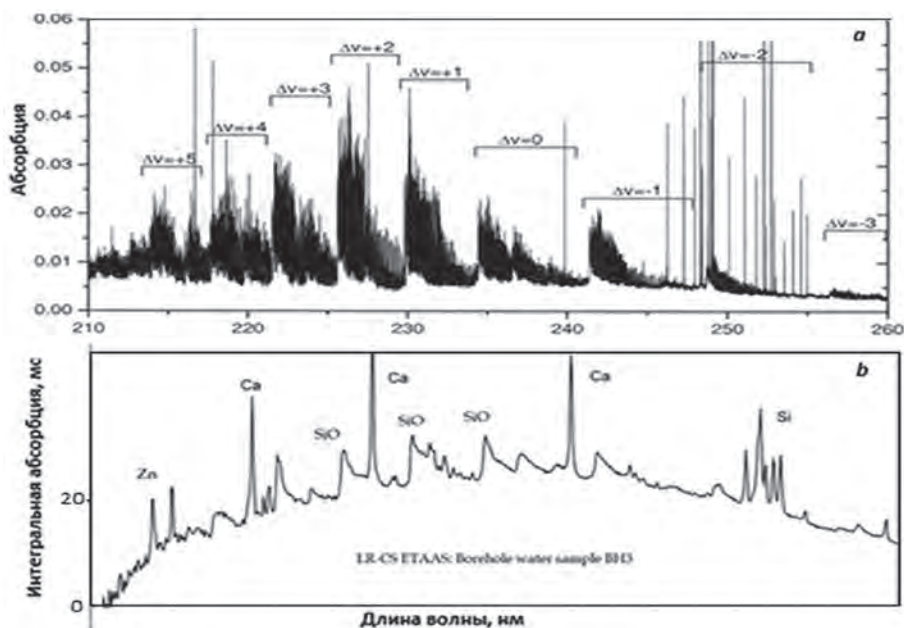


Рис. 7.5. Сопоставление спектров проб донного отложения в пламени с HR-CS AAS спектрометром [8], с.199 (a) и грунтовой воды с LR ETAAS установкой [107] (b).

Fig. 7.5. Comparison of the absorption spectra of river sediment from Ref. [8], p. 199, obtained with the HR-CS flame spectrometer (a), and of underground water - with LR-CS ETAAS setup [107] (b).

измерениях с CS источником, ряд проблем при многоэлементном определении связано с химической природой анализируемой пробы. В частности, наряду с узкими линиями атомной абсорбции наблюдается интенсивное молекулярное поглощение излучения для растворов, содержащих высокие концентрации хлоридов и фторидов металлов (рис. 7.2, б). Присутствие в спектрах поглощения диффузных и структурированных молекулярных полос особенно характерно для природных объектов анализа, например, для образцов грунтовых вод – рис. 7.4.

Низкое разрешение прибора размывает тонкую структуру молекулярных спектров, однако электронные спектры двухатомных молекул, имеющие резкие канти спектральных полос, например, AlF, AlCl, MgF, MgCl, SiF (рис. 7.2, б и 7.4) остаются доминантными. Это положение иллюстрирует рис. 7.5, где приведено сравнение спектров высокого и низкого разрешения молекулярных полос SiO для проб сходной химической природы, из работ [8, 107].

Исходное спектральное распределение интенсивности излучения источника $I_0(p)$, проходящего через зону поглощения, при нагреве печи может быть подвержено искажениям, связанным с термическим расширением или излучением стенок печи. Нельзя исключать также появление сигналов «памяти» для тугоплавких и карбидообразующих элементов, прочно внедряющихся в подложку. Диаграмма рис. 7.6, а подтверждает эти положения: При расчете спектрального распределения абсорбции $A^{bl}(p,n)$ в холостом опыте с использованием спектра источника $I_0(p)$ без нагрева атомизатора, помимо дробового шума, проявляются систематические отклонения среднего значения флуктуаций абсорбции от нулевой линии, сигналы памяти магния на линии Mg 285.21 нм и молекулярное поглощение на полосе CN с максимумом при 388.5 нм. При аналогичном расчете использование значений $I_0(p,n)$, полученных в независимом опыте с нагревом печи, эффективно устраняет систематические ошибки при измерении малых сигналов абсорбции, однако несколько увеличивает статистические флуктуации нулевой линии $A^{bl}(p,n)$ (рис. 7.6, б).

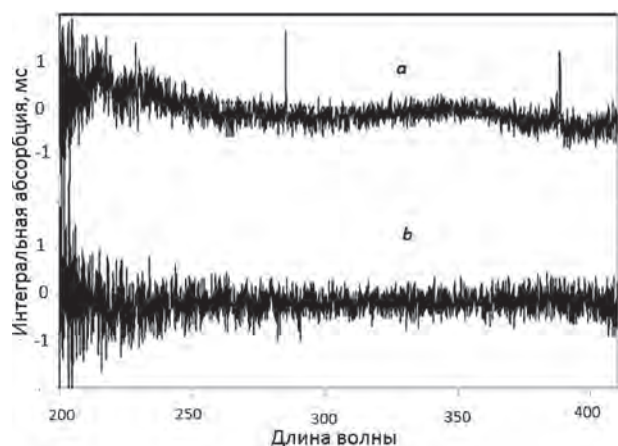


Рис. 7.6. Интегральный спектр флуктуаций абсорбции в холостом опыте $\sum_n A^{bl}(p,n)$ при измерении $I_0(p)$ без нагрева (а) и с нагревом печи (б).

Fig. 7.6. Integrated spectrum of blank absorption $\sum_n A^{bl}(p,n)$ for the measurements of $I_0(p)$ without (a)- and with (b) heating of the furnace.

Решение отмеченных проблем также включает разработку алгоритма обработки сигналов и усовершенствование приемов пробоподготовки и техники анализа.

8. Обработка сигналов

8.1. Коррекция неатомного поглощения

Наиболее простой метод коррекции неатомного поглощения, использованный в работах [107-109], состоял в измерении абсорбции в центре $\bar{A}_v(p_0,n)$ и на крыльях $\bar{A}_v(p \pm \Delta, n)$ инструментальных контуров атомных линий $A(p)$. При этом предполагалось, что величина фона на заданной линии $Bg(\lambda,t)$ в (1.3), эквивалентна среднему значению $\bar{A}_v(p+\Delta,n)$ и $\bar{A}_v(p-\Delta,n)$ на достаточном удалении справа и слева от аналитической линии, то есть

$$A(p_0,n) = \bar{A}_v(p_0,n) - average [\bar{A}_v(p \pm \Delta, n)], \quad (8.1)$$

где значение Δ задано одинаковым (2 или 3) для всех линий независимо от концентрации элемента. Пример коррекции спектральных помех для участка 240-260 нм спектра пробы М1 (рис. 8.1, а), в соответствии с алгоритмом (8.1) при $\Delta = 3$, показан на рис. 8.1, б.

Принципиальным достоинством метода расчета (8.1) является независимость результатов от низкочастотных флуктуаций нулевой линии, что особенно важно при измерении малых сигналов абсорбции. На практике, однако, при фиксированных значениях $\Delta = 2 \div 3$ с увеличением концентрации элементов происходит уменьшение измеряемой величины $A(p_0,n)$, относительно теоретически инвариантных значений $F(p_0) \times S(n)$ (как показано на рис. 8.2 для линии Cu 324.75 нм). Это ограничивает возможности линеаризации функции $\sum_n A(p_0,n) = f(N_0)$.

Для одиночных линий увеличение параметра Δ (например, для линии Cu), до значений $\Delta = 7 \div 9$ улучшает корреляцию профилей атомных линий при разных содержаниях элемента в пробе. Однако этот прием не может быть применен для обработки сложных спектров с близко расположенными линиями (см., например, спектр Mn на рис. 7.3).

Для устранения широкополосных спектральных помех и влияния низкочастотных флуктуаций потока излучения на измеряемую абсорбцию при многоэлементном определении также было предложено использовать функцию [110]

$$A(p,n) = \bar{A}_v(p,n) - \{ \text{MIN}[\bar{A}_v(p-\delta,n) : \bar{A}_v(p,n)] + \text{MIN}[\bar{A}_v(p,n) : \bar{A}_v(p+\delta,n)] \} / 2 - U \cdot [\text{average}[A'(p-\delta,n) : A'(p+\delta,n)]], \quad (8.2)$$

где величина помех в интервале длин волн от $(p - \delta)$ до $(p + \delta)$ определена средним для минимальных значений абсорбции справа и слева от p с поправкой на вклад дробового шума A' .

При стабильном потоке CS излучения спектральное распределение дробового шума легко найти из данных холостого опыта, используя формулу (8.1), где $\Delta = 1$,

$$A'(p,n) = A^{bl}(p,n) - average [A^{bl}(p \pm 1, n)], \quad (8.3)$$

и коэффициент U – из условия

$$\sum_p \sum_n A^{bl}(p,n) \rightarrow 0. \quad (8.4)$$

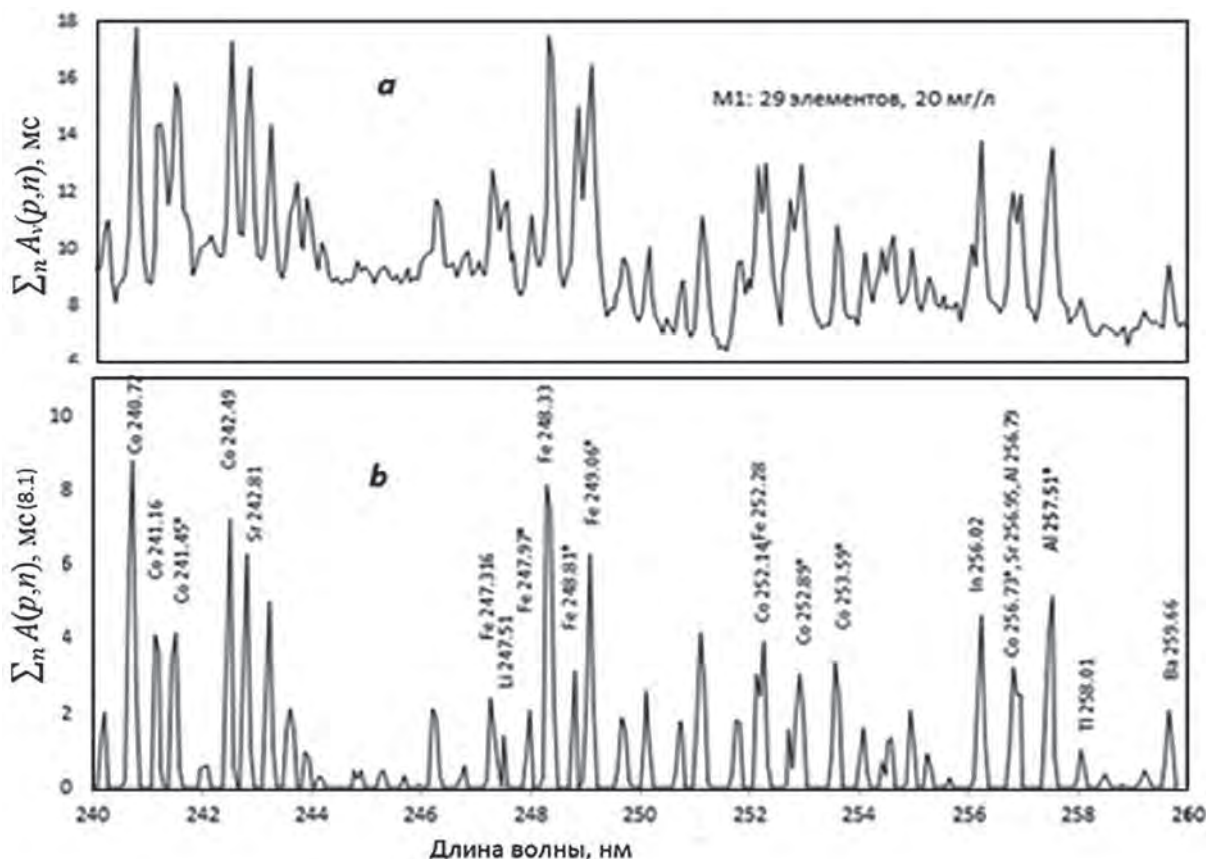


Рис. 8.1. Спектр поглощения паров пробы М1, 20 мкг/л каждого элемента: *a* – без коррекции, *b* – с коррекцией неатомного поглощения по формуле (8.1), где $\Delta = 3$.

Fig. 8.1. Vapor absorption spectrum of M1 sample, 20 mg/L of each element: *a* – without BG correction, *b* – with BG correction using algorithm (8.1), where $\Delta = 3$.

Пример последовательности расчетов интегральной абсорбции с коррекцией помех при малой концентрации (0.032 мг/л) элементов в растворе М1 приведен на рис. 8.3.

Здесь исходный интегральный спектр пробы М1 содержит атомные линии, дробовой шум и низкочастотные составляющие (*a*). Диаграмма (*b*) представляет собой

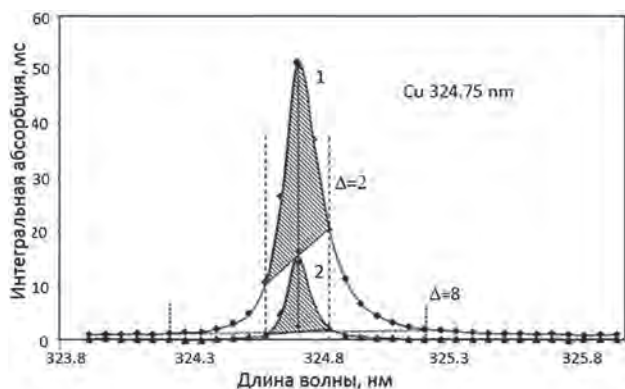


Рис. 8.2. Применение алгоритма коррекции спектральных помех (8.1) к одиночной линии Cu 324.754 нм ($\Delta = 2$ и 8) при содержаниях меди в анализируемом растворе 200 (1) и 8 (2) мг/л.

Fig. 8.2. Application of the BG correction algorithm (8.1), where $\Delta = 2$ and 8, for Cu determination in the solutions 200 (1) and 8 (2) mg/L.

сумму спектров низкочастотных помех и абсолютных значений амплитуды дробового шума $|A'|$ усредненных по интервалу 12 пикселей. Соответствующее спектральное распределение значений $|A'|$, характерное для данной оптической схемы, показано на диаграмме (*c*). Результатом коррекции является спектр (*d*), содержащий атомные линии на фоне статистических флуктуаций абсорбции.

При измерениях в рабочем диапазоне концентраций и многокомпонентном спектре пробы (например, рис. 7.2 и 7.4) выбор алгоритма (8.2) и параметра $\delta = 5-7$ позволяет расчетным путем устранить широкополосные спектральные помехи, сохраняя структуру составляющих атомных спектров и отдельных линий.

Пример коррекции неатомного поглощения в спектрах образцов М1 и М3 (рис. 7.2) показан на рис. 8.4, *a* и *b* для участка длин волн от 220 до 270 нм. Диаграмма 8.4, *b* показывает, что молекулярное поглощение, соответствующее наиболее интенсивным полосам AIF и AICI, полностью не устраняется. Соответственно, наложение остаточного фона полосы AIF на линию Ca 227.54 нм заставляет использовать для определения Ca менее чувствительную линию Ca 239.86 нм.

Также в спектре паров пробы М3 кант полосы MgF (рис. 7.2, *b*), налагается на центральную линию триплета Cr 357.87, 359.35 и 360.53 нм. Соответственно, после коррекции (8.2) наблюдается нехарактерная форма сигнала абсорбции хрома и, соответственно, завышение

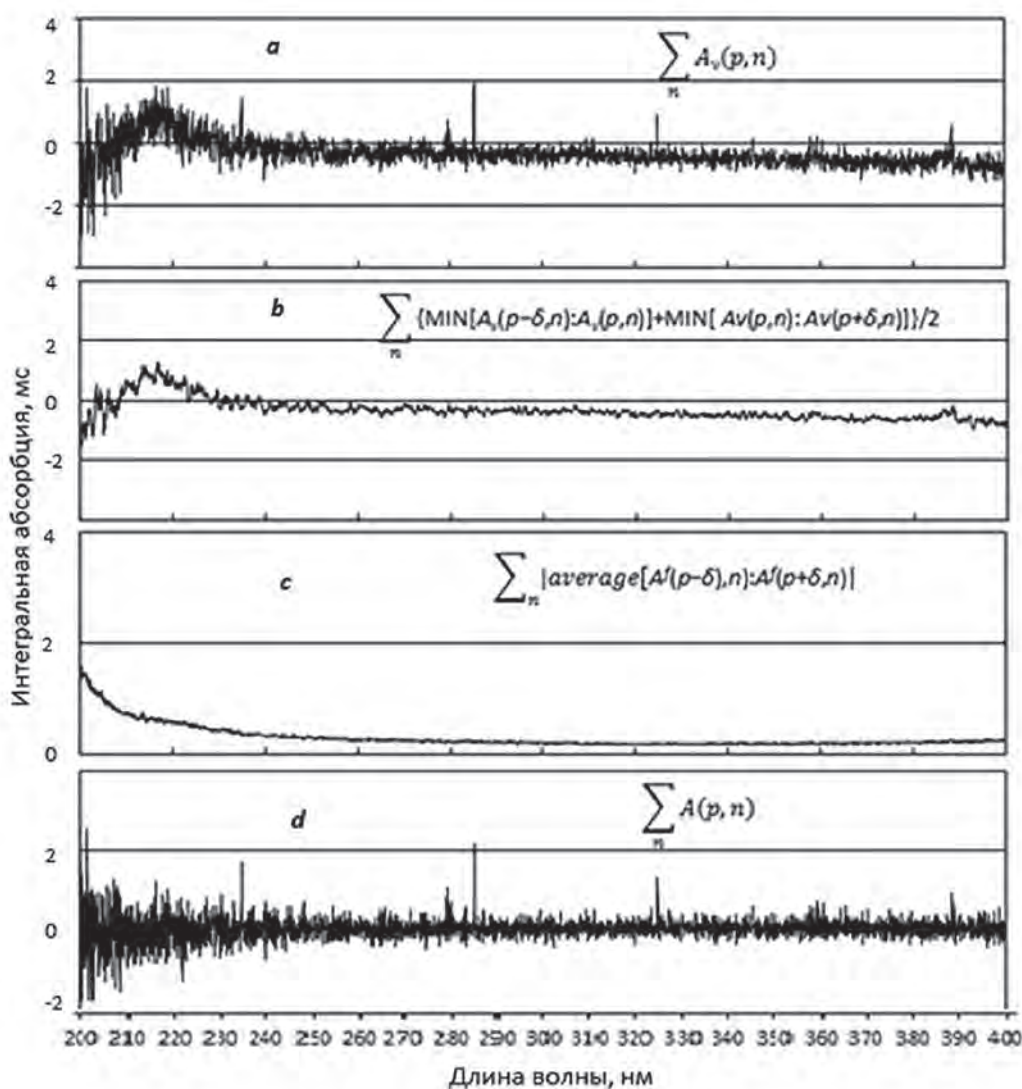


Рис. 8.3. Коррекция спектрального фона при анализе пробы М1 с концентрацией 0.032 мг/л каждого элемента.
 Fig. 8.3. Background correction in the analysis of the M1 sample, 0.032 mg/L of each element.

интегральной абсорбции для этой линии в сравнении с аналогичными данными для пробы М1 (рис. 8.5). По-видимому, в этом случае имеет смысл воспользоваться методом коррекции, разработанным Беккер-Россом с коллегами [70-72], с помощью спектров известных газообразных соединений, заранее введенных в память прибора.

8.2. Линеаризация градуировочных графиков

При CS AAS анализе характер градуировочных графиков для разных элементов зависит от структуры соответствующих линии поглощения. Однако, при использовании спектрометра низкого разрешения инструментальное уширение в значительной степени нивелирует индивидуальные характеристики линий. Это открывает перспективу разработки единого для всех линий алгоритма линеаризации калибровочных графиков.

В опытах [107] при анализе многоэлементных нитратных растворов использовали методику, основанную на измерении абсорбции $A(p_0, n)$ в спектре поглощения

паров пробы в сочетании с коррекцией неатомного поглощения на основе алгоритма (8.1). При этом полагали, согласно (5.4), что для любой точки контура отдельной линии концентрация атомов в газовой фазе в момент n -ного опроса CCD линейки описывается выражением

$$N_{M(g)}(t) \propto A^*(p, n) \propto [A(p, n)]^2. \quad (8.5)$$

Диаграммы на рис. 8.6 иллюстрируют применение алгоритма (8.5) при определении серебра по линии Ag 328.968 нм.

Соответственно, была продемонстрирована возможность прямого одновременного ET AAS определения более 15 элементов на уровне концентраций от десятков до сотых долей мг/л. Как правило, градуировочные графики для отдельных элементов можно было аппроксимировать в широком интервале концентраций уравнениями первого порядка

$$\lg(\sum_n A^*(p_0, n)) = a \cdot \lg N_0 + b. \quad (8.6)$$

При этом, однако, значения коэффициента a , характеризующие наклон графиков и, соответственно, сте-

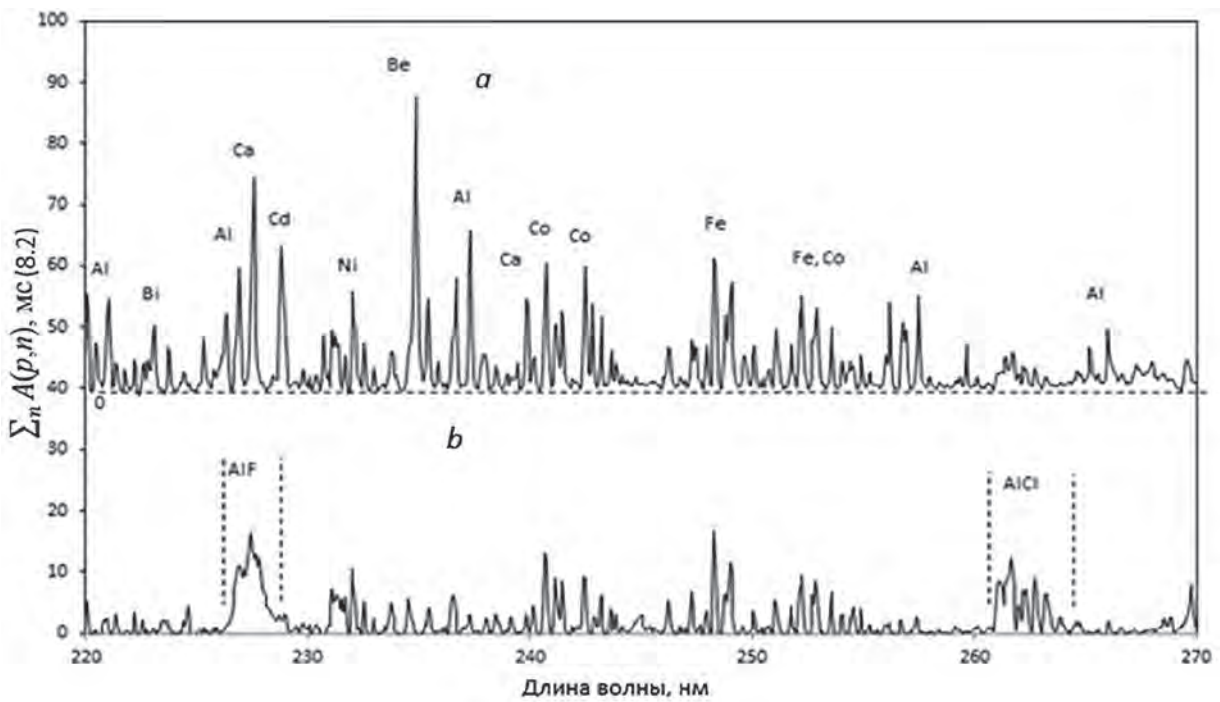


Рис. 8.4. Интегральные спектры $\Sigma_n A(p,n)$ паров проб М1и М3 (рис. 7.2) после коррекции неатомного поглощения по формуле (8.2)
 Fig. 8.4. Background corrected integrated vapor absorption spectra $\Sigma_n A(p,n)$ of M1 and M3 samples from Fig.7.2, according to Eqn.(8.2).

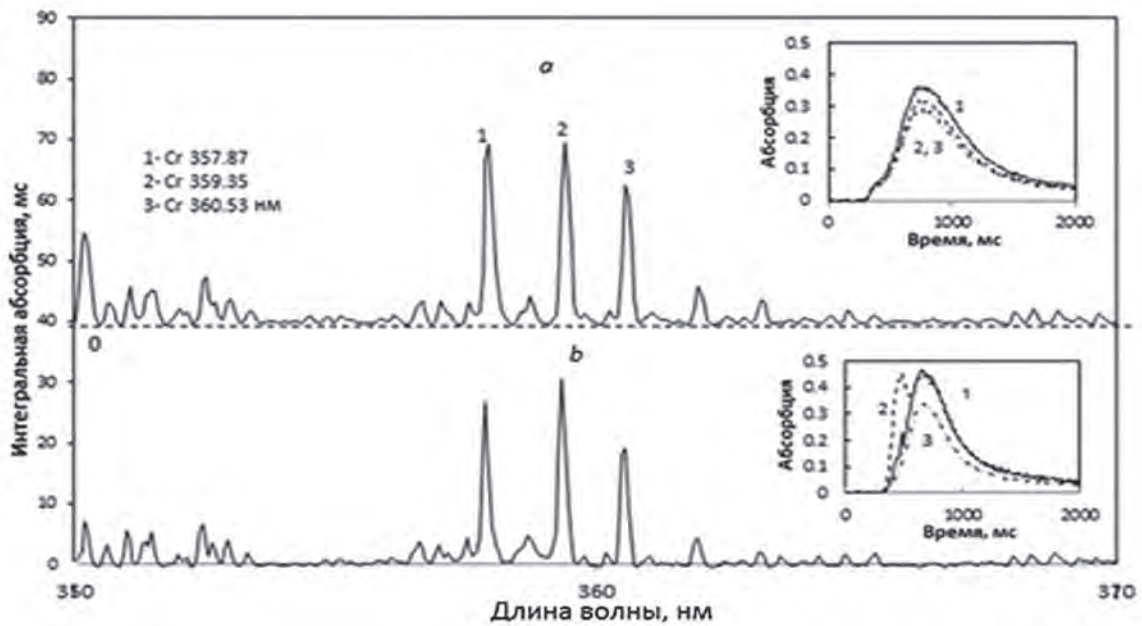


Рис. 8.5. Аналитические линии и сигналы поглощения паров хрома при атомизации проб М1(а) и М3(б) после коррекции неатомного поглощения.

Fig. 8.5. The lines and absorption signals for Cr from the solutions M1(a) and M3(b), after Bg correction.

пень нелинейности функции $\Sigma_n A^*(p_0,n) = f(N_0)$, в основном не превышали величин 0.8-0.85 при требуемом для полной линеаризации графика значении $a = 1$.

Некоторого расширения диапазона за счет низких концентраций можно было добиться путем повышения отношения сигнала к шуму при замене функции (8.5) на произведение

$$N_{M(g)}(t) \propto A^*(p,n) = [A(p,n)] \cdot [A(p, n+1)], \quad (8.7)$$

в котором близкие по величине множители можно рассматривать как данные независимых измерений. Для больших концентраций результаты применения формул (8.5) и (8.7) практически идентичны. Для малых концентраций возможности повышения отношения сигнал/шум за счет соотношения (8.7) показаны на рис. 8.7.

Можно предположить, что нелинейность функции $\Sigma_n [A(p_0,n)]^2 = f(N_0)$ при многоэлементном определении в работах [106-109] была вызвана искажением инструмен-

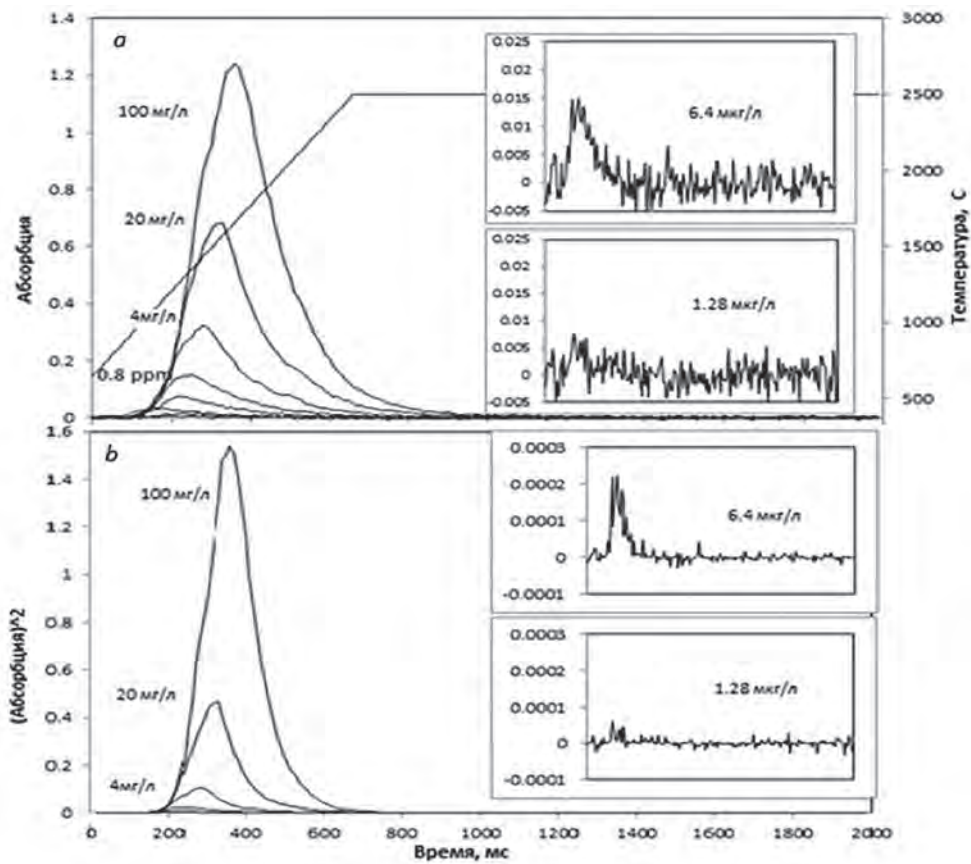


Рис. 8.6. Сигналы атомной абсорбции серебра до и после линейаризации функции $A(p_0, n) = f(N_{M(g)})$, (a) и (b), соответственно.
 Fig. 8.6. Ag atomic absorption before (a) and after (b) linearization of function $A(p_0, n) = f(N_{M(g)})$

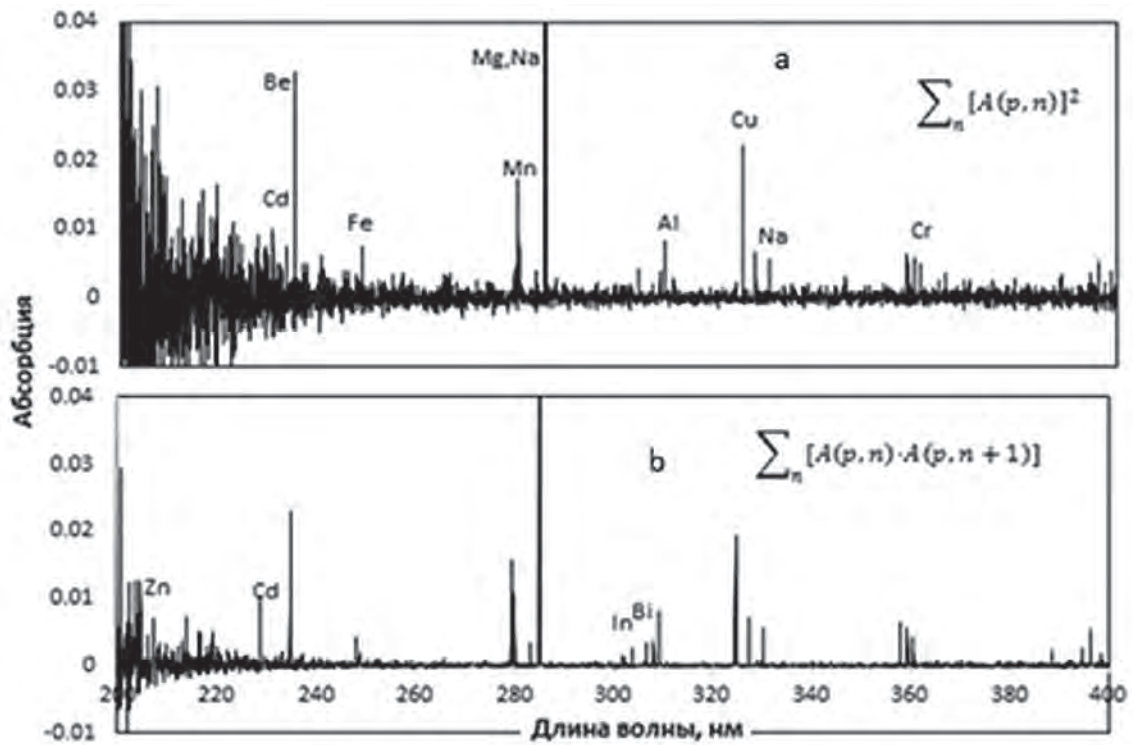


Рис. 8.7 Интегральные спектры поглощения паров пробы M1 с концентрацией элементов 0.032 мг/л, рассчитанные на основе алгоритмов (8.5) и (8.7) – а и b, соответственно.
 Fig. 8.7. Integrated vapour absorption spectra of M1 sample (0.032 mg/L of each metal), calculated using the linearization algorithms (8.5) (a) and (8.7) (b).

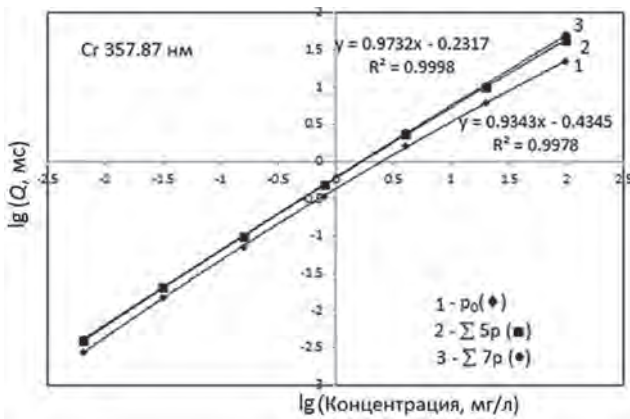


Рис. 8.8. Градуировочные графики для Cr в серии проб M1 по данным для центра аппаратного контура линии Cr 357.87 нм (1) и суммы пяти (2) и семи (3) CCD пикселей вокруг центра.

Fig. 8.8. Calibration graphs for Cr in the set of M1 solutions calculated using the data for central CCD pixel of the instrumental profile of Cr 357.87 nm line (1) and for sums of 5 (2) and 7 (3) pixels around the center.

тального профиля линии при коррекции помех по методу (8.1). Кроме того, причиной отклонения от теории могло быть, с одной стороны, нарушение соотношения (1.8) вследствие возрастания ширины линии поглощения при высоких концентрациях элементов, с другой – изменение характера переноса паров через зону поглощения с увеличением массы пробы.

Уменьшить погрешность, связанную с изменением контура линии поглощения оказалось возможным, заменив расчет абсорбции $A^*(p_0, n)$ в центре линии, на инвариантную по отношению к профилю исходной линии величину $Q(n)$ (6.2). Тогда, при допущении независимости скорости переноса паров от массы пробы градуировочный график, вместо (8.6), описывается уравнением

$$\lg Q = a \cdot \lg N_0 + b, \quad (8.8)$$

где a и b отличны от значений в (8.6). Пример расчета градуировочных графиков для линии Cr 357.87 нм на основе экспериментальных данных для многоэлементных растворов при вариации интервала $p_0 \pm w$ показан на рис. 8.8.

Таблица 8.1

Аппроксимация калибровочных графиков при одновременном определении элементов в одно- и многоэлементных растворах.

Table 8.1

Approximation of the calibration graphs at simultaneous element determination in the single- and multi-element solutions

Раствор*1	Элемент, длина волны, нм	Диапазон концентраций*2, мг/л	$\lg Q = a \times \lg N_0 + b$		R^2 (*3)
			a	b	
Ag, M2	Ag 328.07	100-0.000256	1.03	-0.134	0.997(16)
	Ag 338.29	10-0.00064	0.996	-0.469	0.997(15)
Al, M1, M2	Al 308.21	20-0.0064	0.988	-0.741	0.997(17)
M1, M2	Be 234.86	20-0.00128	0.994	0.185	0.998 (12)
Bi, M1, M2	Bi 223.06	100-0.032	0.995	-1.116	0.986(15)
	Bi 306.77	20-0.032	0.999	-0.614	0.975(13)
Ca, M1, M2	Ca 220.07	100-0.08	1.011	-1.571	0.991(13)
	Ca 227.55	100-0.08	1.283	-1.125	0.993(10)
	Ca 239.86	100-0.08	1.085	-1.646	0.996(14)
Cd, M1, M2	Cd 228.8	20-0.00128	1.03	-0.041	0.997(19)
Co, M1, M2, M3	Co 240.72	100-0.016	0.984	-1.068	0.997(16)
	Co 241.47	100-0.08	0.992	-1.245	0.995(13)
	Co 242.49	100-0.032	1.01	-1.29	0.996(15)
Cr, M1, M2, M3	Cr 357.87	100-0.0064	1.001	-0.398	0.995(24)
	Cr 359.35	100-0.0064	0.998	-0.448	0.995(24)
	Cr 360.36	100-0.0064	0.952	-0.617	0.995(24)
Cu, M1, M2, M3	Cu 324.75	100-0.0032	0.873	-0.24	0.997(25)
	Cu 327.9	100-0.0032	0.887	-0.234	0.995(27)
Fe, M1, M2, M3	Fe 248.32	100-0.0032	0.923	-0.797	0.998(24)
	Fe 249.06	100-0.00128	0.943	-0.804	0.998(25)
	Fe 252.28	100-0.0032	0.918	-1.098	0.998(22)
	Fe 302.06	100-0.032	0.975	-0.901	0.991(24)
Mn, M1, M2, M3	Mn 279.48	100-0.00128	0.927	-0.1673	0.996(28)
	Mn 279.82	20-0.000256	0.959	-0.3886	0.998(29)
	Mn 280.11	100-0.000256	0.966	-0.3912	0.997(29)
Ni, M1, M2, M3	Ni 232.00	100-0.032	1.028	-1.1438	0.997(23)
	Ni 300.25	100-0.016	1.024	-1.191	0.993(21)
	Ni 341.48	100-0.0032	1.07	-1.602	0.996(22)
Pb, M1, M2, M3	Pb 217.00	20-0.032	1.142	-0.962	0.990(13)
	Pb 283.31	20-0.00064	0.972	-0.714	0.997(15)
Zn, M1, M2, M3	Zn 213.86	20-0.0064	1.039	-0.264	0.990(17)

Примечания: *1 – полученные последовательным пятикратным разбавлением исходных нитратных и хлоридных растворов содержащих один, 29 (M1, M2) и 20 (M3) элементов с исходной концентрацией 100(1, 2), 10(3) и 50(4) мкг/л; для разбавления использовали 5 % растворы HNO₃; *2 – соответствующий линейной аппроксимации с коэффициентом корреляции $R^2 > 0.99$; «-» – число точек на графике при расчете коэффициента корреляции.

При малом интервале суммирования кривизна графика возрастает за счет высоких концентраций элемента. При изменении интервала от p_0 до $p_0 \pm 3$ значения коэффициента a в (8.8) возрастают от 0.93 до 0.97 и в исследуемом интервале концентраций далее не увеличиваются. Соответственно, в дальнейшем при расчетах по формулам (8.2) и (8.8) использовали значения параметров $\delta = 7$ и $w = 3$.

Для выяснения характера влияния спектров поглощения пробы на определение отдельных элементов сопоставляли градуировочные графики для наиболее интенсивных линий 15 металлов, содержащихся в равных концентрациях в азотнокислых одно- и многоэлементных растворах. Диапазон концентраций, учитываемых при построении уравнения регрессии для каждой линии, ограничивали сверху таким образом, чтобы при количестве экспериментальных точек $n > 10$ и линейной аппроксимации графика коэффициент корреляции R^2 принимал максимальное значение. Примеры градуировочных графиков, соответствующих выбранным критериям, приведены на рис 8.9 для линий Be 234.86 (a), и Ni 232 нм (b).

Результаты исследования отражены в табл. 8.1. Для каждого элемента в таблице указаны исходные растворы, а для каждой линии – диапазон концентраций, в котором обобщенный градуировочный график в двойных логарифмических координатах с указанной точностью при заданном количестве экспериментальных точек (от 14 до 23) аппроксимируется линейным уравнением (8.8). В качестве критерия отсутствия химических или спек-

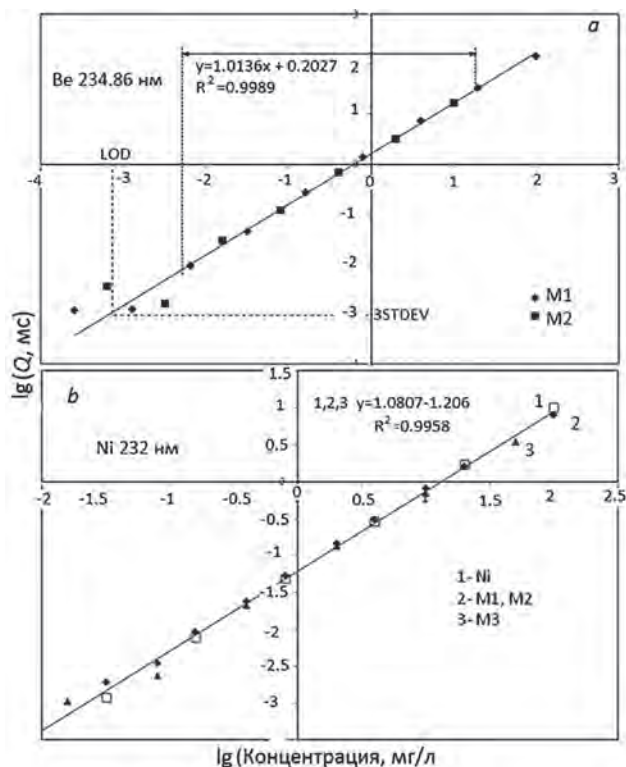


Рис 8.9. Градуировочные графики для Be (a) и Ni (b) в многоэлементных растворах M1, M2 и M3.

Fig. 8.9. Calibration graphs for Be (a) and Ni (b) in the multi-element solutions M1, M2 and M3.

тральных помех принимали совпадение градуировок для одно- и многоэлементных растворов, при котором для обобщенного уравнения регрессии коэффициент корреляции $R^2 > 0.99$. Пример применения этого критерия показан на рис. 8.10. Градуировочные графики для Al указывают на тесную корреляцию данных для нитратных проб Al (1), M1(2) и M2(3) и на их отклонение от линейной регрессии для галоидного раствора M3(4), связанное с химической формой соединения металла.

Для большинства спектральных линий в таблице верхняя граница измерений соответствует концентрации элементов 100 мг/л в исходном растворе M1. Для легколетучих металлов Cd, Pb и Zn верхняя граница снижена до 20 мг/л в связи с появлением при больших концентрациях интенсивного спектрального континуума в области 200-300 нм, совпадающего по времени с атомным поглощением. Кроме того, при измерениях в коротковолновой области спектра, например, по линиям Zn 213.86 нм или Pb 217.00 нм дисперсия результатов возрастает за счет дробового шума.

Приведенные в табл. 8.1 данные относятся к разным периодам времени, что предполагает некоторое различие экспериментальных условий в части потоков CS излучения, степени коррозии пиропокрытия графита или вариаций скорости нагрева печей на стадии атомизации. Тем не менее, уравнения линейной регрессии, описывающие экспериментальные данные при одновременном определении элементов, удовлетворяют критерию $R^2 > 0.99$ для 38 из 46 спектральных линий в интервале длин волн от 213 нм (Zn) до 396 нм (Al), независимо от особенностей состава растворов. Для этих линий наклон графиков соответствует среднему значению $a = 0.95 \pm 0.05$. Это означает, что в линейных координатах отклонение от пропорциональной зависимости Q vs N_0 на краях диапазона концентраций 3-4 порядка в среднем не превышает $\pm 12\%$, причем для некоторых линий спектров Al, Be, Cd, Co или Cr отклонение составляет

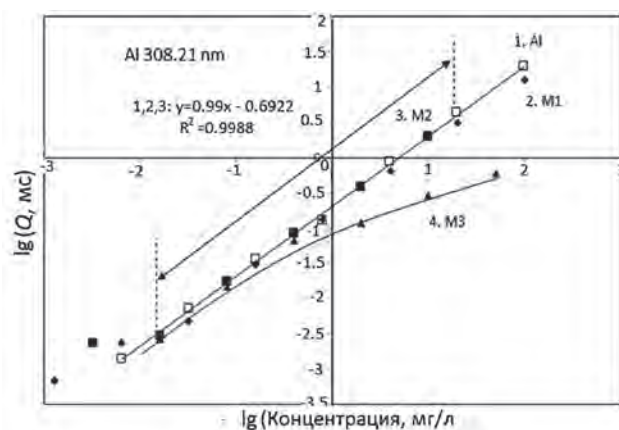


Рис. 8.10. Градуировочные графики для Al в одноэлементном (1), и многоэлементных растворах M1, M2 и M3 (2-4), полученных последовательным 5-кратным разбавлением 5 %-ной азотной кислотой.

Fig. 8.10. Calibration graphs for Al in the sets of single- (1) and multi-element M1, M2 and M3 solutions (2-4), sequentially fivefold diluted with 5% HNO₃.

1±5 %. Полученный результат подтверждает правильность использованных алгоритмов расчета.

С другой стороны, для некоторых линий Cu, Ca и Al, несмотря на соответствие аппроксимирующего уравнения критерию $R^2 > 0.99$, отклонение коэффициента a от единицы больше среднего и составляет 8÷12 %. В линейных координатах это соответствует отклонению функции $Q = f(N_0)$ от пропорциональности на 20-30 %. Для других элементов, приведенных в таблице, а также для щелочных металлов, индия и галлия, достоверность линейной аппроксимации уменьшена ($R^2 < 0.99$) в основном из-за расхождения экспериментальных данных для одно- и многоэлементных растворов. Вероятными источниками погрешностей являются допущения о постоянной скорости массопереноса и о полноте атомизация.

8.3. Учет скорости массопереноса

Диаграммы на рис. 6.3 и 8.6 показывают, что увеличение концентрации элемента в пробе сопровождается замедлением испарения и смещением сигналов атомной абсорбции к высоким температурам. Аналогичная тенденция характерна и для других элементов. При этом с ростом температуры печи происходит увеличение поглощения на линиях, соответствующих метастабильным подуровням. Данное положение иллюстрирует рис. 8.11, где показаны нормированные к максимумам пиков сигналы абсорбции $Q(n)$ палладия в SF печи на резонансных линиях Pd 244.78 (1), 247.76 (2), 276.31 (3) и линиях Pd 324.27* (4), 340.46* (5) и 363.47* (6), соответствующих метастабильному уровню с энергией возбуждения 0.81 эВ, а также отношения текущих значений этих сигналов $Q(n)$. Из рисунка видно, что отношение $Q(n)_{2,3}/Q(n)_1$ или $Q(n)_2/Q(n)_3$ остается постоянным в течение времени регистрации, в то время как отношение $Q(n)_{4,5,6}/Q(n)_{1,2,3}$ растет, причем характер диаграммы отражает динамику нагрева SF

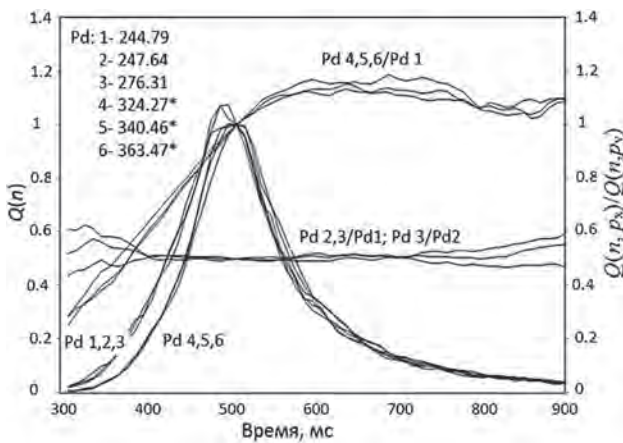


Рис 8.11. Сигналы абсорбции Pd, усредненные по пяти измерениям и нормированные по максимуму, на линиях, соответствующих нормальному и метастабильному (0.81 эВ) подуровням, и отношения их текущих значений.

Fig. 8.11. Absorption signals averaged for 5 measurements and normalised with respect to maximums for the Pd lines, corresponding to the normal and metastable (0.81 eV) sub-levels, and their running ratios.

печи: быстрый подъем с последующей стабилизацией температуры.

Линейная аппроксимация между начальной (T_0) и конечной (T_a) температурой, соответствующей точке перегиба на графике $Q(n)_{4,5,6}/Q(n)_{1,2,3}$ позволяет приблизительно оценить скорость нагрева газа в печи h . Тогда, согласно (3.8) и (3.9), можно найти зависимость температуры газа от времени t и установок начальной и конечной температур T_p и T_a . Результаты оценки скорости нарастания температуры газа в секционной печи и печи с платформой показаны на рис.8.12: $h = 2.8$ и 2.4 °C/мс, соответственно, для SF и PF атомизаторов.

Нормализацию интегральных значений абсорбции (6.4) проводили с учетом составляющих массопереноса (3.7) и параметров диффузии D_0 и α из работы [195]. При этом полагали максимальное участие конвекции в процессе транспорта паров ($r = 1$). Сравнение величин параметра a при аппроксимации градуировочных графиков $Q(N_0)$ и $Q^*(N_0)$ в логарифмических координатах линейными уравнениями показано на рис. 8.13.

Результаты оценки показывают, что при введении поправки для части элементов может быть достиг-

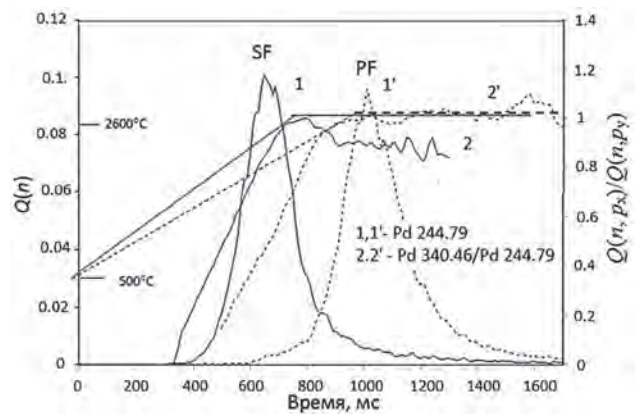


Рис. 8.12. Сигналы абсорбции палладия на линии Pd 244.79 нм, текущее значение отношения абсорбции на линиях 340.46 и 244.79 нм и аппроксимации температуры в соответствии с (3.8) и (3.9) для секционной печи (SF) (1, 2, 3) и печи с платформой (PF) (1', 2', 3'), соответственно.

Fig. 8.12. Absorption at Pd 244.79 nm line, running ratio of absorbance at Pd lines 340.46 and 244.79 nm, and approximations of temperature according to (3.8) and (3.9) for the sectioned (SF) and platform (PF) furnaces, (1, 2, 3) and (1', 2', 3'), respectively.

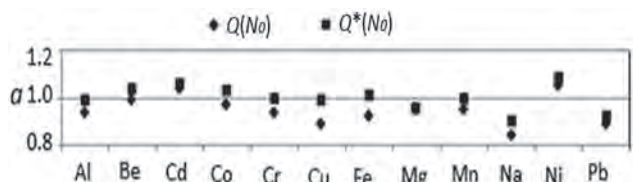


Рис. 8.13 Параметр a , определяющий наклон калибровочных графиков $Q(N_0)$ и $Q^*(N_0)$ в логарифмических координатах, для элементов, содержащихся в растворах серии M1.

Fig. 8.13. Parameter a , which defines the slope of calibration graphs $Q(N_0)$ and $Q^*(N_0)$ in Log-Log coordinates for the elements in the set of M1 solutions.

нута полная линеаризация градуировочных графиков ($a \rightarrow 1$). Вариации коэффициента a могут быть связаны с недостаточной адекватностью расчета температуры по формуле (3.9) или параметров диффузии атомов металла в аргоне на основе молекулярно-кинетической теории. Наличие этих источников неопределенности, однако, не оказывает радикального воздействия на характер градуировочных графиков: согласно рисунку, поправки на массоперенос в среднем составляют 5 %, (8 % и 6 % для Cu и Fe). Превышение $a > 1$ для Cd (1.06) и Ni (1.09), не связано с транспортировкой паров пробы. Незначительная величина изменения угла наклона графиков в данном случае определяется сравнительно слабой зависимостью температур испарения элементов от массы проб одного и того же химического состава. На практике уточнение параметров массопереноса для отдельных элементов имеет смысл только при подтверждении для них полноты атомизации и непосредственном измерении и введении в расчет функции $T(n)$.

9. Выбор линий и спектральные помехи

Характер воздействия спектра пробы М1 на атомную абсорбцию отдельных элементов из табл. 8.1 показан на рис. 9.1. Приведенные диаграммы содержат участки интегральных по времени спектров $\sum_n \bar{A}_\nu(p, n)$ вблизи наиболее чувствительных линий поглощения при концентрации 20 мг/л металлов в одно- и многоэлементных растворах. Сопоставление данных таблицы, диаграмм, приведенных в Приложении и на рис. 9.1, а также справочных данных по структуре спектров отдельных элементов [12] позволяет обозначить некоторые источники спектральных помех при многоэлементном анализе.

9.1. Структура аналитических линий

Спектры поглощения элементов включают линии, соответствующие энергетическим переходам с основного резонансного и термически возбужденного метастабильного подуровней. (Далее в тексте и Приложении линии элементов, относящихся к метастабильным уровням, обозначены символом *) При этом заселенность метастабильных подуровней i , соответственно, интенсивность части линий поглощения, зависят от температуры паров пробы. При температурах, характерных для ET AAS, подуровни с энергией возбуждения менее 1 эВ вносят существенный вклад в спектры поглощения Al, Co, Fe и ряда других металлов (см. Приложение А4). Соответственно, при сравнительно низком разрешении АА спектрометра, используемого в экспериментах, линии поглощения элементов в некоторых случаях представляют собой уширенные контуры или комбинацию уширенных контуров линий, относящихся к основному и возбужденному подуровням. Например, линии в спектре Al включают близкие компоненты: 226.35-226.37*, 226.91*-226.92*, 237.31*-237.34, 309.27*-309.28* нм, а некоторые линии Co, Fe и Ni, приведенные в табл. 8.1, представляют собой комбинации 2-3 контуров, например, линий Co 345.35*, Co 345.52*; Fe 247.978*, 248.327, 248.418*; Fe 252.219*, 252.285, 252.429*; Fe 302.064, 302.049*, 302.107*

или Ni 231.72*, 232.00, 232.14 нм. Суперпозиция таких линий приводит к непредсказуемой зависимости параметра a в уравнении регрессии (8.8) от чувствительности, удельного вклада каждой линии в суммарный контур и энергии возбуждения метастабильного уровня.

Сравнительно небольшая энергия возбуждения метастабильного уровня Al (0.014 эВ) предполагает высокую заселенность i , соответственно, слабую зависимость поглощения на линиях Al 226.91*, 237.31*, 309.27* и 396.15* нм от температуры атомизатора. Для элементов с более высокой энергией метастабильного уровня изменения кинетики испарения, связанные с концентрацией раствора или составом основы, должны вызывать вариации величины сигналов в зависимости от температуры. Этот вывод подтверждается сравнением параметров уравнений градуировочных графиков для резонансных линий Co 240.72, 242.49 нм ($a = 0.97 \pm 1.01$; $R^2 = 0.997 \pm 0.999$) и линий Co 340.51*, 341.23* и 345.35* нм, соответствующих подуровню 0.43 эВ ($a = 0.94 \pm 1.06$; $R^2 = 0.978 \pm 0.988$). Характерный разброс данных для линии Co 345.35* нм показан на рис. 9.2 в сравнении с градуировочным графиком для линии Co 240.72 нм.

Как и в случае с Al, параметры уравнения регрессии для линии Co 241.446* нм (табл. 8.1), возбуждаемой с метастабильного уровня сравнительно низкой энергии (0.17 эВ), близки к приведенным для графика 1 на рис. 9.2.

9.2. Суперпозиция посторонних линий

Диаграммы на рис. 9.1 показывают, что инструментальные контуры для наиболее чувствительных в интервале 200-400 нм атомных линий Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn при испарении многоэлементных проб не подвержены искажениям за счет посторонних спектров. Соответственно, градуировочные графики для этих линий достаточно близко соответствуют пропорциональной зависимости Q и N_0 . Для других линий суперпозиция контуров может служить причиной ухудшения корреляции данных измерений и регрессии (8.8) в зависимости от чувствительности линий определяемого элемента и величины помехи. Так, при определении кобальта в пробах М1 и М2 по линии Co 252.14 нм помеха со стороны линии Fe 252.28 нм приводит к заметному ухудшению линейности градуировочного графика ($a = 0.85$ и $R^2 = 0.973$) в сравнении с линией Co 240.72 нм ($a = 0.97$ и $R^2 = 0.999$). С другой стороны, при равной концентрации в пробе натрия и магния наложение слабой линии Na 285.281 нм на контур Mg 285.213 нм (рис. 9.1) практически не влияет на градуировку для Mg.

Визуальный контроль структуры спектра вблизи аналитической линии, а также формы сигнала $A(p, n)$ позволяет задавать оптимальный период интегрирования абсорбции для отдельных элементов. Например, при определении Вi по линии Вi 306.77 нм сокращение времени регистрации позволяет устранить из интегрального спектра посторонние линии 306.59 нм (V 306.64; 306.65 нм) и 307.09 нм (рис. 9.3). Имеет смысл предположить, что при одновременном определении элементов фракционирование испарения за счет контролируемой скорости нагрева, может стать эффективным способом устранения спектральных помех.

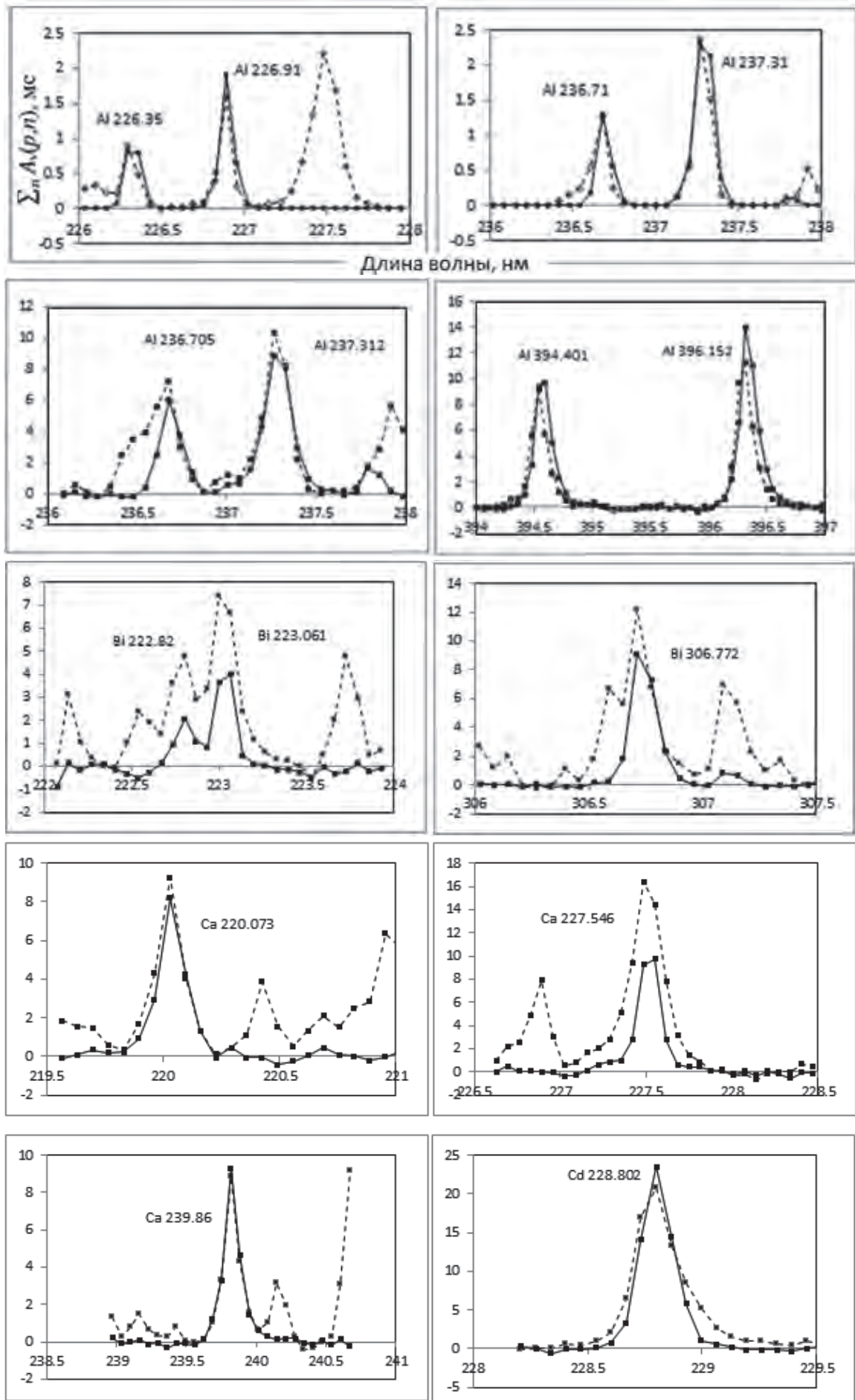


Рис. 9.1. Fig. 9.1.

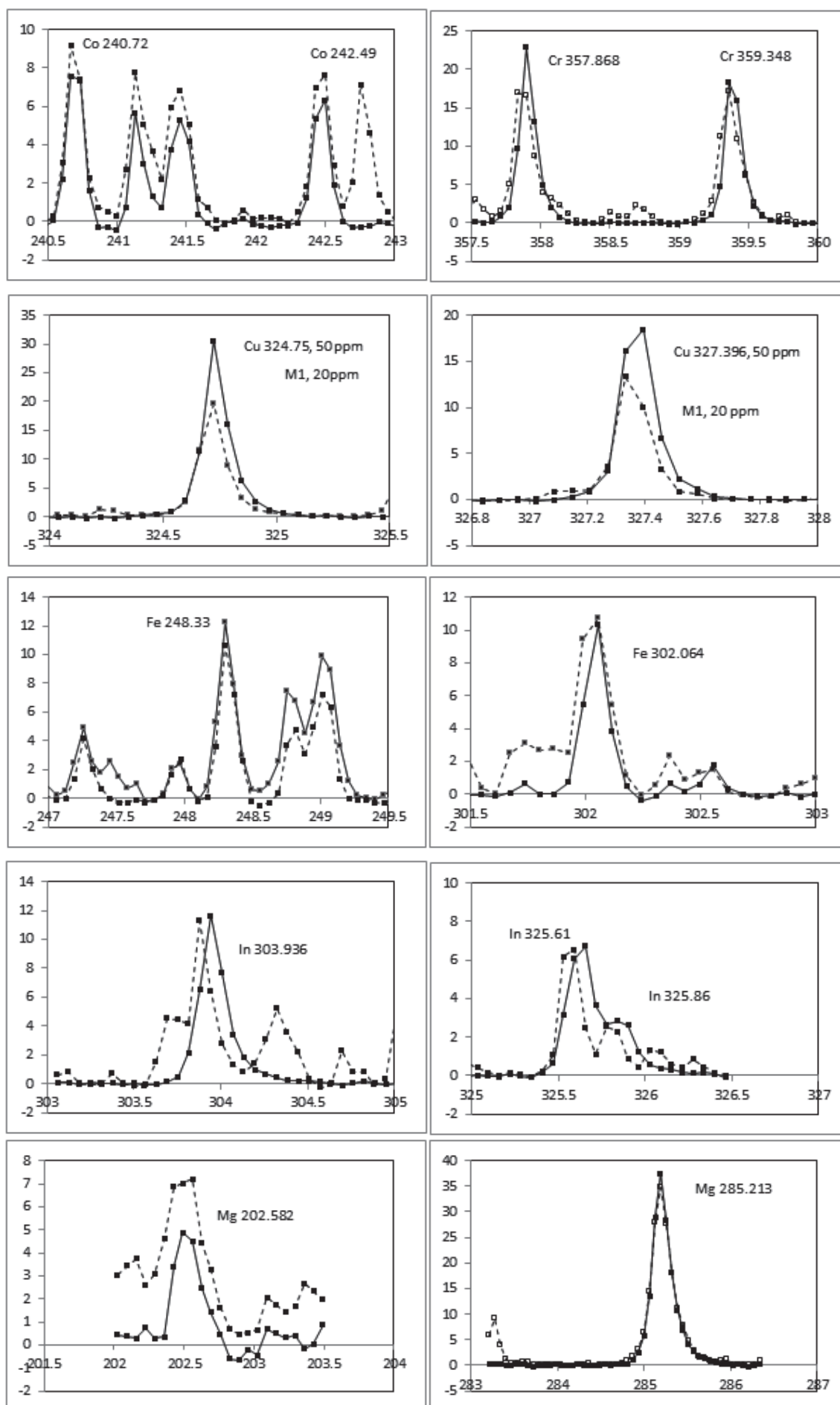


Рис. 9.1.

Fig. 9.1.

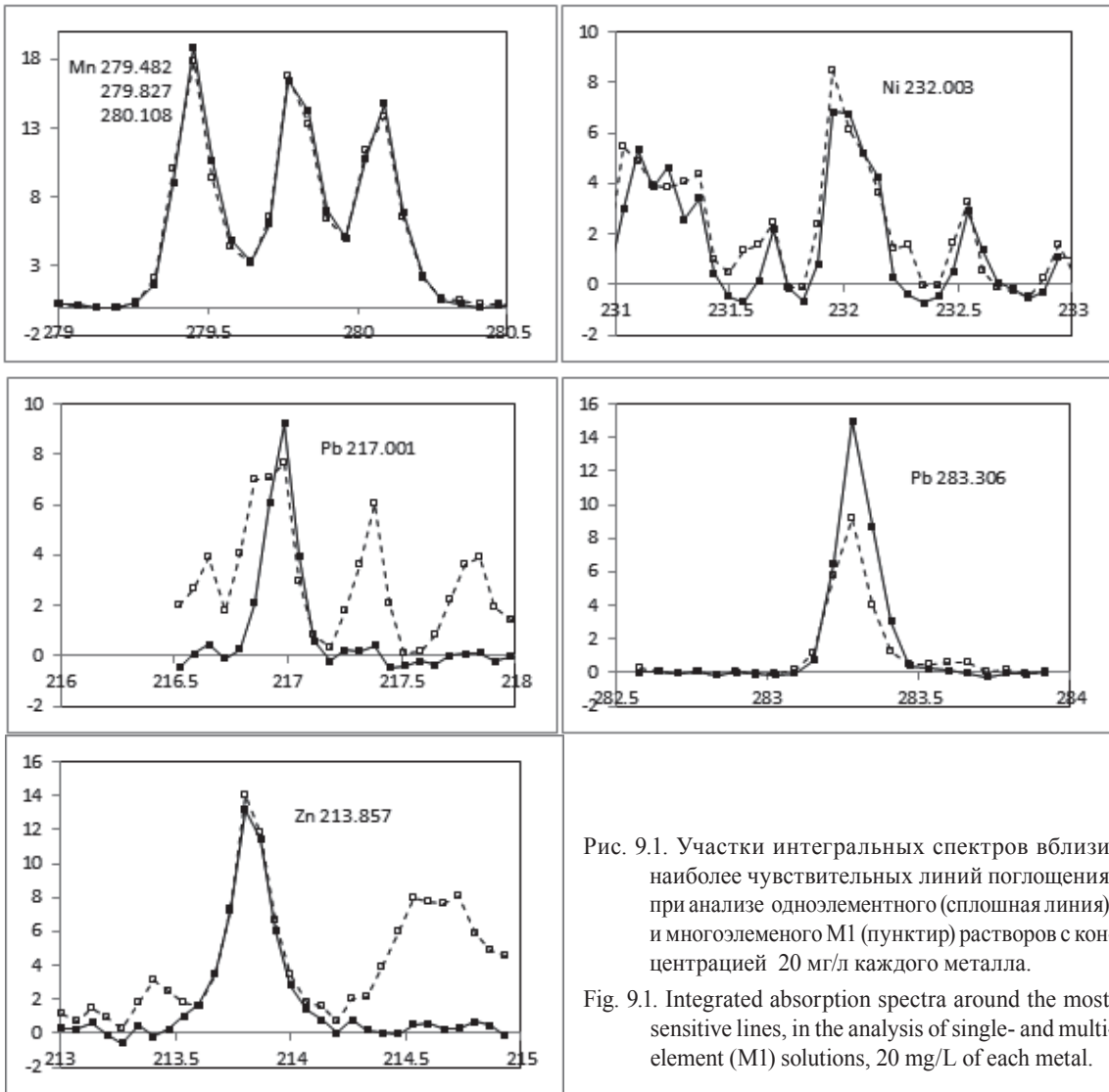


Рис. 9.1. Участки интегральных спектров вблизи наиболее чувствительных линий поглощения при анализе одноэлементного (сплошная линия) и многоэлементного М1 (пунктир) растворов с концентрацией 20 мг/л каждого металла.
 Fig. 9.1. Integrated absorption spectra around the most sensitive lines, in the analysis of single- and multi-element (M1) solutions, 20 mg/L of each metal.

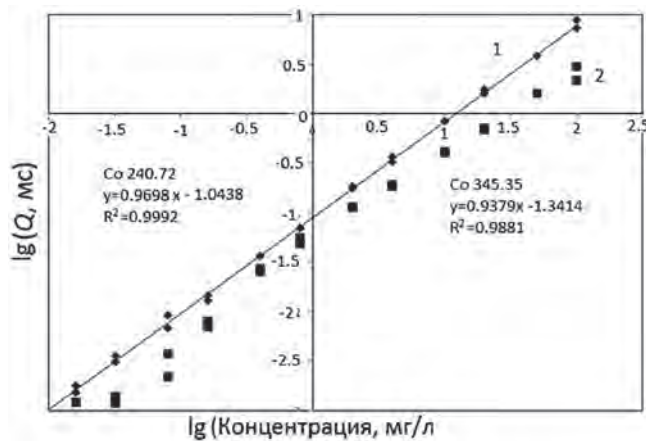


Рис. 9.2. Градуировочные графики для определения кобальта в одно- и многоэлементных растворах М1 и М2 по двум линиям Co240.72 (1) и Co 345.35 нм (2).
 Fig. 9.2. Calibration graphs for Co determination in single- and multi-element solutions (M1 and M2) while using Co 240.72 (1) and Co 345.35 nm (2) lines.

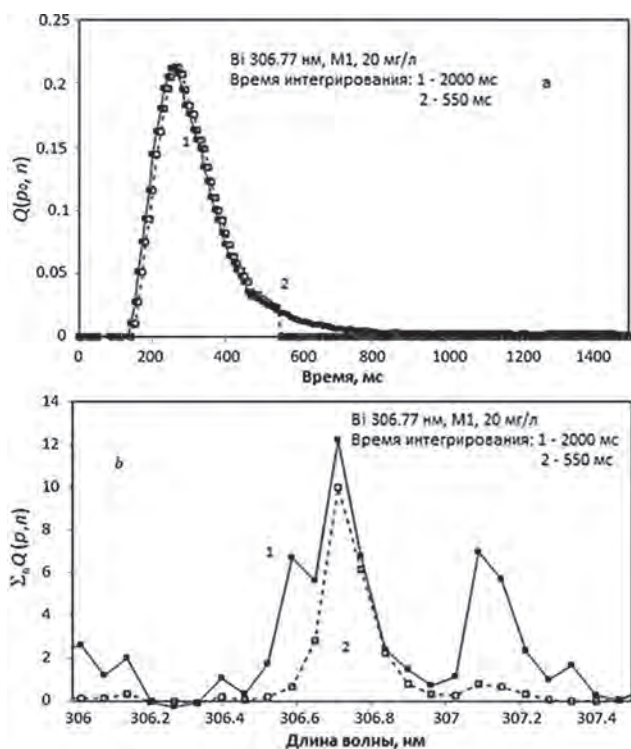


Рис.9.3. Сигнал абсорбции Bi (a) и интегральный спектр поглощения пробы M1 вблизи линии Bi 306.77 нм (b) при времени интегрирования 2000 мс (1, сплошная линия) и 550 мс (2, пунктир).

Fig. 9.3. Bi absorption signal (a) and integrated absorption spectrum of M1 sample in the vicinity of Bi 306.77 nm (b): integration times 2000 ms (1, solid line) and 550 ms (2, dotted line).

9.3. Атомная эмиссия

Согласно результатам исследований процессов атомизации (главы 4 и 5), экзотермическое взаимодействие оксидов пробы с углеродом поверхности печи вызывает локальное повышение температуры газа вблизи поверхности испарения. При этом, оказывается возможным термическое возбуждение, одновременно с абсорбцией, эмиссионного спектра в области длин волн более 300 нм. Интегральные спектры эмиссии (при выключенном CS источнике) и абсорбции при атомизации пробы M1 приведены на рис. 9.4.

Наибольшая интенсивность эмиссии характерна для линий Al, Cr и, в меньшей степени, для Cu. Можно предположить, что некоторые различия в площади контуров аналитических линий Al и Cr на диаграммах рис. 9.1, для одно- и многоэлементных растворов, обусловлены суперпозицией сигналов атомной эмиссии и абсорбции. Данные табл. 8.1 показывают, однако, что для графитовой печи диаметром 5 мм, использованной в основных экспериментах, атомная эмиссия не оказывает существенного влияния на характер градуировочных графиков. Тем не менее, фактор эмиссии следует иметь в виду при попытках увеличить чувствительность многоэлементного определения за счет уменьшения диаметра печи (атомизаторы, рис. 2.5 и 2.6, c). Сравнение потоков излучения от CS источника и печей диаметром 2.5 и 5 мм при атомизации пробы M1 (рис. 9.5) показывает, что для узкой печи вклад эмиссии на линиях хрома 357-360 нм и алюминия 394-396 нм в общий поток составляет 5-7 %.

10. Технология атомизации

Результаты исследований процессов атомизации, приведенные в пятой главе, показывают, что испарение элементов в графитовых печах может сопровождаться формированием молекулярных спек-

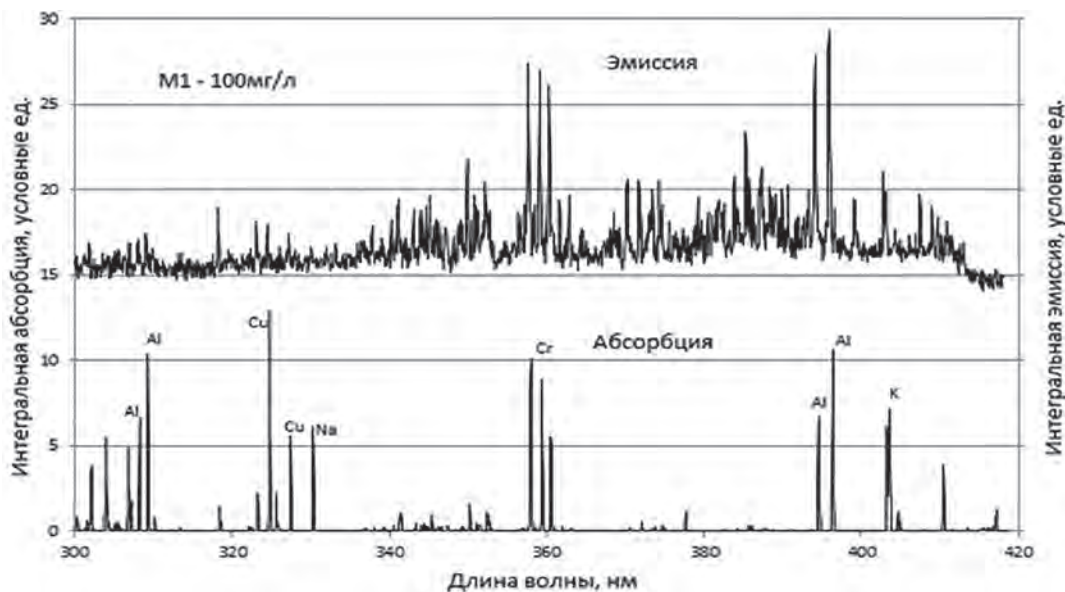


Рис. 9.4. Спектры эмиссии и абсорбции при атомизации многоэлементного раствора M1, 100 мг/л в SF печи.

Fig. 9.4. Integrated emission and absorption spectra of multi-element solution M1 (100 mg/L) in a sectioned furnace (SF).

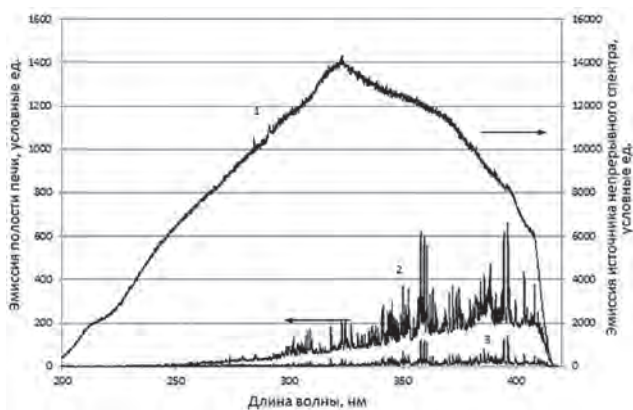


Рис.9.5 Спектры CS источника (1) и излучения полости графитовой печи длиной 28 и диаметром 2.5 и 5 мм (2 и 3, соответственно) при атомизации пробы М1, 100 мг/л каждого элемента, в пике эмиссии.

Fig. 9.5. Spectra of the CS source (1) and of cavity of the graphite furnaces 2.5 and 5 mm in diameter (2 and 3, respectively) in the atomization of M1 sample (100 ppm of each metal), at the moment of peak emission .

тров поглощения газофазных оксидов и димеров, галлоидных, углерод- или серусодержащих соединений, а также спектров рассеяния излучения на частицах конденсата компонентов пробы. Общая структура и удельный вклад отдельных соединений в спектре зависят от состава основы пробы, материала печи, а также температуры подложки и газа в зоне поглощения. Соответственно, необходимо найти и технически реализовать такую комбинацию экспериментальных условий, которая обеспечила бы полноту атомизации для максимально широкого круга элементов, независимо от их исходной химической формы в анализируемых веществах.

В аналитической практике ЕТ ААС наиболее распространенное получила техника атомизации пробы в печи с платформой и программированным нагревом. Методика одноэлементного определения в LS или HR-CS АА спектроскопии включает термическую обработку пробы совместно с химическим реагентом (модификатором) на стадии, предшествующей атомизации, при оптимальной для определяемого элемента температуре. При этом модификатор должен обеспечить максимальное превращение соединений определяемого элемента в нелетучую форму, а платформа – поступление паров в зону поглощения с повышенной по сравнению с подложкой температурой газа. Наиболее эффективным модификатором принято считать Pd, раствор которого с избыточной по отношению к определяемому элементу концентрацией вводят в печь отдельно или вместе с пробой.

Сопоставление сигналов $Q(n)$ и интегральных значений абсорбции Q^{SF} и Q^{PF} для SF и PF печей при высоких концентрациях элементов в растворах нитратов М1 и галоидов М3 позволяет оценить аналитические возможности системы платформа-модификатор при многоэлементном анализе, а также выявить элементы, наиболее подверженные химическим помехам.

10.1. Растворы нитратов

Диаграммы сигналов атомной абсорбции в SF и PF печах для элементов раствора М1 показаны на рис. 10.1 (1 и 2, сплошные линии). Для PF атомизатора, в сравнении с SF, характерен сдвиг испарения к большим временам, то есть, к более высоким температурам газа, сопровождающийся в некоторых случаях изменением формы сигналов.

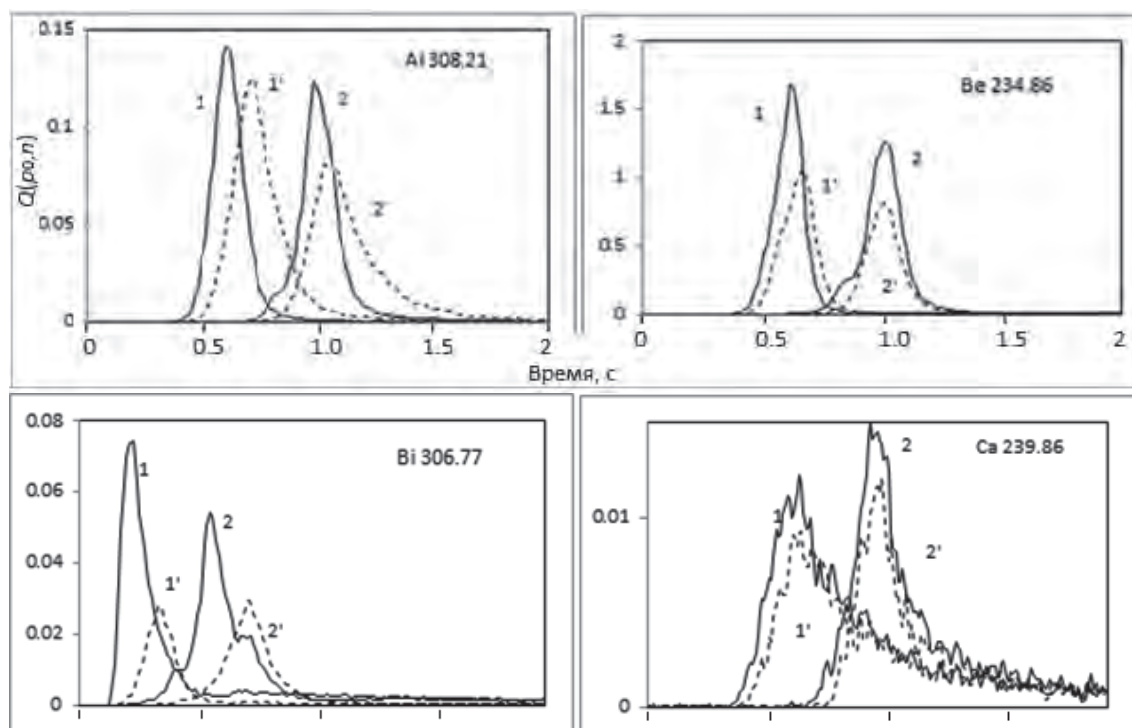


Рис. 10.1. Fig. 10.1.

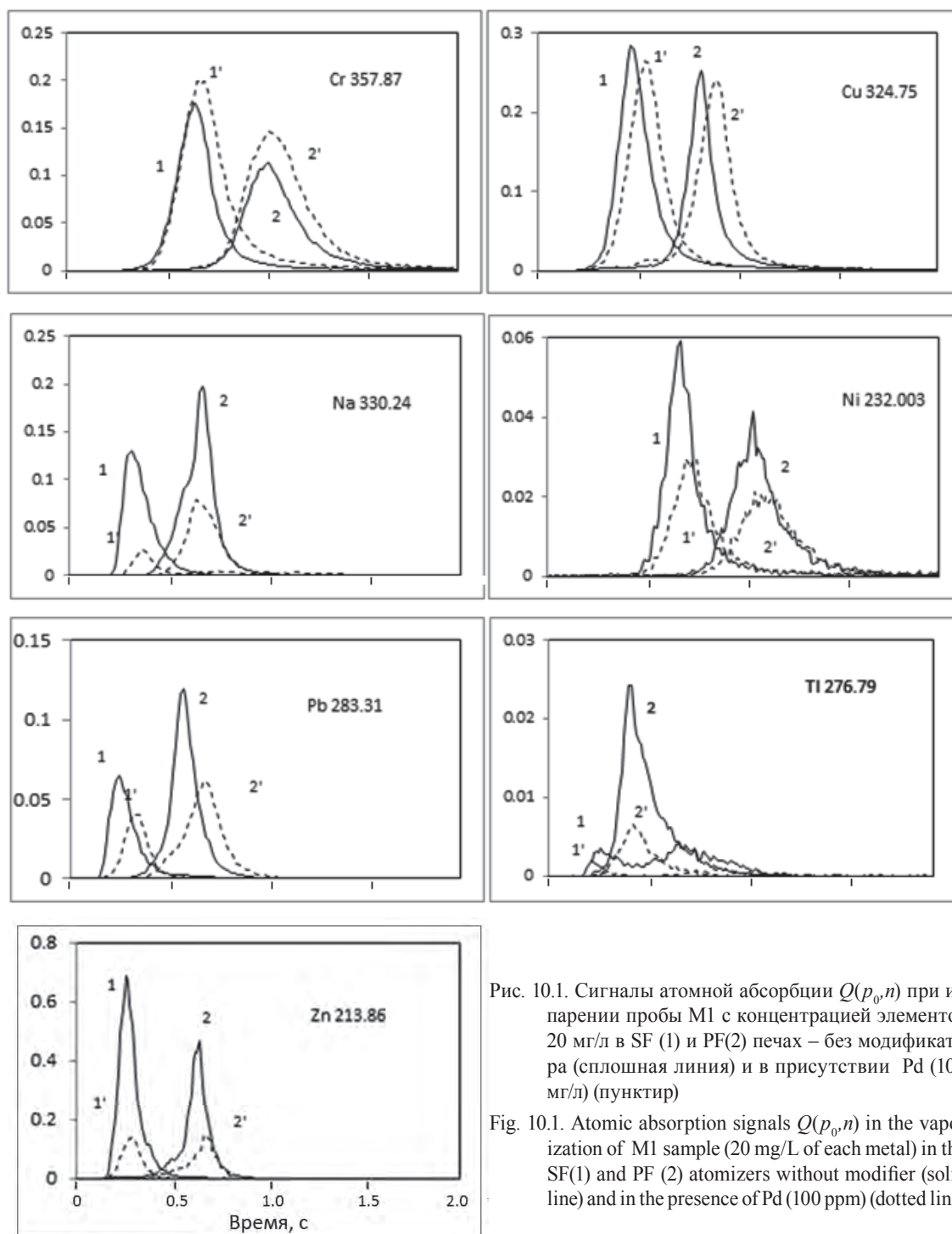


Рис. 10.1. Сигналы атомной абсорбции $Q(p, n)$ при испарении пробы М1 с концентрацией элементов 20 мг/л в SF (1) и PF(2) печах – без модификатора (сплошная линия) и в присутствии Pd (100 мг/л) (пунктир)

Fig. 10.1. Atomic absorption signals $Q(p, n)$ in the vaporization of M1 sample (20 mg/L of each metal) in the SF(1) and PF (2) atomizers without modifier (solid line) and in the presence of Pd (100 ppm) (dotted line).

Сдвиг к высоким температурам приводит к сокращению времени пребывания атомного пара в зоне поглощения и, соответственно, к некоторому уменьшению амплитуды абсорбции $Q(n)$. Такое поведение сигналов на рис. 10.1 характерно для элементов Bi, Cd, Mg, Mn и Zn, а также для менее летучих Al, Be, Co, Cu, Cr, Fe, Ni. В отличие от перечисленных элементов, для In, Na, Pb и Tl в PF атомизаторе наблюдается увеличение абсорбции $Q(n)$ при сдвиге сигналов. Особенно контрастно этот эффект выражен для Tl. Двумодовый сигнал для Tl в секционной печи (1), свидетельствует о фракционном испарении металла в виде разных соединений; в печи с платформой рост атомной абсорб-

ции происходит за счет низкотемпературной молекулярной фракции.

Интегрирование сигналов (рис. 10.1) приводит к весьма точной корреляции отношений Q^{SF} и Q^{PF} для большинства элементов, кроме In, Na, Pb и Tl, показанной на рис. 10.2 в виде уравнения линейной регрессии, причем введение поправок на массоперенос (6.10) для каждого из атомизаторов не приводит к значимому изменению приведенных отношений Q^{SF}/Q^{PF} .

Корреляция этих отношений указывает на полную атомизацию элементов разной летучести, независимо от присутствия других соединений. Напротив, для In, Na, Pb, Tl и, до некоторой степени, Al, – т.е. метал-

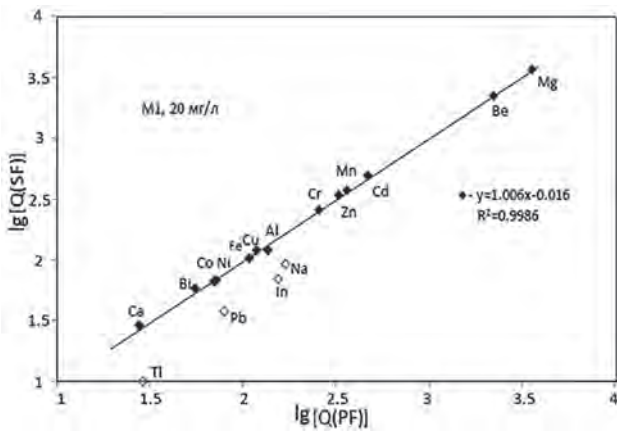


Рис. 10.2. Сравнение величин интегральной абсорбции при определении элементов в пробе М1 (20 мг/л каждого элемента) с атомизаторами печь с платформой (PF) и секционная печь (SF).

Fig. 10.2. Comparison of integrated absorbances for the elements in M1 solution (20 mg/L) in the platform- and sectioned furnaces.

лов вне приведенной на рис. 10.2 аппроксимации, не только степень атомизации элемента, но и стехиометрия молекул в газовой фазе зависят от общего состава пробы. Для них более полную атомизацию обеспечивает применение печи с платформой.

Различия в стехиометрии молекул оксидов алюминия и индия в парах одноэлементных и многоэлементных растворов видны из сопоставления спектров на рис. 4.6, 6.2 и 7.2. Полосы субоксидов Al_2O и In_2O , характерные для паров одноэлементных растворов, исчезают на фоне интенсивного непрерывного спектра пробы М1, вызванного экзотермическими реакциями восстановления других оксидов с последующей объемной конденсацией частиц пробы. Изменение спектров соединений алюминия и индия, по-видимому, происходит за счет молекулярных фракций, не вызывающих поглощения излучения в области 200-400 нм. Например, для Al и In это могут быть оксиды AlO и InO , полосы поглощения которых принадлежат спектральной области 430-540 нм [298].

Присутствие 100 ppm Pd в растворе пробы М1 для большинства элементов в обеих печах инициирует небольшой сдвиг атомно-абсорбционных сигналов к высоким температурам (рис. 10.1, пунктирные линии 1' и 2'). В то же время для большинства элементов, особенно легколетучих Bi, Cd, Na, Pb, Tl и Zn, введение Pd в раствор вызывает существенное уменьшение, как амплитуды, так и интегральной абсорбции. Можно предположить, на основании данных главы 4, что избыток палладия приводит к уменьшению эффективной поверхности углерода и, соответственно, роли восстановления оксидов в реакции атомизации. Таким образом, целесообразность применения Pd модификатора при многоэлементном анализе нитратов подтверждения не находит.

10.2. Растворы галогидных солей

При сравнении спектров, характерных для головных растворов проб М1 и М3 в секционной печи (рис. 7.2, а и b соответственно), оказывается, что атомные линии алюминия, характерные для спектра а, по крайней мере в 10-15 раз ослаблены в спектре b. Взамен появляются полосы, представляющие собой суперпозицию дискретных частично разрешенных компонент в спектрах AlF и $AlCl$ в диапазонах 226-229 нм и 260-264 нм, соответственно, с максимумами при 227.4 и 261.7 нм, а также полосы $MgCl$ и MgF в области 350-380 нм. Поскольку предложенный алгоритм расчетов не в состоянии полностью устранить помехи, связанные с дискретными молекулярными спектрами, атомные линии Al 226.35 нм и 226.91 нм, а также Ca 227.55

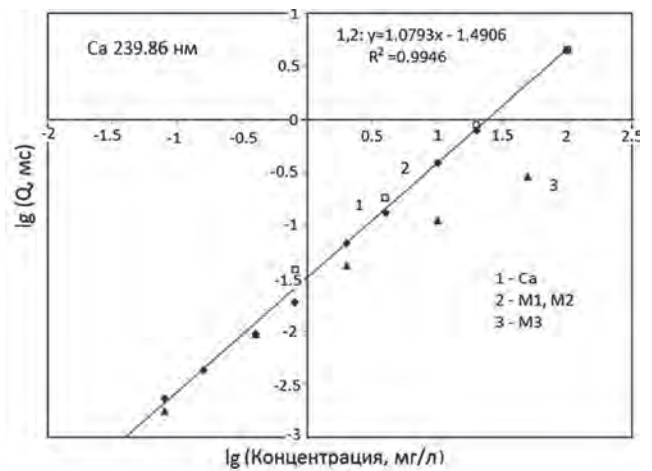


Рис. 10.3. Калибровочные графики для Ca в одноэлементном (1), и многоэлементных растворах М1, М2 (2) и М3 (3), полученных последовательным 5-кратным разбавлением 5 %-ной азотной кислотой.

Fig. 10.3. Calibration graphs for Ca in the single- (1) and multi-element solutions M1, M2 (2) and M3 (3), obtained by sequential 5-folds dilution with 5 % nitric acid.

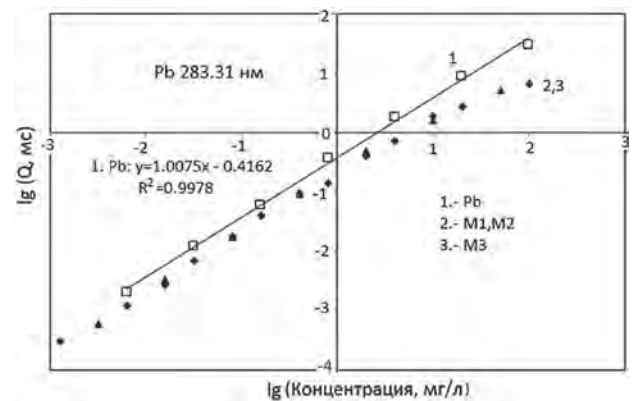


Рис. 10.4. Калибровочные графики для Pb в одноэлементном (1), и многоэлементных растворах М1, М2 и М3 (2, 3), полученных последовательным 5-кратным разбавлением 5 %-ной азотной кислотой.

Fig. 10.4. Calibration graphs for Pb in the single- (1) and multi-element solutions M1, M2 and M3 (2, 3) obtained by sequential 5-folds dilution with 5 % nitric acid.

нм и Cr 359.35 нм, не должны использоваться при определении этих элементов.

Неполная атомизация алюминия в парах пробы МЗ, содержащей кислоты HCl и HF, вызывает кривизну и смещение графика (4) относительно градуировки (1-3) (рис. 8.10) для нитратных растворов. Смещение уменьшается и постепенно сходит на нет по мере последовательного разбавления исходной пробы, содержащей 15 % HCl и следы HF, 5 %-ным водным раствором HNO₃. Аналогичным образом ведут себя градуировочные графики для Ca (рис. 10.3) и Pb (рис. 10.4).

В отличие от Ca, кривизна градуировочного графика для свинца в области низких концентраций (рис. 10.4) в нитратных и хлоридных растворах приблизительно одинакова. Здесь, как и в случае, показанном на рис. 10.2, уменьшение степени атомизации Pb в многоэлементных растворах, вероятно, происходит за счет оксидной составляющей в парах пробы, независимо от присутствия хлоридов металлов.

Сигналы атомной абсорбции в SF и PF печах для элементов раствора пробы МЗ в соляной и фтористоводородной кислотах, с добавлением и без добавления Pd, показаны на рис. 10.5. Сопоставление

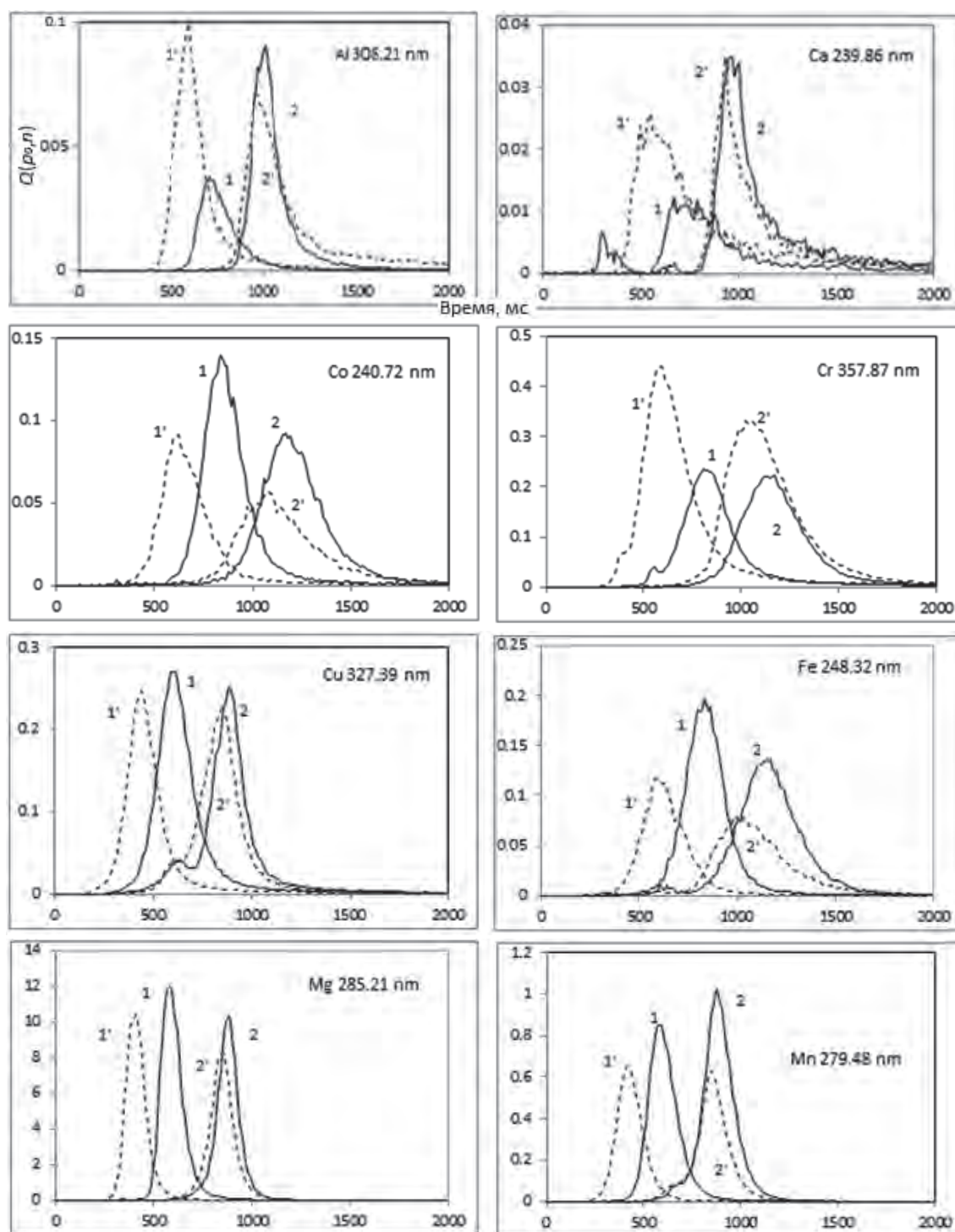


Рис. 10.5. Fig. 10.5.

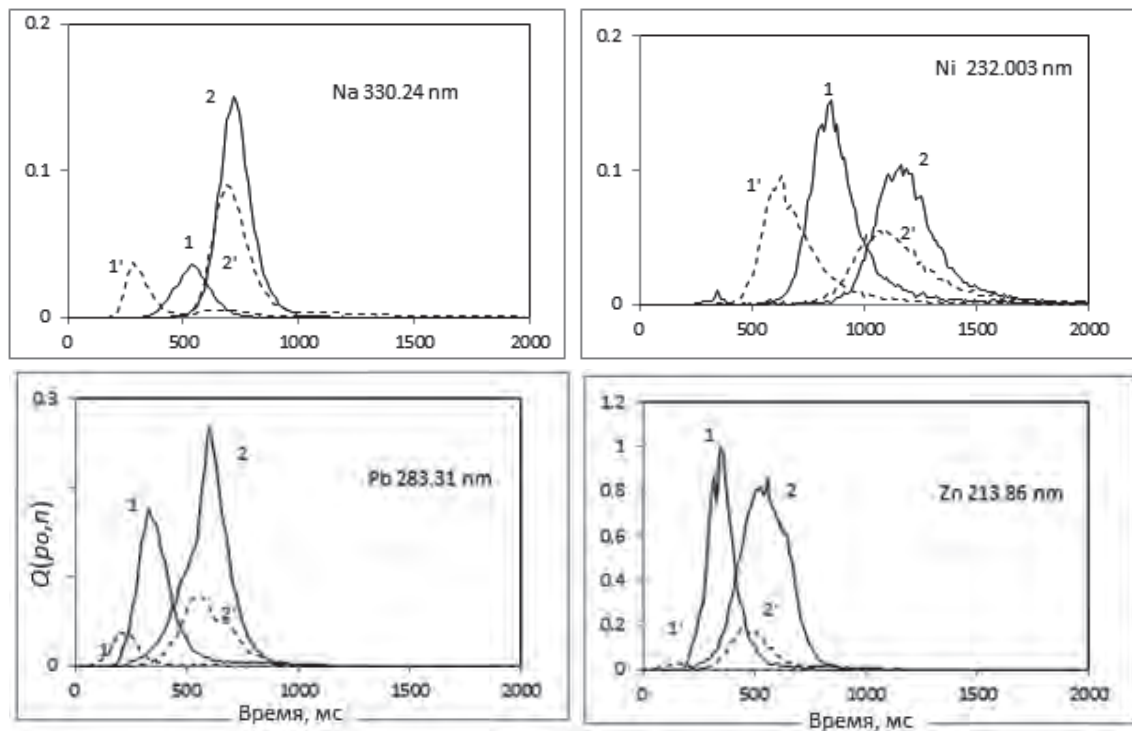


Рис. 10.5. Сигналы атомной абсорбции $Q(p_0, n)$ при испарении пробы М3 с концентрацией элементов 50 мг/л в SF (1) и PF(2) печах без модификатора (сплошная линия) и в присутствии Pd (100 мг/л) (пунктир).

Fig. 10.5. Atomic absorption signals $Q(p_0, n)$ for the elements in M3 solution (50 mg/L) in the SF (1) and PF (2) furnaces without and with Pd modifier (100 mg/L), solid and dotted lines, respectively.

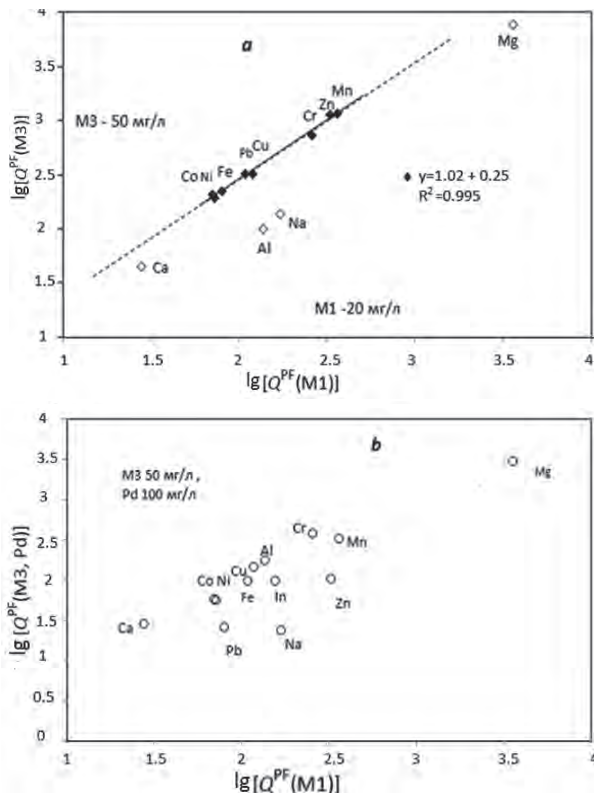


Рис. 10.6. Сравнение величин интегральной абсорбции при определении элементов в растворах М3 (50 мг/л) и М1 (20 мг/л) для печи с платформой: а – без химической модификации и б – при добавлении Pd в раствор М3.

Fig. 10.6. Comparison of the integrated absorbances for the elements in M3 (50mg/L) and M1(20mg/L) solutions in a platform furnace: a – without and b - with Pd addition in M3 solution.

диаграмм 10.1 и 10.5 показывает, что в обеих SF и PF печах без модификатора сигналы абсорбции в пробе М3 задержаны относительно М1, то есть соответствуют более высоким температурам подложки. В работе [97] подобный эффект при атомизации сухого остатка водного раствора $MgCl$ интерпретировали как свидетельство гидролиза с образованием при высушивании и последующем нагреве термически устойчивого гидроксидхлорида $Mg(OH)Cl$. По-видимому, аналогичные реакции могут осуществляться и для других элементов. Сдвиг испарения за счет платформы для ряда металлов сопровождается только изменением формы сигналов, а для Al, Ca и Na заметным увеличением интегральной абсорбции.

Заключение о полноте атомизации металлов пробы М1 в PF печи (рис. 10.2) позволяет оценить характер испарения элементов галоидсодержащей пробы М3 в той же печи без и при наличии воздействия модификатора. Соответствующие величины интегральной абсорбции $Q^{PF}(M3)$ и $Q^{PF}(M3, Pd)$ для сигналов (рис. 10.5) представлены на диаграммах рис. 10.6 а, и б в виде зависимости от $Q^{PF}(M1)$ для элементов пробы М1 в PF печи. Диаграмма а соответствует исходной концентрации кислот (15% HCl и следы HF) в растворе, содержащем 50 мг/л каждого из 20 элементов и б – для того же раствора, содержащего дополнительно 100 мг/л палладия.

Диаграмма на рис. 10.6, а для PF печи без модификатора свидетельствуют о полной атомизации Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn из растворов, содержащих соляную и фтористоводородную кислоты.

Существенное уменьшение сигналов абсорбции для Al, Ca, Mg и Na связано с присутствием в парах пробы молекул хлоридов и фторидов этих металлов. Рис. 10.6, *a* показывает, что, несмотря на увеличение сигналов абсорбции для Al, Ca и Na (рис. 10.5) проблему полноты атомизации этих элементов применение RF печи не решает (по крайней мере, в случае коммерческой печи, использованной в экспериментах).

При совместном введении в атомизатор пробы МЗ и палладия сигналы абсорбции сдвигаются к низким температурам, более характерным для атомизации нитратной пробы. Эффект модификации проявляется в селективном для разных элементов усилении или ослаблении измеряемых сигналов (рис. 10.5). Разброс относительных величин интегральной абсорбции при испарении пробы в присутствии Pd указывает на вариации степени атомизации элементов (рис. 10.6, *b*), неприемлемые при одновременном многоэлементном анализе.

Приведенные результаты показывают, что при прямом одновременном определении концентрации элементов в растворах на уровне единиц и десятков мг/л химическая модификация пробы палладием не приводит к положительным результатам. Более того, введение в зону реакции избытка металла затрудняет процесс восстановления компонентов пробы углеродом подложки. Относительно использования других модификаторов [190], можно ожидать, что селективность воздействия на атомизацию отдельных элементов сделает нецелесообразным их использование при одновременном определении. По-видимому, более перспективным следует считать развитие технологии атомизации с использованием принципов и элементов конструкций, рассмотренных в разделе 2.2.

10.3 Альтернативные атомизаторы и примеры одновременного многоэлементного анализа

Печь с балластом-коллектором. В коммерческих трубчатых печах с платформой распределение температур между самой печью, платформой и газом в просвечиваемой полости в момент испарения пробы зависят от скорости резистивного нагрева тела печи. Эти факторы, а также геометрия просвечиваемой зоны определяют плотность и степень диссоциации паров в импульсе атомизации. При приемлемой мощности питания темп нагрева зависит от способа подвода энергии (продольного или поперечного) и массы печи с объемом полости, достаточным для размещения платформы. Скорость нагрева может быть увеличена за счет снижения массы печи, при уменьшении поперечного сечения просвечиваемой полости, однако при этом требуется замена платформы на альтернативную подложку, обеспечивающую, подобно платформе, задержку испарения относительно нагрева газа в полости.

Среди вариантов ЕТ атомизаторов, рассмотренных во второй главе, миниатюрная печь с кольцевым балластом-коллектором из углеродного волокна [108] (рис. 2.5, *a*) демонстрирует целый ряд преимуществ по сравнению с коммер-

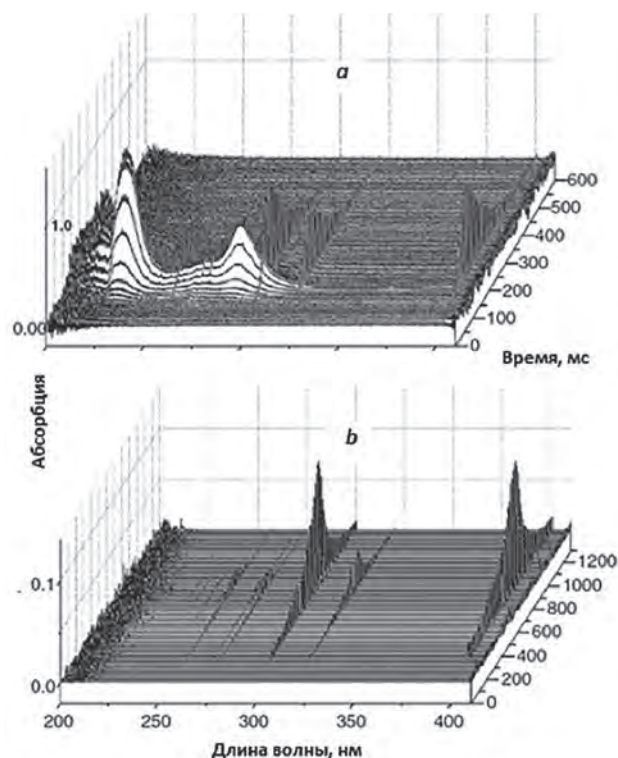


Рис. 10.7. Спектры паров 0.5 мкг In в печи (рис. 2.5) без коллектора (*a*) и с коллектором из углеродного волокна (*b*).

Fig. 10.7 Vapor spectra of 0.5 µg In in the furnace (Fig. 2.5) without- (*a*) and with carbon fiber collector (*b*).

ческой печью. Уменьшение диаметра печи до 2.5 мм при длине 18 мм позволяет реализовать высокую скорость нагрева (8-11 К/мс) и, соответственно, снизить предел обнаружения за счет сокращения времени регистрации. Распределение пробы по большой поверхности углеродного волокна в центре печи обеспечивает благоприятные условия для восстановительных реакций, а задержка испарения элементов, вплоть до легколетучих, способствует повышению степени атомизации паров. В качестве примера эффективности предложенного приема на рис. 10.7 из работы [108] приведено сравнение 3D спектров атомизации индия в простой печи и в той же печи с коллектором. Здесь показано, что спектры газообразных оксидов индия, доминирующие при низких температурах на диаграмме *a*, полностью отсутствуют на диаграмме *b*, при этом атомные спектры сдвинуты по времени к более высоким температурам.

При анализе трех стандартных образцов водопроводной воды (табл. 10.1, *a*) градуировку проводили с помощью многоэлементных растворов М1. Для 29 из 33 измерений результаты соответствовали данным сертификатов в пределах отклонения от 1 до 25 %, независимо от концентрации конкретного элемента. Все значимые отклонения выглядели случайными, не связанными с каким-либо типом спектральных или химических помех.

Возможности одновременного определения при значительной разнице в концентрациях элементов были продемонстрированы на примерах анализа образцов грунтовых вод, а также растворов стандартных образцов медной и урановой руды для эмиссионного ICP анализа (табл. 10.1, *b* и *c*).

Таблица 10.1

Содержание элементов в анализируемых пробах

Table 10.1

Content of the elements in the analysed samples

Элемент, линия, нм	Содержание элементов			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
	СО, вода* ¹ , мг/л	Вода* ² , мг/л	СО руды* ³ , % масс	СО угля* ⁴ , % масс
Al 309.27	-*5	-	4.7÷6.3	1.3÷13
Al 237.31	0.06÷0.87	0.02÷>12	-	-
Be 234.86	0.07÷0.41	-	(2÷8)·10 ⁻⁴	-
Bi 223.06	-	-	(4÷8.5)·10 ⁻⁴	-
Ca 239.86	-	3.1÷15	0.5÷4	-
Cd 228.8	0.5÷0.8	-	-	-
Co 240.72	0.02÷0.4	-	-	-
Cr 359.35	-	0.005÷0.02	(2÷7)·10 ⁻³	-
Cu 324.75	0.5÷0.7	0.02÷0.025	0.03÷0.6	(6÷18)·10 ⁻⁴
Fe 248.32	0.05÷0.45	1.7÷0.03	0.3÷10	0.2÷2.7
Ga 287.42	-	-	(1÷2)·10 ⁻³	-
Mg 202.58	-	2÷80	-	0.07÷0.3
Mn 279.48	0.25÷0.42	0.02÷0.12	0.04÷0.09	(22÷160)·10 ⁻⁴
Ni 232.00	0.05÷1.1	0.06÷0.01	0.008÷0.016	-
Pb 283.31	0.15÷0.26	-	(5÷20)·10 ⁻⁴	-
V 318.40	0.25÷0.42	-	-	-
Zn 213.96	0.2÷0.52	-	-	-

Примечания: *¹ – стандартные образцы водопроводной воды с введенными примесями: PTS13-00044.001-003, SABS, South Africa; *² – грунтовые воды из 4-х скважин (спектры, рис. 7.4); *³ – растворы стандартных образцов медной и урановой руды: OREAS 902-904 и OREAS 101a, 102a, Ore Research & Exploration Pty Ltd, Australia (спектры, рис. 10.8); *⁴ – стандартные образцы угля: SARM 18-20 и золы SABC 106, SABS, South Africa; «-» – данные отсутствуют.

Спектры четырех образцов грунтовых вод представлены на рис. 7.4. Во всех спектрах, помимо атомных линий Ca, Mg и Na, доминирующими являются полосы NaCl/KCl, SiO₂, а в образце № 4, дополнительно, линии Al, полосы AlCl и AlF и континуум при длинах волн ниже 210 нм. Прямое определение элементов проводили по наиболее чувствительным линиям, за исключением линии Mg 285.21 нм из-за высокого содержания элемента и Ca 227.55 нм из-за наложения полосы AlF с максимумом при 227.47 нм. Градуировка данных с помощью многоэлементных растворов М1 и М3 показала близкие (в пределах 25 % отклонения) результаты, исключая определение Al в образце № 4. Диапазон концентраций при прямом одновременном определении разных элементов составил три порядка.

Стандартные образцы медных и урановых руд, предназначенные для ICP OES анализа, представляли собой растворы исходного материала в четырех кислотах (HF, HCl, HNO₃ и HClO₄) с концентрациями элементов, различающимися вплоть до четырех порядков. Соответствующие спектры, показанные на рис. 10.8, имеют сходную структуру, в которой доминируют атомные линии Al и полосы AlCl/AlF. При градуировке с помощью многоэлементных растворов М1 и М3 для всех элементов, кроме Al, отклонение результатов измерений от данных сертификатов составило 5-25 %; для Al наблюдалось систематическое занижение результатов за счет молекулярных фракций на 30-40 %. Сходство спектров для всех образцов, подвергнутых одинаковой химической обработке, позволило нормировать результаты измерений к сертифицированным данным одного из растворов (OREAS 903). При этом систематическое отклонение по Al для остальных 4

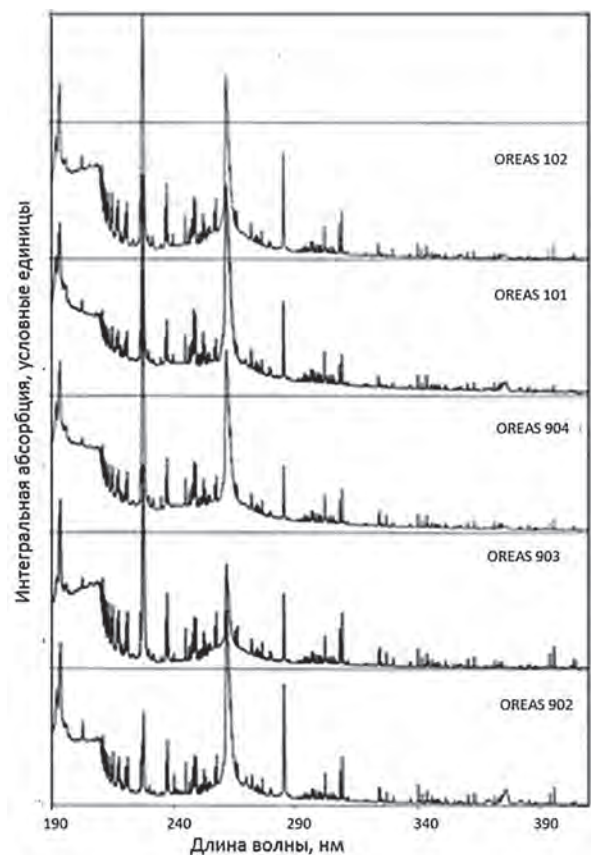


Рис. 10.8. Спектры поглощения паров СО медных и урановых руд, введенных в печь с коллектором в виде растворов в 4х кислотах.

Fig. 10.8. Absorption vapor spectra of copper and uranium ores Reference Materials dissolved in 4 acids in the furnace furnished with a carbon fiber collector.

из 5 образцов было устранено, а для других элементов погрешность уменьшилась до 5-10 %.

Аналитические возможности атомизатора графитовая печь с балластом-коллектором при одновременном многоэлементном определении пока еще изучены недостаточно. Тем не менее, опыт использования атомизатора в LS ET AAS подтверждает перспективы этой технологии. Большая емкость коллектора из углеродного волокна или тонкой проволоки тугоплавкого металла позволяет варьировать объем дозируемого раствора, сохраняя пробу в центре печи. Коллектор предотвращает растекание и внедрение раствора в поры стенки печи, что особенно важно при анализе органических жидкостей, и в кристаллическую решетку графита с образованием карбидов и межслойных соединений. Коллектор может быть легко адаптирован к существующим типам коммерческих атомизаторов.

Печь с графитовым фильтром. Атомизатор печь с с графитовым фильтром (рис. 2.7, с и d) использовали в LS и HR-CS ET AAS спектрометрии для анализа пищевых продуктов, биоматериалов и жидких топлив, а также для определения ртути [163-173]. Дополнительно, перспективы применения атомизатора при многоэлементном анализе можно обозначить исходя из опыта определения Al, Fe, Mg, Cu и Mn, а также S в стандартных образцах угля на уровне от 1 до 10^{-4} % мас. [161, 164].

Спектральный анализ твердых или жидких органических веществ, содержащих высокотемпературные фракции (уголь, нефть), независимо от конкретного метода и аппаратуры, затруднен из-за спектральных помех, сопровождающих пиролиз основы пробы. Длительная и трудозатратная процедура пробоподготовки

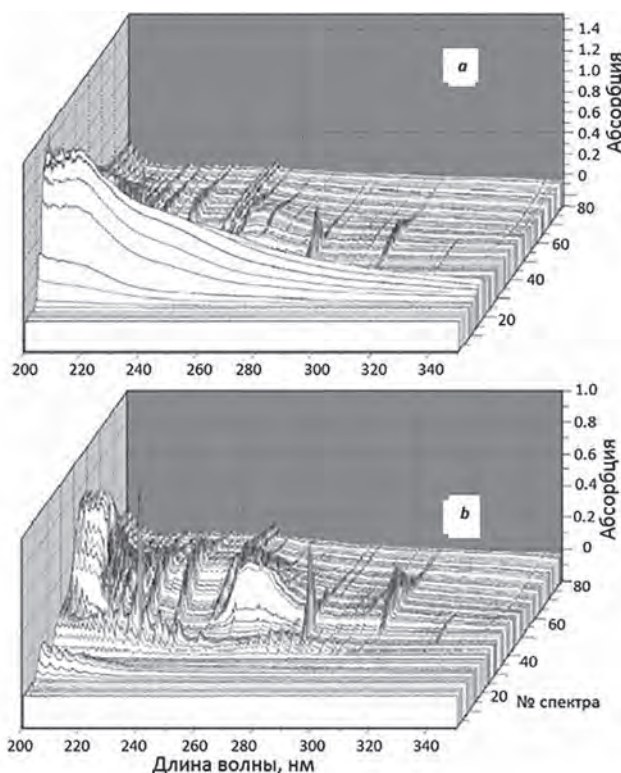


Рис. 10.9. 3D спектр паров пробы СО угля (SARM 18), введенной в печь с графитовым фильтром в виде водной суспензии, содержащей 0.4 мг угольного порошка, после пиролиза при 500 (а) и 600 °С (b).

Fig. 10.9. 3-d vapor spectrum of Reference Material coal (SARM 18, 0.4 mg) injected in a filter furnace as slurry in water, after pyrolysis at 500 (a) and 600 °C(b).

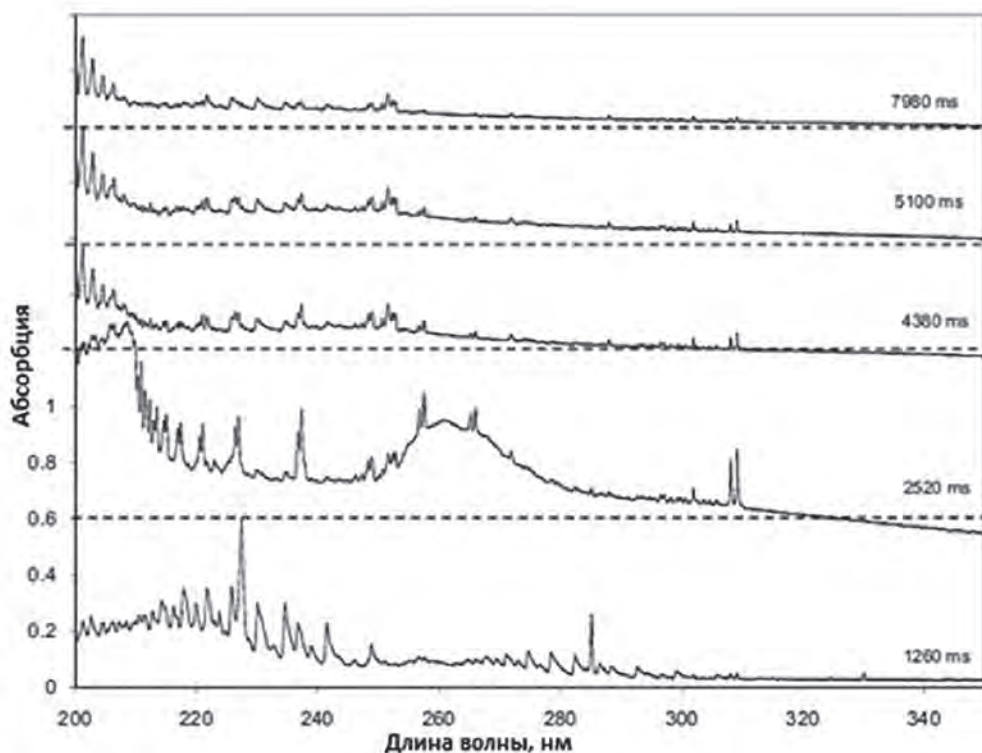


Рис. 10.10. Спктры поглощения при испарении пробы угля (SARM 18) в печи с графитовым фильтром.

Fig. 10.10. Vapor absorption spectra of coal (SARM 18) in a filter furnace.

в стандартном методе химико-спектрального анализа угля, рекомендованном ASTM (American Standards for Testing and Materials), включает озоление до достижения постоянной массы и растворение остатка в смеси кислот [299, 300]. На этой стадии применение ICP AES спектрометрии позволяет определять элементы в растворе в широком интервале концентраций.

С другой стороны, возможности LS или HR-CS ET AAS анализа суспензий позволяют рассчитывать на упрощение процедуры пробоподготовки. В этом случае, однако, затруднения вызывает необходимость многократного разбавления суспензий для согласования определяемой концентрации с рабочим диапазоном прибора или для уменьшения спектральных помех. Применение многоэлементного LR-CS ET AAS спектрометра, оборудованного атомизатором – печью с графитовым фильтром, снимает указанные проблемы.

Возможности подавления помех при фильтрации паров через нагретый графит иллюстрируют примеры 3D спектров пробы угля SARM-18 на рис. 10.9 [164]. Диаграммы *a* и *b*, соответствуют атомизации пробы, введенной в печь с фильтром в виде суспензии, содержащей 0.4 мг угля, после пиролиза при 500 и 600 °С. На диаграмме *b* непрерывный спектр помехи отсутствует. Подъем температуры сопровождается последовательным появлением молекулярных полос NO, CN, различных соединений серы и, далее, атомных линий элементов.

Несмотря на технические и методические недочеты, свойственные ранней стадии разработки метода, в работах [161, 164] показано, что при простой пробоподготовке возможно прямое одновременное определение элементов в угле в пределах 3-4 порядков концентраций (табл. 10.1, *d*). Визуализация эволюции спектров позволяет идентифицировать молекулярные спектры и найти наиболее интенсивные полосы для оценки анионного состава пробы. Так, при анализе угля серия дискретных полос в области 200 нм (рис. 10.10) была использована для оценки содержания серы [161].

11. Заключение

Возможность одновременного CS-ET AAS определения до 10-15 элементов в диапазоне концентраций от сотых долей до 20-100 мг/л показана на примере экспериментальной установки со спектрометром сравнительно низкого разрешения. Соответствующий коммерческий прибор может заменить в аналитических лабораториях пламенные АА и, отчасти, ICP эмиссионные анализаторы. Простота оптической схемы, возможность прямого анализа твердых проб и органических жидкостей, универсальность градуировки, быстрота определения, отказ от использования горючих газов и малый расход аргона предоставляют ряд дополнительных преимуществ перед существующими приборами и методами элементного состава веществ.

Решение проблем стабилизации излучения источников и быстродействия систем регистрации при создании CS ET AA спектрометра более высокого разрешения, позволит увеличить чувствительность и точность

определения элементов. С другой стороны, прибор высокого разрешения предоставит возможность систематизации спектров поглощения атомных и молекулярных паров, а соответствующая доработка алгоритма расчетов – улучшить методику коррекции атомного поглощения и расширить круг определяемых элементов включая неметаллы.

Для обоих типов приборов, как высокого, так и низкого разрешения, центральной задачей является усовершенствование техники пробоотбора и формирования поглощающего слоя на основе изучения механизмов атомизации. В этом плане, визуализация динамики развития спектров поглощения при испарении проб предоставляет уникальную возможность получения информации о физико-химических процессах при температурах 1500-2500 °С, включая реакции термодиссоциации, восстановления, взаимодействия веществ с подложкой, испарения, транспорта паров и других, определяющих аналитические характеристики метода. Проведенные исследования позволяют надеяться, что дальнейшее усовершенствование техники атомизации и алгоритмов обработки спектров поглощения предоставит возможность реализовать перспективу многоэлементного CS ET AAS определения с постоянной градуировкой прибора.

Аббревиатуры

- AAS – Atomic Absorption Spectrometry, атомно-абсорбционная спектрометрия;
- AES – Atomic Emission Spectrometry, атомно-эмиссионная спектрометрия;
- ET AAS – Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия;
- CCD – Charge Coupled Device, прибор с зарядовой связью (ПЗС);
- CS – Continuum Source, источник излучения с непрерывным спектром;
- GTA – Graphite Tube Atomizer, графитовая трубчатая печь – атомизатор;
- HR – High Resolution, высокое разрешение (для приборов с полушириной аппаратной функции 1-10 пм);
- ICP – Inductively Coupled Plasma, индуктивно связанная плазма;
- LOD – Limit Of Detection, предел обнаружения;
- LR – Low Resolution (для приборов с полушириной аппаратной функции более 100 пм);
- LS – Line Source, источник излучения с линейчатым спектром;
- STPF – Stabilized Temperature Platform Furnace (печь с платформой со стабилизацией температуры);
- PDA – Photodiode Array, фотодиодная линейка;
- PMT – Photomultiplier Tube, фотомножитель, ФЭУ.

Обозначения

- $\tilde{A}(\lambda, t)$ – абсорбция излучения парами пробы;
- $A(\lambda, t)$ – атомная абсорбция;
- $A^F(\lambda)$ – контур линии поглощения на выходе спектрального прибора;

$A(p, n)$, $A(p, n)$ – абсорбция, усредненная в пределах спектральной области одного пикселя и времени одного опроса;
 $A'(p, n)$ – амплитуда флуктуаций абсорбции, обусловленных дробовым шумом
 $A^{bl}(p, n)$ – амплитуда флуктуаций абсорбции в холостом опыте;
 a – параметр, характеризующий отклонение градуировочного графика от линейной регрессии;
 $Bg(\lambda, t)$ – спектральный фон;
 in – внутренний поток аргона в GTA;
 D_T – коэффициент диффузии паров металла в аргоне;
 D^f – внутренний диаметр GTA;
 E_a – энергия активации процесса атомизации;
 $F(\lambda)$ – аппаратная функция спектрометра;
 h – скорость нагрева GTA;
 $I_0(\lambda)$ и $I(\lambda, t)$ – интенсивность излучения до и после прохождения поглощающего слоя паров пробы;
 $I_T(\lambda, t)$ – интенсивность резонансного излучения из поглощающего объема;
 $J(t)$ – поток испарения определяемого элемента, включая молекулярные фракции;
 $k(T^s)$, k_0 – скорость атомизации, заданная уравнением Аррениуса (3.6);
 L^f – длина GTA;
 $M^{p,b}$ – масса платформы или балласта;
 $M_n O_m$, $M(c, g)$ – оксид или металл в конденсированной (condensed) или газовой (gas) фазе;
 $M_2(g)$ – димер металла в газовой фазе;
 $MC(c)$ – углеродсодержащее соединение металла в конденсированной фазе;
 N_0 – содержание определяемого элемента в пробе;
 $N_{M(c)}(t)$; $N_{MO(c)}(t)$; $N_{MC(c)}(t)$ – содержание определяемого элемента в GTF в конденсированном состоянии в виде металла, оксида и углеродсодержащего соединения;
 $N_{M(g)}(t)$; $N_{MO(g)}(t)$; $N_{M2(g)}(t)$ – содержание определяемого элемента в GTF в газообразном состоянии в виде свободного металла, оксида и димера;
 $N_\Sigma(t)$ – суммарное содержание атомов и молекул определяемого элемента в полости GTF;
 n^0 – равновесная концентрация паров элемента в граничном слое;
 n – номер опроса CCD линейки;
 P – давление газа в поглощающем объеме;
 p – номер пикселя CCD линейки;
 S – интегральная по контуру атомной линии абсорбция;
 $S^{p,b}$ – площадь поверхности платформы или балласта;
 T^t , T_a^t и T_p^t – номинальные температуры печи, в том числе на стадиях атомизации и пиролиза;
 $T^{p,b}$ – температура платформы или балласта;
 T^s , T^g – температуры поверхности испарения и газа в полости печи;
 t – время;
 α – показатель степени температурной зависимости коэффициента диффузии (3.3);
 $\delta\lambda^A$ – полуширина линии поглощения;
 $\delta\lambda^F$ – полуширина инструментального контура спектрального прибора;
 λ – длина волны;

λ_0 – длина волны в центре инструментального контура линии поглощения;
 $v(t)$ – скорость массопереноса;
 τ – среднее время пребывания паров в зоне поглощения;
 $\gamma/4\pi$ – телесный угол, заданный апертурой пучка света.

Литература

- Walsh A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis // *Spectrochim. Acta*. 1955. V. 7. P. 108–117.
- Welz B., Sperling M. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd edn. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 941 p.
- L'vov B.V. The analytical use of atomic absorption spectra // *Spectrochim. Acta*. 1961. V.17, №7. P. 761-770.
- Massmann H. Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphitküvette // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1967. V.23, № 4. P. 215-226.
- Hiftie G. Atomic absorption spectrometry – has it gone or where is it going? // *J. Anal. At. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 117-122.
- Kirchhoff G. Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht // *Annalen der Physik und Chemie*. 1860. V. 109, № 1. P. 275–301.
- Bunsen R.W., Kirchhoff G.R. Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungenspectrum Observations // *Annalen der Physik und Chemie*. 1860. V. 110, № 5. P. 161-189.
- Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-Resolution Continuum Source AAS. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 296 p.
- Welz B., Vale M.G.R., Pereira E.R., Castilho I.N.B., Dessuy M.B. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects – A Critical Review // *J. Braz. Chem. Soc.* 2014. V. 25, № 5. P. 799-821.
- Harnly J.M. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 137–146.
- Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Huang M.D., Okruss M., Radziuk B. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. V. 61, № 9. P. 1015–1030.
- Atomic Spectra Database [электронный ресурс]: <http://physics.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (дата обращения 20.09.2018).
- Mitchell A., Zemansky M. *Resonance Radiation and Excited Atoms*. Cambridge: Cambridge University Press, 1931. 335 p.
- L'vov B.V. *Atomic Absorption Spectrochemical Analysis*. London: Adam Hilger, 1970. 324 p.
- Гринштейн И.Л., Кацков Д.А., Ходорковский М.А. Исследование интенсивностей и контуров эмиссионных линий ламп с полым катодом ЛСП-1 при различных токах разряда // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1986. Т. 44, № 4. С. 554-560.
- Гринштейн И.Л., Кацков Д.А., Ходорковский М.А. Сдвиги линий поглощения Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Ga, In, Mg и Sr в условиях атомно-абсорбционных измерений // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1986. Т. 44, № 5. С. 728-733.
- Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2012. V. 71–72, P. 14–23.
- Winefordner J.D., Fitzgerald J.J., Omenetto N. Review of multielement atomic spectroscopic methods // *Appl. Spectrosc.* 1975. V. 29, № 5. P. 369-383.
- McGee W.W., Winefordner J.D. Use of a continuum source of excitation, an argon–hydrogen-flame, and an extended flame cell for atomic absorption flame spectrophotometry // *Anal. Chim. Acta*. 1967. V. 37. P. 429–435.

20. De Galan L., McGee W.W., Winefordner J.D. Comparison of line and continuous sources in atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1967. V. 37. P. 436–444.
21. Winefordner J.D. The effect of spectrometer slit width on intensity of atomic emission lines in emission flame photometry and the effect of source line width on absorbance of atomic absorption lines in absorption flame photometry // *Appl. Spectrosc.* 1963. V.17, № 5. P. 109–111.
22. Koirtyohann S.R., Pickett E.E. Background corrections in long path atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1965. V. 37, № 4. P. 601–603.
23. Koirtyohann S.R., Pickett E.E. Spectral interferences in atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1966. V.38, № 4. P. 585–587.
24. Львов Б.В., Кабанова М.А., Кацков Д.А., Лебедев Г.Г., Соколов М.А. Учет спектральных помех при атомно-абсорбционных измерениях с графитовой кюветой // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1968. Т. 8, № 8. С. 200–204.
25. Hendrikx-Jongerius C., DeGalan L. Practical approach to background correction and temperature programming in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1976. V. 87. P. 259–271.
26. Slavin W., Carnrick G.R., Koirtyohann S. R. Background Correction in Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) // *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1988. V. 19. P. 95–134.
27. Furuta N., Haraguchi H., Fuwa K. Multielement analysis by continuum source atomic absorption spectrometry with the aid of analog data treatment // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 8. P. 1263–1265.
28. Haraguchi H., Furuta N., Yoshimura E., Fuwa K. Analog data treatment of spectra in flame absorption and emission spectrometry // *Anal. Chem.* 1976. V. 48, № 14. P. 2066–2069.
29. Fassel V.A., Mossotti V.G., Grossmann W.E.L., Knisely R.N. Evaluation of spectral continua as primary sources in atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta*. 1966. V. 22, № 2. P. 347–357.
30. Svoboda V. Use of light frequency modulation of continuum source in atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1968. V. 40, № 8. P. 1384–1385.
31. Nitis G.J., Svoboda V., Winefordner J.D. An oscillating interferometer for wavelength modulation in atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1972. V. 27, № 8. P. 345–363.
32. Veillon C., Merchant P. Jr. High resolution atomic absorption spectrometry with a scanning Fabry–Perot interferometer // *Appl. Spectrosc.* 1973. V. 27, № 5. P. 361–365.
33. O'Haver T.C., Harnly J.M., Zander A.T. Comparison of radiant power of the Eimac xenon arc lamp and hollow cathode lamp sources // *Anal. Chem.* 1978. V. 50, № 8. P. 1218–1221.
34. Cochran R.L., Hieftje G.M. Spectral and noise characteristics of a 300-Watt Eimac arc lamp // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 13. P. 2040–2043.
35. Snelleman W. An a.c. scanning method with increased sensitivity in atomic absorption analysis using a continuum primary source // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1968. V. 23, № 6. P. 403–411.
36. Harnly J.M., O'Haver T.C. Background correction for the analysis of high-solids samples by graphite furnace atomic absorption // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 14. P. 2187–2193.
37. Harnly J.M., O'Haver T.C., Golden B., Wolf W.R. Background-corrected simultaneous multielement atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1979. V. 51, № 12. P. 2007–2014.
38. Harnly J.M. Multielement atomic absorption with a continuum source // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, № 8. P. 933A–943A.
39. Harnly J.M., O'Haver T.C. Extension of analytical calibration curves in atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1981. V. 53, № 8. P. 1291–1298.
40. O'Haver T.C. Continuum-source atomic-absorption spectrometry: past, present and future prospects // *Analyst*. 1984. V. 109. P. 211–217.
41. O'Haver T.C., Messmann J.D. Continuum source atomic absorption spectrometry // *Prog. Anal. Spectrosc.* 1986. V. 9. P. 483–503.
42. Miller-Ihli N.J. Simultaneous multielement atomic-absorption analysis of biological materials // *Talanta*. 1990. V. 37, № 1. P. 119–125.
43. Славный В.А., Субочев А.И., Могилевский А.Н. Некоторые методы регистрации спектральных линий // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1976. Т. 25, № 6. С. 984–989.
44. Славный В.А., Астафьев П.Н., Могилевский А.Н., Субочев А.И., Фабелинский Ю.И. Установка для атомно-абсорбционного анализа с источником излучения с непрерывным спектром // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1977. Т. 26, № 4. С. 584–588.
45. Абрамсон И.С., Астафьев П.Н. Могилевский А.Н., Славный В.А., Субочев А.И. Многоканальная установка для анализа веществ по атомным спектрам // *Оптико-механическая промышленность*. 1979. Т. 8. С. 18–21
46. Masters R., Hsieh C., Pardue H.L. Echelle-spectrometer/imagedissector system for elemental quantitation by continuous-source atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1987. V. 199. P. 253–257.
47. Masters R., Hsieh C., Pardue H.L. Multielement continuum-source atomic-absorption spectrometry with an echelle-spectrometer/imagedissector system // *Talanta*. 1989. V. 36, № 1-2. P. 133–139.
48. Jones B.T., Smith B.W., Winefordner J.D. Continuum source atomic absorption spectrometry in a graphite furnace with photodiode array detection // *Anal. Chem.* 1989. V. 61, № 15. P. 1670–1674.
49. Fernando R., Jones B.T. Continuum-source graphite-furnace atomic absorption spectrometry with photodiode array detection // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1994. V. 49, № 6. P. 615–626.
50. Moulton G.P., O'Haver T.C., Harnly J.M. Continuum source atomic absorption spectrometry with a pulsed source and a photodiode array detector // *J. Anal. At. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 673–674.
51. Smith C.M.M., Harnly J.M., Moulton J.M., O'Haver T.C. High current pulsing of a xenon arc lamp for electrothermal atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 419–425.
52. Harnly J.M. The effect of spectral bandpass on signal-to-noise ratios for continuum source atomic absorption spectrometry with a linear photodiode array detector // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1993. V. 48, № 6-7. P. 909–924.
53. Smith C.M.M., Harnly J.M. Sensitivities and detection limits for graphite furnace atomic absorption spectrometry using a continuum source and linear photodiode array detection // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1994. V. 49, № 4. P. 387–398.
54. Moulton G.P., O'Haver T.C., Harnly J.M. Signal to noise ratios for continuum source atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array to monitor sub-nanometre wavelength intervals // *J. Anal. At. Spectrom.* 1990. V. 5. P. 145–150.
55. Harnly J.M., Smith C.M.M., Radziuk B. Extended calibration ranges for continuum source atomic absorption spectrometry with array detection // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1996. V. 51, № 9-10. P. 1055–1079.
56. Wichems D.N., Fields R.E., Harnly J.M. Characterization of hyperbolic calibration curves for continuum source atomic absorption spectrometry with array detection // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 1277–1284.
57. Harnly J.M., Fields R.E. Solid-state array detectors for analytical spectrometry // *Appl. Spectrosc.* 1997. V. 51, № 9. P. 334A–351A.
58. Florek S., Becker-Ross H., Florek T. Adaptation of an echelle spectrograph to a large CCD detector // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355, № 3-4. P. 269–271.
59. Becker-Ross H., Florek S. Echelle spectrometers and charge-coupled devices // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1997. V. 52, № 9-10. P. 1367–1375.
60. Becker-Ross H., Okruss M., Florek S., Heitmann U. Huang M.D., Echelle-spectrograph as a tool for studies of structured

background in flame atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. V. 57, № 10, P. 1493–1504.

61. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Direct determination of total sulphur in wine using a continuum-source atomic absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. V. 382, № 8. P. 1877–1881.
62. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 338–345.
63. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. The influence of calcium and magnesium on the phosphorus monoxide molecular absorption signal in the determination of phosphorus using a continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 346–349.
64. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 2. P. 181–188.
65. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry, Part I: fluorine // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 5. P. 572–578.
66. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of Halogens via Molecules in the Air-Acetylene Flame Using High-Resolution Continuum Source Absorption Spectrometry, Part II: Chlorine // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 8. P. 959–964.
67. Harnly J.M. Instrumentation for simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355, № 5-6. P. 501–509.
68. Harnly J.M., Smith C.M.M., Wichems D.N., Ivaldi J.C., Lundberg P.L., Radziuk B. Use of a segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V. 12. P. 617–627.
69. Schuetz M., Murphy J., Fields R.E., Harnly J.M. Continuum source –atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge coupled device // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 12. P. 1895–1912.
70. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS – determination of selenium and arsenic in human urine // *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 137–141.
71. Heitmann U., Becker-Ross H. Atomabsorptions-Spektrometrie mit einem Kontinuumstrahler (CS-AAS) // *GIT Labor-Fachz.* 2001. V. 7. P. 728–731.
72. Welz B., Vale M.G.R., Silva M.M., Becker-Ross H., Huang M.D., Florek S., Heitmann U. Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. V. 57, № 6. P. 1043–1055.
73. Welz B., Lepria F.G., Araujo R.G.O., Ferreira S.L.C., Huang M.D., Okruss M., Becker-Ross H. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 647, № 2. P. 137–148.
74. Gilmutinov A.Kh., Harnly J.M. Multidimensional integration of absorbances: an approach to absolute analyte detection // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53, № 6-8. P. 1003–1014.
75. Harnly J.M., Gilmutinov A.Kh., Schuetz M., Murphy J. Evaluation of photometric errors in absorption measurements using spatially

resolved continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. At. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 1241–1252.

76. Ozcan M., Akman S., Schuetz M., Murphy J., Harnly J.M. The spatial distribution and photometric and analytical accuracy of Sn determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry in the presence of sulphates and palladium // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 515–523.
77. Болдова С.С., Путьмаков А.Н., Лабусов В.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О., Бейзель Н.Ф., Гуськова Е.А., О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра высокой дисперсии и источника непрерывного спектра // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2015. Т. 81, № 1. P. 148–153.
78. Вщенко П.В., Болдова С.С., Лабусов В.А., Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2015. Т. 81, № 1. P. 153–157.
79. Лабусов В.А., Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2015. Т. 81, № 1. P. 12–22.
80. Florek S., Becker-Ross H. High-resolution spectrometer for atomic spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 145–147.
81. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Weisse R. Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355, № 3-4. P. 300–303.
82. Salomon S., Giamarchi P., Le Bihan A., Becker-Ross H., Heitmann U. Improvements in the determination of nanomolar concentrations of aluminium in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 8. P. 1337–1350.
83. Heitmann U., Schütz M., Becker-Ross H., Florek S. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51, № 9-10. P. 1095–1105.
84. Heitmann U., Welz B., Borges D.L.G., Lepri F.G. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V. 62, № 11. P. 1222–1230.
85. Resano M., Flórez M.R., García-Ruiz E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2013. V. 88, № 1. P. 85–97.
86. Geisler S., Okruss M., Becker-Ross H., Huang M. D., Esser N., Florek S. Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-element determination by graphite furnace absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2015. V. 107, № 1. P. 11–16.
87. Сайт фирмы «Energetiq». [Электронный ресурс]: <http://www.energetiq.com> (дата обращения 20.09.2018).
88. Dittrich K., Vorberg B., Funk J., Beyer V. Determination of some nonmetals by using diatomic molecular absorbance in a hot graphite furnace // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1984. V. 39, № 2-3. P. 349–363.
89. Tittarelli P., Lancia R., Zerlia T. Simultaneous molecular and atomic spectrometry with electrothermal atomization and diode array detection // *Anal. Chem.* 1985. V. 57, № 9. P. 2002–2005.
90. Tittarelli P., Lavorato G. Determination of sulphur in fuel oils by absorption spectrometry of electrothermally generated carbon sulphide molecules // *Anal. Chim. Acta.* 1987. V. 201. P. 59–65.
91. Tittarelli P., Biffi C., Kmetov V. Vaporization of silicon and germanium as molecular-species in electrothermal atomizers // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 443–449.

92. Majidi V., Ratliff J., Owens M. Investigation of transient molecular absorption in a graphite-furnace by laser-induced plasmas // *Appl. Spectrosc.* 1991. V. 45, № 3. P. 473-476.
93. Ratliff J., Majidi V. Simultaneous measurement of the atomic and molecular absorption of aluminium, copper, and lead nitrate in an electrothermal atomizer // *Anal. Chem.* 1992. V. 64, № 22. P. 2743-2750.
94. Xu N., Majidi V. Wavelength-resolved and time-resolved investigation of laser-induced plasmas as a continuum source // *Appl. Spectrosc.* 1993 V. 47, № 8. P. 1134-1139.
95. Daminelli G., Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Tittarelli P. Characterization of the vapour-phase molecular and atomic absorption from sea water matrices in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53, № 6-8. P. 945-964.
96. Daminelli G., Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 1. Alkali halides // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 5. P. 669-682.
97. Daminelli G., Katskov D.A., Mofolo R.M., Kantor T. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 2: magnesium chloride // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 5. P. 683-697.
98. Katskov D.A., Daminelli G., Tittarelli P. Effect of magnesium nitrate vaporization on gas temperature in the graphite furnace // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 7. P.1045-1062.
99. Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Effect of beryllium nitrate vaporization on surface temperature in the pyrocoated graphite furnace // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 13. P. 1801-1811.
100. Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 3: alkaline earth fluorides // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 10. P. 1577-1590.
101. Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 4: alkaline earth chlorides // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 1. P. 57-67.
102. Mofolo R.M., Katskov D.A., Tittarelli P., Grotti M. Vaporization of indium nitrate in the graphite tube atomizer in the presence of chemical modifiers // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 4. P. 375-391.
103. Mofolo R.M., Canario C.M., Katskov D.A., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part 5: gallium, indium and thallium nitrates and chlorides // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. V. 57, № 3. P. 423-438.
104. Katskov D.A., Lemme M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part6: Sulfur // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59, № 1. P. 101-114.
105. Lemme M., Katskov D.A., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part7: Alkaline metal sulphates and sulphides // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59, № 1. P. 115-124.
106. Katskov D., Khanye G.E. Simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Verification of the concept // *S. Afr. J. Chem.* 2010. V. 63. P. 45-57.
107. Katskov D., Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2015. V. 105. P. 25-37.
108. Katskov D., Sadagov Yu. Design considerations regarding the atomizer for multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2011. V. 66, № 6. P. 451-460.
109. Katskov D. The considerations regarding application of low resolution continuum source atomic absorption spectrometry for simultaneous multi-element determination // *Trends in Applied Spectroscopy.* 2012. V. 9. P. 17-40.
110. Кацков Д., Одновременное определение элементов в атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2019. Т.85, № 1 (В печати).
111. Bernhardt J., Buchkamp T., Hermann G., Lasnitschka G. Transport efficiencies and analytical determinations with electrothermal vaporization employing electrostatic precipitation and electrothermal atomic spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 13. P. 1821-1829.
112. Bernhardt J., Buchkamp T., Hermann G., Lasnitschka G. Sample transport efficiency with electrothermal vaporization and electrostatic deposition technique in multi-element solid sample analysis of plant and cereal materials // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 5. P. 449-460.
113. Hermann G. Coherent forward scattering atomic spectrometry // *Anal. Chem.* 1992. V. 64, № 10. P. 571A-579A.
114. Frech W. Recent developments in atomizers for electrothermal atomic absorption spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355, № 5-6. P. 475-486.
115. Jackson K.W. (Editor) *Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry.* Wiley-VCH, 1999. 484 p.
116. Chakrabarti C.L., Chang S.B., Lawson S.R., Bertels P.C. Studies on the capacitive discharge technique in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1984. V. 39, № 9-11. P. 1195-1208.
117. Lundgren G., Lundmark L., Johansson G. Temperature controlled heating of the graphite tube atomizer in flameless atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1974. V. 46, № 8. P. 1028-1032.
118. Siemer D.D., Frech W. Improving the performance of the CRA atomizer by reducing the rate of diffusional atom loss and delaying analyte volatilization // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1984. V. 39, № 2-3. P. 261-269.
119. Güell O.A., Holcombe J.A. Analytical application of Monte Carlo techniques // *Anal. Chem.* 1990. V. 62, № 9. P. 529A-542A.
120. Güell O.A., Holcombe J.A., Rademeyer C. Effect on electrothermal atomization signals of contoured tube shapes and isothermality // *Anal. Chem.* 1993. V. 65, № 6. P. 748-751.
121. Rademeyer C.J., Human H.G.C., Faure P.K. The dynamic wall and gas temperature distribution in graphite furnace atomizer // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V. 41, № 5. P. 439-452.
122. Сайт фирмы «Photron» [Электронный ресурс]: <https://www.photronlamp.com> (Дата обращения 20.09.2018)
123. Сайт компании «AnalyticalWest Inc.» [Электронный ресурс]: <https://www.analyticalwest.com> (Дата обращения 20.09.2018)
124. Львов Б.В., Пелиева Л.А., Шарнопольский А.И. Снижение влияний основы при атомно-абсорбционном анализе растворов в трубчатых печах при испарении пробы с графитовой подложки // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1977. Т. 27, № 3. С. 395-399.
125. Slavin W., Manning D.C., Carnrick G.R. The L'vov platform for furnace atomic absorption analysis // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1980. V. 35, № 11-12. P. 701-714.
126. Koirtz Johann S.R., Gidding R.C., Taylor H.E. Heating rates in furnace atomic absorption using the L'vov platform // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1984. V. 39, № 2-3. P. 407-413.
127. Welz B., Sperling M., Shlemmer G. Spatially and temporally resolved gas phase temperature measurements in a Massmann-type graphite tube furnace using coherent anti-Stokes Raman scattering // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1988. V. 43, № 9-11. P. 1187-1207.
128. Sperling M., Welz B., Hertzberg J., Rieck C., Marowsky G. Temporal and spatial temperature distributions in transversely heated graphite tube atomizers and their analytical characteristics for atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51, № 9-10. P. 897-930.

129. Slavin W., Carnrick G.R., Manning D.C. Magnesium nitrate as a matrix modifier in the stabilized temperature platform furnace // *Anal. Chem.* 1982, V. 54, № 4. P. 621-624.
130. Schlemmer G., Radziuk B. *Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, A Laboratory Guide*. Berlin: Birkhäuser Verlag, 1999. 286 p.
131. Ortner H.M., Bulska E., Rohr U., Schlemmer G., Weibruch S., Welz B. Modifiers and coatings in the graphite furnace atomic absorption spectroscopy - mechanisms of action. (A tutorial review) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. V. 57, № 12. P. 1835-1853.
132. Tsalev D.L., Slaveykova V.I., Mandjukov P.B. Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta Rev.* 1990. V.13. P. 225-274.
133. Volynsky A.B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 2. P. 103-150.
134. Schlemmer G., Welz B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifiers for graphite furnace // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V. 41, № 11. P. 1157-1165.
135. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л. Атомизация в графитовой печи с балластом – метод повышения точности атомно-абсорбционного анализа // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1978. т.28, № 6. С. 968-974.
136. Кацков Д.А., Васильева Л.А., Гринштейн И.Л., Савельева Г.О. Атомно-абсорбционный анализ в графитовой печи с металлическим балластом – коллектором // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1987. Т. 46, № 4. С. 544-549.
137. Katskov D.A. Fast heated ballast furnace atomizer for atomic absorption spectrometry. Part I. Theoretical evaluation of atomization efficiency // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 220-226.
138. Katskov D.A., Sadagov Yu.M., Banda M. Fast heated ballast furnace atomizer for atomic absorption spectrometry. Part 2. Experimental assessment of performances // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 227-232.
139. Сайт фирмы «Кортек». [Электронный ресурс]: www.cortec.ru (Дата обращения 20.09.2018)
140. Siemer D. Four-Rod Carbon Rod Atomizer for Atomic Absorption Spectrometry // *Anal. Chem.* 1982. V. 54, № 9. P. 1659-1663.
141. Оборудование для АА анализа твердых проб «Analytik-Jena» [Электронный ресурс]: www.analytik-jena.de/en/analytical_instrumentation/products/atomic-absorption_spectrometry/direct-solid-aas.html (Дата обращения 20.09.2018).
142. Спектрометр SIMAA-6000, «PerkinElmer» [Электронный ресурс]: www.speciation.net/database/instruments/Bodenseewerk-PerkinElmer-GmbH/SIMAA-6000 (Дата обращения 20.09.2018).
143. Heitmann U., Becker-Ross H., Katskov D. Feasibility of filter atomization in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 3. P. 351-360.
144. Huang M.D., Becker-Ross H., Okruss M., Geisler S., Florek S. Graphite tubes with small internal diameters tailored for high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. V. 27. P. 982-988.
145. Ngobeni P., Katskov D. Transverse heated filter atomizer. Optimization of design and heating mode // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V.17. P. 1316-1322.
146. Ngobeni P., Katskov D. Transverse heated filter atomizer. The first approximation to the model of vapour transport // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V.17. P. 1602-1609.
147. Harnly J.M. Graphite furnace atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array and a continuum source // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V. 8. P. 317-324.
148. Smith C.M.M., Harnly J.M. Effect of elevated gas pressure on atomization in graphite furnace continuum source atomic absorption spectrometry with linear photodiode array detection // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 187-195.
149. Smith C.M.M., Harnly J.M. Characterization of a modified two-step furnace for atomic absorption spectrometry for selective volatilization of iron species in hemin // *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. V. 11. P. 1055-1061.
150. Kurfürst U. *Solid sample analysis: Direct and Slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP*. Berlin: Springer, 2013. 427 p.
151. Bendicho C., de Loos-Vollebregt M.T.C. Solid Sampling in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Commercial Atomizers. A Review // *J. Anal. At. Spectrom.* 1991 V. 6. P. 353-374.
152. Resano M., Vanhaecke F., De Loos-Vollebregt M.T.C. Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry—a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* 2008. V. 23. P. 1450-1475.
153. Dobrowolski R., Kurylo M., Otto M., Mroz A. Determination of gold in geological materials by carbon slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Talanta.* 2012. V. 99. P. 750-757.
154. Dobrowolski R., Mróz A., Dąbrowska M., Olszański P. Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for gold determination in geological samples after preconcentration onto carbon nanotubes // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2017. V. 132, № 1. P. 13-18.
155. Resano M., Flórez M. Direct determination of sulfur in solid samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using palladium nanoparticles as chemical modifier // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. V. 27. P. 401-412.
156. Кацков Д.А., Львов Б.В. Определение примесей в высоко чистых материалах атомно-абсорбционным методом с внутренним стандартом // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1969. Т.10, № 3. С. 382-386.
157. Radziuk B., Romanova N.P., Thomassen Y. Evaluation of internal standardisation in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Anal. Commun.* 1999. V. 36. P. 13-16.
158. Miller-Ihli N.J. Slurry sample preparation for simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1988. V. 3. P. 73-81.
159. Resano M., Briceño J., Belarra M.A. Direct determination of phosphorus in biological samples using a solid sampling-high resolution-continuum source electrothermal spectrometer: comparison of atomic and molecular absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. V. 24. P. 1343-1354.
160. Кацков Д.А., Кругликова Л.П., Львов Б.В., Ползик Л.К. Применение графитовой печи с кольцевой полостью для атомно-абсорбционного анализа особо чистых веществ // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1974. Т. 20, № 4. С. 739-741.
161. Jim G., Katskov D., Tittarelli P. Sulfur determination in coal using molecular absorption in graphite filter vaporizer // *Talanta.* 2011. V. 83, № 5. P. 1687-1694.
162. Schmidt K.P., and Falk H. Direct determination of Ag, Cu and Ni in solid materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a specially designed graphite tube // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1987. V. 42, № 3. P. 431-443.
163. Katskov D.A. Graphite filter atomizer in atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V. 62, № 9. P. 897-917.
164. Jim G., Katskov D. Simultaneous determination of metals in coal with low resolution continuum source atomic absorption spectrometer and filter furnace atomizer // *S. Afr. J. Chem.* 2011. V. 64. P. 79-87.
165. Dessuy M.B., Vale M.G.R., Souza A.S., Ferreira S.L.C., Welz B., Katskov D.A. Method development for the determination of lead in wine using electrothermal atomic absorption spectrometry. Comparing platform and filter furnace atomizers and different chemical modifiers // *Talanta.* 2008. V. 74, № 5. P. 1321-1329.

166. Becker E., Rampazzo R.T., Dessuy M.B., Vale M.G.R., da Silva M.M., Welz B., Katskov D.A. Direct determination of arsenic in petroleum derivatives by graphite furnace atomic absorption spectrometry: A comparison between filter and platform atomizers // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2011. V. 66, № 5. P. 345–351.
167. Damin I.C.F., Dessuy M.B., Castilhos T.S., Da Silva M.M., Vale M.R., Welz B., Katskov D.A. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. V. 64, № 6. P. 530–536.
168. Saint-Pierre T., Maranhão T de A., Frescura V.I., Curtus A.J. Determination of Cd and Pb in Fuel ethanol by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry // *Quim. Nova.* 2008. V. 31, № 7. P. 1626–1630.
169. Canário C.M., Katskov D.A. Direct determination of Cd and Pb in edible oils by atomic absorption spectrometry with transverse heated filter atomizer // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 1386–1388.
170. Tittarelli P., Priola M., Ricchiuto S., Katskov D.A., Ngobeni P. Fuel analysis by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry // *Journal of ASTM International.* 2005. V. 2, № 7. P.1-12.
171. Canário C., Ngobeni P., Katskov D.A., Thomassen Y. Transverse heated filter atomizer: atomic absorption spectrometric determination of Pb and Cd in whole blood // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V.19. P.1468-1473.
172. Ngobeni P., Canário C., Katskov D.A., Thomassen Y. Transverse heated filter atomizer: atomic absorption determination of Pb and Cd in urine // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V.18. P. 762-768.
173. Mbileni C.N., Ngobeni P., Katskov D.A., Panichev N.A. Determination of lead and cadmium in organic solutions by electrothermal atomic absorption spectrometry with a transverse heated filter atomizer // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V.17. P. 236–241.
174. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Katkovnik V.A., Tittarelli P. Adaptation of the filter furnace atomizer for atomic absorption determination of less volatile metals // *Spectrochim. Acta.* 1997. V. 52, № 9-10. P. 1377-1394.
175. Katskov D.A., Shtepan A.M., McCrindle R.I., Marais P.J.J.G. Application of two-step atomizer and related technique for investigating the processes of sample evaporation and atomization in electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 321-331.
176. Siemer D.D., Lewis L.C. Characterisation of two modified carbon rod atomizers for atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1983. V. 55, №1. P. 99-104.
177. Кацков Д.А., Копейкин В.А., Гринштейн И.Л., Бурцева И.Г. Прибор для термохимических атомно-абсорбционных исследований // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1983. Т. 38, № 4. С. 682-688.
178. Grinshtein I.L., Vilpan Y.A., Vasilieva L.A. Reduction of matrix interference during the atomic absorption determination of lead and cadmium in strongly interfering matrix samples using two-step atomizer with an argon purged vaporizer // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 5. P. 745-752.
179. Frech W., Hadgu N., Henriksson D., Radzuik B., Rödel G., Tamm R. Characterization of a pressurable two-step atomizer for atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 5. P. 461-472.
180. Frech W., Jonsson S. A new furnace design for constant temperature electrothermal atomic absorption spectroscopy // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1982. V. 37, № 12. P. 1021-1028.
181. Katskov D.A., Shtepan A.M., Grinshtein I.L., Pupyshv A.A. Atomization of aluminium oxide in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. V. 47, № 8. P. 1023-1041.
182. Grinshtein I.L., Vilpan Yu.A., Saraev A.V., Vasilieva L.A. Direct atomic absorption determination of cadmium and lead in strongly interfering matrices by double vaporization with a two-step electrothermal atomizer // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 3. P. 261 -274.
183. Rettberg T.M., Holcombe J.A. Direct analysis of solids by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a second surface atomizer // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, №7. P. 1462–1467.
184. Захаров Ю.А., Гильмутдинов А.Х. Отделение серебра от хлоридной и сульфатной матрицы путем фракционированной конденсации в двухступенчатом атомизаторе // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 2004. Т. 71, № 2. С. 253-258.
185. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Гильмутдинов А.Х. Электротермическая атомизация веществ с фракционированной конденсацией определяемых элементов на зонде // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 2005. Т. 72, № 1. С. 124-128.
186. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Гильмутдинов А.Х. Концентрирование определяемого элемента на зонде в электротермическом атомизаторе // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 2005. Т. 72, № 2. С. 256-259.
187. Захаров Ю.А., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р., Чистяков И.В. Преобразование пробы при двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи для атомно-абсорбционной спектроскопии // *Аналитика и контроль.* 2015. Т. 19. С. 32-39.
188. Torsi G., Palmisano F. Particle collection mechanism and efficiency in electrostatic accumulation furnace for electrothermal atomic spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V. 41, № 3. P. 257–264.
189. Buchkamp T., Hermann G. Solid sampling by electrothermal vaporization in combination with electrostatic particle deposition for electrothermal atomization multi-element analysis // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 5. P. 657–668.
190. L'vov B.V., Nikolaev V.G., Norman E.A., Polzik L.K., Mojica M. Theoretical calculation of the characteristic mass in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V.41, № 10. P. 1043–1053.
191. L'vov B.V. Recent advances in absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1990. V. 45, № 7. P. 633–655.
192. L'vov B.V. Interpretation of atomization mechanisms in electrothermal atomic absorption spectrometry by analysis of the absolute rates of the processes (Review) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1997. V. 52, № 1. P. 1-23.
193. L'vov B.V. Alan Walsh and absolute analysis project // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 14. P. 2063-2065.
194. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л., Кругликова Л.П. Испарение In, Ga, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Se и Te с поверхности графита в атомно-абсорбционном анализе // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1980. Т. 33, № 5. С. 804-812.
195. Львов Б.В., Николаев В.Г. Расчет коэффициентов диффузии паров металлов для атомно-абсорбционной спектроскопии // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1987. Т.46, № 1. С. 7-12.
196. Sadagoff Y. M. Measurement of the diffusion coefficients of metal vapors in graphite furnaces // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 7. P. 907 -915.
197. Falk H.A. A theoretical analysis of the diffusion process in flameless atomizers // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1978. V. 33, № 9. P. 695-700.
198. Woodriff R., Marincovic M., Howald R.A., Eliezer I. Sample loss mechanism in a constant temperature graphite furnace // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, №13. P. 2008-2012.
199. Fuller C.W. A kinetic theory of atomization for non-flame atomic absorption spectrometry with a graphite furnace. The kinetics and mechanism of atomization for copper // *Analyst.* 1974. V. 99. P. 739-744.
200. Histen T.E., Gu'ell O.A., Chavez I.A., Holcombe J.A. Monte Carlo simulation of electrothermal atomization on a desktop personal

- computer // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1996. V. 51, № 9-10. P. 1279-1289.
201. Van den Broek W.M.G.T., de Galan L. Supply and removal of sample vapour in graphite thermal atomizers // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 14. P. 2176-2186.
202. Paveri-Fontana S.L., Tessari G., Torsi G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. A theoretical calculation // *Anal. Chem.* 1974. V. 46, № 8. P. 1032-1038.
203. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. Recovery of the source parameters from the response function // *Anal. Chem.* 1975. V. 47, № 6. P. 839-842.
204. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. Experimental // *Anal. Chem.* 1975. V. 47, № 6. P. 842-849.
205. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. Lead release // *Anal. Chem.* 1976. V. 48, № 9. P. 1318-1324.
206. Holcombe J.A., Rayson G.D., Akerlind N. Time and spatial absorbance profiles within a graphite furnace atomizer // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1982. V. 37, № 4. P. 319-330.
207. Holcombe J.A. Vapour expulsion and loss from a graphite furnace atomizer // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1983, V. 38, № 4. P. 609-615.
208. Гильмутдинов А.Х., Фишман И.С. Формирование поглощающего слоя атомов в атомно-абсорбционной спектроскопии. Большие атомизаторы // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1983. Т. 38, № 2. С. 208-215.
209. Гильмутдинов А.Х., Фишман И.С. Формирование поглощающего слоя атомов в атомно-абсорбционной спектроскопии. Малые атомизаторы // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1982. Т. 37, № 4. С. 541-548.
210. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. Mechanism of atom loss in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 8. P. 1100-1106.
211. Baxter D.C., Frech W. Temperature gradients as a limiting factor for absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1987. V. 42, № 8. P. 1005-1010.
212. Smets B. Atom formation and dissipation in electrothermal atomization // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1980. V. 35, № 1. P. 33-42.
213. Slavin W., Manning D.G., Carnrick G. Effect of graphite furnace substrate materials on analysis by furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1981. V. 53, № 9. P. 1504-1509.
214. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. Evaluation of pyrolytic-graphite-coated tubes for graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 1. P. 90-97.
215. Ortner H.M., Schlemmer G., Welz B., Wegscheider W. Scanning electron microscopy studies on surfaces from electrothermal atomic absorption spectrometry—I: Polycrystalline electrographite tubes with and without pyrographite coating // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1985. V. 40, № 7. P. 959-977.
216. Hadgu N., Frech W. Performance of side-heated graphite atomizers in atomic absorption spectrometry using tubes with end caps // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1994. V. 49, № 5. P. 445-457.
217. Hadgu N., Ohlsson K.E.A., Frech W. Diffusion vapour transfer modelling for end-capped atomizers. Part 1. Atomizer with closed injection port // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1995. V. 50, no. 9. P. 1077-1093.
218. Hadgu N., Ohlsson K.E.A., Frech W. Diffusion vapour transfer modelling for end-capped atomizers. Part 2. Atomizer with open injection port // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1996. V. 51, № 9-10. P. 1081-1093.
219. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Bertels P.C. Atomization under pressure in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1977. V. 32, № 5-6. P. 257-277.
220. Львов Б.В., Кацков Д.А., Кругликова Л.П. Атомно-абсорбционное определение средней температуры неоднородных поглощающих слоев // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1971. Т. 14, № 5. С. 784-792.
221. Львов B.V. Application of atomic-absorption spectrometry in physical investigations // *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 1972. V. 12. P. 651-681.
222. Browner R.F., Winefordner J.D. Measurement of flame temperatures by a two-line atomic absorption method // *Anal. Chem.* 1972. V. 44, № 2. P. 247-252.
223. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. The temperature of atomic vapour in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1977. V.32, № 5-6. P. 231-255.
224. Chakrabarti C.L., Wu S., Karwowska R., Rogers J.T., Haley L., Bertels P.C., Dick R. Temperature of platform, furnace wall and vapour in a pulse-heated electrothermal graphite furnace in atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1984. V. 39, № 2-3. P. 415-448.
225. Bratzel M.P., Chakrabarti C.L. Determination of the temperature of the atomic vapor produced by a mini-massmann carbon rod atomizer and by a west-type carbon filament atomizer using atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1973. V. 63, № 1. P. 1-10.
226. Adams M.J., Kirkbright G.F. The application of optical pyrometric and two-line atomic absorption techniques to the determination of temperatures in a graphite furnace atomizer // *Anal. Chim. Acta*. 1976. V. 84, № 1. P. 79-88.
227. Katskov D., Darangwa N. Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 1. The model and calculation algorithm // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25. P. 1079-1090.
228. Katskov D., Darangwa N., Heitmann U. Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 2. Verification of the methodology and investigation of atomization of Ag and Cu // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25. P. 1091-1101.
229. Darangwa N., Katskov D.A., Heitmann U. Making ET AAS determination less dependent on vaporization kinetics of the analytes // *S. Afr. J. Chem.* 2013. V. 66. P. 207-215.
230. Frech W., Persson J.A., Cedergren A. Chemical reactions in atom reservoirs used in atomic absorption spectroscopy, *Prog. Anal. At. Spectrosc.* 1980. V. 3. P. 279-297
231. Кацков Д.А. Современные представления о механизме термической атомизации в атомно-абсорбционном анализе // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1983. Т. 38, № 2. С. 181-208.
232. Sturgeon R. Graphite furnace atomic absorption spectrometry: Fact and fiction // *Fresenius J Anal. Chem.* 1986. V. 324, № 8. P. 807-818.
233. Maessen F.J.M.J., Posma F.D. Fundamental aspects of flameless atomic absorption using the mini-Massmann carbon rod atomizer // *Anal. Chem.* 1974. V. 46, № 11. P. 1439-1444.
234. Talmi Y., Morrison G.H. Induction furnace method in atomic spectrometry // *Anal. Chem.* 1972. V. 44, № 8. P. 1455-1466.
235. Campbell W.C., Ottaway J.M. Atom-formation processes in carbon furnace atomizers used in atomic-absorption spectrometry // *Talanta*. 1974. V. 21, № 8. P. 837-844.
236. Byrne J.P. A mechanism for non-flame atomization in atomic absorption spectroscopy // *Austr. J. Chem.* 1979. V. 32, № 2. P. 249-255.
237. Johnson D.J., Charp B.L., West T.S., Dagnall R.M. Some observations on the vaporisation on samples with carbon filament atomizer // *Anal. Chem.* 1975. V. 47, № 8. P. 1234-1240.
238. Agget J., Sprott A.J. Non-flame atomization in atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1974. V. 72, № 1. P. 49-56.
239. Wendl W., Müller-Vogt G. Chemical reactions in the graphite tube for some carbide and oxide forming elements // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1984. V. 39. № 2-3. P. 237-242.

240. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Langford C.H. Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1976. V. 48, № 12. P. 1792-1807.
241. Panichev N.A., Ma Q., Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Pavski V. Condensation of analyte vapor species in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 5. P. 719-731.
242. Hughes D.M., Chakrabarti C.L., Lamoureux M.M., Hutton J.C., Goltz D.M., Sturgeon R.E., Grégoire D.C., Gilmutdinov A.Kh. Digital imaging of formation and dissipation processes for atoms and molecules and condensed-phase species in graphite furnace atomic absorption spectrometry: a review // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51, № 9-10. P. 973-997.
243. Lamoureux M. M., Chakrabarti C.L., Hutton J.C., Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Grégoire D.C. Mechanism of aluminium spike formation and dissipation in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V. 50, № 14. P. 1847-1867.
244. Hughes D.M., Chakrabarti C.L., Goltz D.M., Sturgeon R.E., Grégoire D.C. Investigation of Vapor Condensation in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry by the Shadow Spectral Digital Imaging Technique // *Appl. Spectrosc.* 1996. V.50, № 6. P. 715-731.
245. Chakrabarti C.L., Gilmutdinov A.Kh., Hutton J.C. Digital imaging of atomization processes in electrothermal atomizers for atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1993. V. 65, № 6. P. 716-723.
246. Baird R.B., Gabrielian S.M. A tantalum foil lined graphite tube for the analysis of arsenic and selenium by atomic absorption spectrometry // *Appl. Spectrosc.* 1974. V. 28, № 3. P. 273-274.
247. Wall S.D. Sensitivity enhancement in flameless atomization systems by use of rigid tungsten collar // *Talanta.* 1977. V. 24, № 12. P. 755-757.
248. Runnels J.H., Merrifield R., Fisher H.B. Analysis of petroleum for trace metals. A method for improving detection limits for some elements with graphite furnace atomizer // *Anal. Chem.* 1975. V. 47, № 8. P. 1258-1263.
249. Fonseca R.W., Güell O.A., Holcombe J.A. Electrothermal atomization of copper from graphite and tantalum surfaces // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1990. V. 45, № 11. P. 1257-1264.
250. Xiu-Ping Y., Zhe-Ming N., Xiao-Tao Y., Guo-Qiang H. Kinetics of indium atomization from different atomizer surfaces in electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) // *Talanta.* 1993. V. 40, № 12. P. 1839-1846.
251. Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 1. Application of high-temperature equilibrium calculations to a multicomponent system with special reference to the interferences from chlorine in the flameless atomic absorption method for lead in steel // *Anal. Chim. Acta.* 1976. V. 82, № 1. P. 83-92.
252. Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 2. An experimental study of the role of hydrogen in eliminating the interference from chlorine in the determination of lead in steel // *Anal. Chim. Acta.* 1976. V. 82, № 1. P. 93-102.
253. Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 3. A study of factors influencing the determination of lead in strong sodium chloride solutions // *Anal. Chim. Acta.* 1977. V. 88, № 1. P. 57-67.
254. Persson J.E., Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures, Part 4. A theoretical study of factors influencing the determination of aluminium // *Anal. Chim. Acta.* 1977. V. 92, № 1. P. 85-93.
255. Persson J.E., Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures, Part 5. An experimental study of factors influencing the determination of aluminium // *Anal. Chim. Acta.* 1977. V. 92, № 1. P. 95-104.
256. Johansson K., Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 6. A study of some factors influencing the determination of lead in sulphate matrices // *Anal. Chim. Acta.* 1977. V. 94, № 2. P. 245-265.
257. Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 7. A theoretical and experimental study of factors influencing the determination of silicon // *Anal. Chim. Acta.* 1980. V. 113, № 2. P. 227-235.
258. Persson J.E., Frech W. Investigation of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 8. A theoretical and experimental study of factors influencing the determination of phosphorus // *Anal. Chim. Acta.* 1980. V.119, № 1. P. 75-85.
259. Cedergren A., Frech W., Lundberg E., Persson J.A. Investigation of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 9. An atomization system with controlled atmosphere and temperature for the determination of volatile elements in complex matrices // *Anal. Chim. Acta.* 1981. V. 128, № 1. P. 1-8.
260. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 781 с.
261. Histén T.E., Holcombe J.A. Simple approach for the determination of the order of release in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53, № 6-8. P. 911-921.
262. Rayson G.D., Holcombe J.A. Tin atom formation in a graphite furnace atomizer // *Anal. Chim. Acta.* 1982. V.136. P. 249-260.
263. Rojas D., Olivares W. A method for the determination of kinetic order and energy of the atom formation process in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, (ETA-AAS) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. V. 47, № 3. P. 387-397.
264. Xiu-Ping Y., Zhe-Ming N., Xiao-Tao Y., Guo-Qiang H. An approach to the determination of the kinetic parameters for atom formation in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1993. V. 48, № 4. P. 605-624.
265. Fonseca R.W., McNally J., Holcombe J.A. Mechanisms of vaporization for silver and gold using electrothermal atomization // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1993. V. 48, № 1. P. 79-89.
266. Sturgeon R.E., Siu K.W.M., Gardner G.J., Berman S.S. Carbon-oxygen reactions in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, № 1. P. 42-50.
267. Majidi V., Xu N., Smith R.G. Electrothermal vaporization, part 1: gas phase chemistry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 1. P. 3-35.
268. Majidi V., Smith R.G., Xu N., McMahon M.W., Bossio R. Electrothermal vaporization, part 2: surface chemistry (Review) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000, V. 55, № 12. P. 1787-1822.
269. Кацков Д.А., Львов Б.В., Ползик Л.К., Семенов Ю.В. Исследование процесса формирования поглощающего слоя в графитовых печах для атомно-абсорбционного анализа // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1977. Т. 26, № 4. С. 606-612.
270. Кацков Д.А. Анализ химических процессов на поверхности термических атомизаторов для атомно-абсорбционного анализа // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1979. Т. 30, № 4. С. 612-621.
271. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л. Исследование испарения бериллия, кальция, стронция, бария и алюминия с графитовой поверхности методом атомно-абсорбционной спектроскопии // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1980. Т. 33, № 6. С. 1286-1291.
272. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л. Исследование испарения щелочных металлов с поверхности графита методом атомно-абсорбционной спектроскопии // *Журн. Прикл. Спектроскопии* 1981. Т. 34, № 5. С. 773-780.
273. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л. Исследование испарения железа, кобальта, никеля, хрома и марганца в электротермических атомизаторах для атомно-абсорбционного анализа // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1982. Т. 36, № 3. С. 369-393.

274. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В., Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наукова думка, 1973. 271 с.

275. Aronson S., Salzano P.Y., Bellafiore D. Thermodynamic properties of the potassium-graphite lamellar compounds from solid state emf measurement // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49, № 1. P. 434-439.

276. Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Углерод и его взаимодействие с металлами, М., Металлургия, 1978. 208 с.

277. Hirth J.P., Pound G.M. Condensation and Evaporation. Oxford: Pergamon Press, 1963. 190 P.

278. Кацков Д.А., Копейкин В.А. Разработка теории атомизации оксидов в электротермическом атомно-абсорбционном анализе // *Журн. Прикл. Спектроскопии* 1988. Т. 48, № 1. С. 26-33.

279. Кацков Д.А., Копейкин В.А. Роль кислорода при электротермической атомизации оксидов в атомно-абсорбционном анализе // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1988. Т. 48, № 2. С. 187-195.

280. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., McCrindle R.I. An alternative to the popular atomization concept for electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51, № 9-10. P. 1291-1295.

281. Katskov D., Darangwa N., Grotti M. Chemically assisted release of transition metals in graphite atomizers for atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 5. P. 554-564.

282. Bulska E., Piaścik M., Katskov D., Darangwa N., Grotti M. Investigation of aging processes of graphite tubes modified with iridium and rhodium used for atomic spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V. 62, № 11. P. 1195-1202.

283. Кикоин И. К. (Ред), Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.

284. Физико-химические свойства окислов / Г. В. Самсонов [и др.] // М.: Металлургия, 1978. 472с

285. Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu. A., Ivanov V. P., Voloshin A.V. Shadow spectral filming: a method of investigating electrothermal atomization. Part 1. Dynamics of formation and structure of the absorption layer of thallium, indium and aluminium atoms // *J. Anal. At. Spectrom.* 1991. V. 6. P. 505-519.

286. Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Ivanov V. P., Voloshin A.V., Dittrich K. Shadow spectral filming: a method of investigating electrothermal atomization. Part 2. Dynamics of formation and structure of the absorption layer of aluminium, indium and gallium molecules // *J. Anal. At. Spectrom.* 1992. V. 7. P. 675-683.

287. Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Voloshin A.V. Shadow spectral filming: a method of investigating electrothermal atomization. Part 3. Dynamics of longitudinal propagation of an analyte within graphite furnaces // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V. 8. P. 387-395.

288. Volynsky A.B. Catalytic processes in graphite furnaces for electrothermal atomic absorption spectrometry (Review) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51, № 13. P. 1573-1589.

289. Volynsky A.B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry (Review). I. General approach // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53, № 4. P. 509-535.

290. Volynsky A.B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry (Review). II. Practical aspects // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53, № 12. P. 1607-1645.

291. Katskov D., Mofolo R., Tittarelli P. Energy transfer caused by reactions in graphite tube atomizer // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 9. P. 1625-1644.

292. Katskov D., Darangwa N., Grotti M., Chemically assisted release of transition metals in graphite vaporizers for atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 5. P. 554-564

293. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962. 892 с.

294. Jackson J.G., Fonseca R.W., Holcombe J. A. Migration of Ag, Cd and Cu into highly oriented pyrolytic graphite and pyrolytic coated graphite // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V. 50, № 14. P. 1837-1846.

295. Katskov D.A., Shwarzer R., Marais P.J.J., McCrindle R.I. Diffusion of molecular vapors through heated graphite // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V. 50, № 8. P. 763-780.

296. Heitmann U., Becker-Ross H., Florek S., Huang M.D., Okruss M. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 1314-1320.

297. Colares L., Pereira E.R., Merib J., Silva J.C., Silva J.M., Welz B., Carasek E., Borges D.L.G. Application of disposable starch-based platforms for sample introduction and determination of refractory elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* 2015. V. 30. P. 381-388.

298. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. Identification of molecular spectra.: Chapman & Hall, 3d Ed. 1965. 369 P.

299. ASTM Standard D 6732-02, "Standard Test Method for Determination of Copper in Jet Fuels by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry" // ASTM International, W. Conshohocken, PA, USA, 2005.

300. ASTM Standard D 4239-05 Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods // ASTM International, W. Conshohocken, PA, USA, 2005.

301. Slavin W., Carnrick G.R. The possibility of standardless furnace atomic absorption spectroscopy // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1984. V. 39, № 2-3. P. 271-282.

302. L'vov B.V. A continuum source vs. linear source on the way toward absolute graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 11. P. 1637-1646.

References

- Walsh A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochim. Acta*, 1955, vol. 7, pp. 108-117. doi: 10.1016/0371-1951(55)80013-6
- Welz B., Sperling M. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd edn., Weinheim, Wiley-VCH, 1999, 941 p. doi: 10.1002/9783527611690
- L'vov B.V. The analytical use of atomic absorption spectra. *Spectrochim. Acta*, 1961, vol. 17, no. 7, pp.761-770. doi: 10.1016/0371-1951(61)80141-0
- Massmann H. Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphitküvette. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1967, vol. 23, no 4, pp. 215-226. doi: 10.1016/0584-8547(68)80001-1
- Hiftje G. Atomic absorption spectrometry – has it gone or where is it going? *J. Anal. At. Spectrom.* 1989, vol. 4, pp. 117-122. doi: 10.1039/JA9890400117
- Kirchhoff G. Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht. *Annalen der Physik und Chemie*, 1860, vol. 109, no. 1, pp. 275-301.
- Bunsen R.W., Kirchhoff G.R. Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungenspectrum Observations. *Annalen der Physik und Chemie*, 1860, vol. 110, no. 5, pp. 161-189.
- Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-Resolution Continuum Source AAS, Weinheim, Wiley-VCH, 2005, 296 p.
- Welz B., Vale M.G.R., Pereira E.R., Castilho I.N.B., Dessuy M.B. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects – A Critical Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2014, vol. 25, no. 5, pp. 799-821. doi: 10.5935/0103-5053.20140053

10. Harnly J.M. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, vol. 14, pp. 137–146. doi: 10.1039/A807586G
11. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Huang M.D., Okruss M., Radziuk B. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2006, vol. 61, no. 9, pp. 1015–1030. doi: 10.1016/j.sab.2006.09.016
12. Atomic spectra database. Version 5. Available at: <http://physics.nist.gov/plm/atomic-spectra-database> (accessed 20.09.2018)
13. Mitchell A., Zemansky M. Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge, Cambridge University Press, 1931, 335 p.
14. L'vov B.V. Atomic Absorption Spectrochemical Analysis, London, Adam Hilger, 1970, 324 p.
15. Grinshtein I.L., Katskov D.A., Khodorkovski M.A. Investigation of intensities and contours of the emission lines of hollow-cathode lamps of the LSP-1 type under various discharge conditions. *J. Applied Spectroscopy*, 1986, vol. 44, no. 4, pp. 327–332. doi: 10.1007/BF00661041
16. Grinshtein I.L., Katskov D.A., Khodorkovski M.A. Shifts in the absorption lines of Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Ga, In, Mg and Sr in argon, nitrogen and helium in the conditions of atomic absorption measurements. *J. Applied Spectroscopy*, 1986, vol. 44, no. 5, pp. 439–444. doi: 10.1007/BF00667063
17. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2012, vol. 71–72, pp.14–23. doi: 10.1016/sab.2012.03.007
18. Winefordner J.D., Fitzgerald J.J., Omenetto N. Review of multielement atomic spectroscopic methods, *Appl. Spectrosc.*, 1975, vol. 29, no. 5, pp. 369–383. doi: 10.1366/000370275774455770
19. McGee W.W., Winefordner J.D. Use of a continuum source of excitation, an argon–hydrogen–flame, and an extended flame cell for atomic absorption flame spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, 1967, vol. 37, pp. 429–435. doi: 10.1016/S0003-2670(01)80703-0
20. De Galan L., McGee W.W., Winefordner J.D. Comparison of line and continuous sources in atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1967, vol. 37, pp. 436–444. doi: 10.1016/S0003-2670(01)80704-2
21. Winefordner J.D. The effect of spectrometer slit width on intensity of atomic emission lines in emission flame photometry and the effect of source line width on absorbance of atomic absorption lines in absorption flame photometry. *Appl. Spectrosc.*, 1963 vol. 17, no. 5, pp. 109–111. doi: 10.1366/000370263789621015
22. Koirtyohann S.R., Pickett E.E. Background corrections in long path atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1965, vol. 37, no. 4, pp. 601–603. doi: 10.1021/ac60223a048
23. Koirtyohann S.R., Pickett E.E. Spectral interferences in atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1966, vol. 38, no. 4, pp. 585–587. doi: 10.1021/ac60236a015
24. L'vov B.V., Kabanova M.A., Katskov D.A., Lebedev G.G., Sokolov M.A. Allowance for nonselective spectral noise in atomic absorption measurements using a graphite cell. *J. Applied Spectroscopy*, 1968, vol. 8, no. 8, pp.124–127. doi: 10.1007/BF00604665
25. Hendriks-Jongerius C., DeGalan L. Practical approach to background correction and temperature programming in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1976, vol. 87, pp. 259–271. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82255-8
26. Slavin W., Carnrick G.R., Koirtyohann S. R. Background Correction in Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1988, vol. 19, pp. 95–134. doi: 10.1080/10408348808542809
27. Furuta N., Haraguchi H., Fuwa K. Multielement analysis by continuum source atomic absorption spectrometry with the aid of analog data treatment. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 8, pp. 1263–1265. doi: 10.1021/ac50016a051
28. Haraguchi H., Furuta N., Yoshimura E., Fuwa K. Analog data treatment of spectra in flame absorption and emission spectrometry. *Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, no. 14, pp. 2066–2069. doi: 10.1021/ac50008a007
29. Fassel V.A., Mossotti V.G., Grossmann W.E.L., Knisely R.N. Evaluation of spectral continua as primary sources in atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 1966, vol. 22, no. 2, pp. 347–357. doi: 10.1016/0371-1951(66)80244-8
30. Svoboda V. Use of light frequency modulation of continuum source in atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1968, vol.40, no. 8, pp.1384–1385. doi: 10.1021/ac60264a046
31. Nitis G.J., Svoboda V., Winefordner J.D. An oscillating interferometer for wavelength modulation in atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1972, vol. 27, no. 8, pp. 345–363. doi: 10.1016/0584-8547(72)80034-X
32. Veillon C., Merchant P. Jr. High resolution atomic absorption spectrometry with a scanning Fabry–Perot interferometer. *Appl. Spectrosc.* 1973, vol. 27, no. 5, pp. 361–365. doi: 10.1366/00037027377433317
33. O'Haver T.C., Harnly J.M., Zander A.T. Comparison of radiant power of the Eimac xenon arc lamp and hollow cathode lamp sources. *Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, no. 8, pp.1218–1221. doi: 10.1021/ac50030a052
34. Cochran R.L., Hieftje G.M. Spectral and noise characteristics of a 300- Watt Eimac arc lamp. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 13, pp. 2040–2043. doi: 10.1021/ac50021a037
35. Snellemann W. An a.c. scanning method with increased sensitivity in atomic absorption analysis using a continuum primary source. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1968, vol. 23, no. 6, pp. 403–411. doi: 10.1016/0584-8547(68)80018-7
36. Harnly J.M., O'Haver T.C. Background correction for the analysis of high-solids samples by graphite furnace atomic absorption. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 14, pp. 2187–2193. doi: 10.1021/ac50022a020
37. Harnly J.M., O'Haver T.C., Golden B., Wolf W.R. Background-corrected simultaneous multielement atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1979, vol.51, no. 12, pp. 2007–2014. doi: 10.1021/ac50048a027
38. Harnly J.M. Multielement atomic absorption with a continuum source. *Anal. Chem.*, 1986, vol. 58, no. 8, pp. 933A–943A. doi: 10.1021/ac00121a778
39. Harnly J.M., O'Haver T.C. Extension of analytical calibration curves in atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1981, vol. 53, no. 8, pp. 1291–1298. doi: 10.1021/ac00231a036
40. O'Haver T.C. Continuum-source atomic-absorption spectrometry: past, present and future prospects. *Analyst*, 1984, vol. 109, pp. 211–217. doi: 10.1039/AN9840900211
41. O'Haver T.C., Messmann J.D. Continuum source atomic absorption spectrometry. *Prog. Anal. Spectrosc.*, 1986, vol. 9, pp. 483–503.
42. Miller-Ihli N.J. Simultaneous multielement atomic-absorption analysis of biological materials. *Talanta*, 1990, vol. 37, no. 1, pp. 119–125. doi: 10.1016/0039-9140(90)80052-H
43. Slavnyi V.A., Subochev A.I., Mogilevski A.N. Some special methods of recording spectral lines. *J. Applied Spectroscopy*, 1976, vol. 25, no. 6, pp. 1501–1503. doi: 10.1007/BF00615661
44. Slavnyi V.A., Astafev P.N., Mogilevski A.N., Subochev A.I., Fabelinski Yu.I. Apparatus for atomic-absorption analysis using a source of light with a continuum spectrum. *J. Applied Spectroscopy*, 1977, vol. 26, no. 4, pp. 420–423. doi: 10.1007/BF00606934
45. Abramson I.S., Astafev P.N., Mogilevski A.N., Slavnyi V.A., Subochev A.I. [Multi-channel setup for analysis of substances using atomic spectra]. *Optiko-mekhanicheskaya promyshlennost' [Journal of Optical Technology]*, 1979, vol. 8, pp.18–21 (in Russian)
46. Masters R., Hsieh C., Pardue H.L. Echelle-spectrometer/imagedissector system for elemental quantitation by continuous-source

- atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1987, vol. 199, pp. 253–257. doi: 10.1016/S0003-2670(00)82826-3
47. Masters R., Hsieh C., Pardue H.L. Multielement continuum-source atomic-absorption spectrometry with an echelle-spectrometer/imagedissector system. *Talanta*, 1989, vol. 36, no. 1-2, pp. 133–139. doi: 10.1016/0039-9140(89)80088-8
48. Jones B.T., Smith B.W., Winefordner J.D. Continuum source atomic absorption spectrometry in a graphite furnace with photodiode array detection. *Anal. Chem.*, 1989, vol. 61, no. 15, pp. 1670–1674. doi: 10.1021/ac00190a017
49. Fernando R., Jones B.T. Continuum-source graphite-furnace atomic absorption spectrometry with photodiode array detection. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1994, vol. 49, no. 6, pp. 615–626. doi: 10.1016/0584-8547(94)80054-5
50. Moulton G.P., O'Haver T.C., Harnly J.M. Continuum source atomic absorption spectrometry with a pulsed source and a photodiode array detector. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, vol. 4, pp. 673–674. doi: 10.1039/JA9890400673
51. Smith C.M.M., Harnly J.M., Moulton J.M., O'Haver T.C. High current pulsing of a xenon arc lamp for electrothermal atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, vol. 9, pp. 419–425. doi: 10.1039/JA9940900419
52. Harnly J.M. The effect of spectral bandpass on signal-to-noise ratios for continuum source atomic absorption spectrometry with a linear photodiode array detector. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1993, vol. 48, no. 6-7, pp. 909–924. doi: 10.1016/0584-8547(93)80093-A
53. Smith C.M.M., Harnly J.M. Sensitivities and detection limits for graphite furnace atomic absorption spectrometry using a continuum source and linear photodiode array detection. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1994, vol. 49, no. 4, pp. 387–398. doi: 10.1016/0584-8547(94)80032-4
54. Moulton G.P., O'Haver T.C., Harnly J.M. Signal to noise ratios for continuum source atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array to monitor sub-nanometre wavelength intervals. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, vol. 5, pp. 145–150. doi: 10.1039/JA9900500145
55. Harnly J.M., Smith C.M.M., Radziuk B. Extended calibration ranges for continuum source atomic absorption spectrometry with array detection. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, vol. 51, no. 9-10, pp. 1055–1079. doi: 10.1016/0584-8547(96)01449-8
56. Wichems D.N., Fields R.E., Harnly J.M. Characterization of hyperbolic calibration curves for continuum source atomic absorption spectrometry with array detection. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, vol. 13, pp. 1277–1284. doi: 10.1039/A804616F
57. Harnly J.M., Fields R.E. Solid-state array detectors for analytical spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, 1997, vol. 51, no. 9, pp. 334A–351A. doi: 10.1366/0003702971941971
58. Florek S., Becker-Ross H., Florek T. Adaptation of an echelle spectrograph to a large CCD detector. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, vol. 355, no. 3-4, pp. 269–271. doi: 10.1007/s0021663550269
59. Becker-Ross H., Florek S. Echelle spectrometers and charge-coupled devices. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1997, vol. 52, no. 9-10, pp. 1367–1375. doi: 10.1016/S0584-8547(97)00024-4
60. Becker-Ross H., Okruss M., Florek S., Heitmann U., Huang M.D., Echelle-spectrograph as a tool for studies of structured background in flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, vol. 57, no. 10, pp. 1493–1504. doi: 10.1016/S0584-8547(02)00107-6
61. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Direct determination of total sulphur in wine using a continuum-source atomic absorption spectrometer and an air-acetylene flame. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, vol. 382, no. 8, pp. 1877–1881. doi: 10.1007/s00216-005-3333-y
62. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, vol. 21, pp. 338–345. doi: 10.1039/B512986A
63. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. The influence of calcium and magnesium on the phosphorus monoxide molecular absorption signal in the determination of phosphorus using a continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, vol. 21, pp. 346–349. doi: 10.1039/B512993A
64. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, vol. 61, no. 2, pp. 181–188. doi: 10.1016/j.sab.2006.01.001
65. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry, Part I: fluorine. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, vol. 61, no. 5, pp. 572–578. doi: 10.1016/j.sab.2006.04.007
66. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of Halogens via Molecules in the Air-Acetylene Flame Using High-Resolution Continuum Source Absorption Spectrometry, Part II: Chlorine. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, vol. 61, no. 8, pp. 959–964. doi: 10.1016/j.sab.2006.08.004
67. Harnly J.M. Instrumentation for simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, vol. 355, no. 5-6, pp. 501–509. doi: 10.1007/s0021663550501
68. Harnly J.M., Smith C.M.M., Wichems D.N., Ivaldi J.C., Lundberg P.L., Radziuk B. Use of a segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, vol. 12, pp. 617–627. doi: 10.1039/A608440K
69. Schuetz M., Murphy J., Fields R.E., Harnly J.M. Continuum source – atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge coupled device. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, vol. 55, no.12, pp. 1895–1912. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00293-7
70. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS – determination of selenium and arsenic in human urine. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, vol. 15, pp. 137–141. doi: 10.1039/A903571K
71. Heitmann U., Becker-Ross H. Atomabsorptions-Spektrometrie mit einem Kontinuumstrahler (CS-AAS), *GIT Labor-Fachz*, 2001, vol. 7, pp. 728–731.
72. Welz B., Vale M.G.R., Silva M.M., Becker-Ross H., Huang M.D., Florek S., Heitmann U. Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, vol. 57, no. 6, pp. 1043–1055. doi: 10.1016/S0584-8547(02)00031-9
73. Welz B., Lepria F.G., Araujo R.G.O., Ferreira S.L.C., Huang M.D., Okruss M., Becker-Ross H. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review. *Anal. Chim. Acta*, 2009, vol. 647, no. 2, pp. 137–148. doi: 10.1016/j.aca.2009.06.029
74. Gilmutinov A.Kh., Harnly J.M. Multidimensional integration of absorbances: an approach to absolute analyte detection. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, vol. 53, no. 6-8, pp. 1003–1014. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00146-3
75. Harnly J.M., Gilmutinov A.Kh., Schuetz M., Murphy J. Evaluation of photometric errors in absorption measurements using spatially resolved continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, vol. 16, pp. 1241–1252. doi: 10.1039/B104784C

76. Ozcan M., Akman S., Schuetz M., Murphy J., Harnly J.M. The spatial distribution and photometric and analytical accuracy of Sn determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry in the presence of sulphates and palladium. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, vol. 17, pp. 515–523. doi: 10.1039/B200613H
77. Boldova S.S., Put'makov A.N., Labusov V.A., Borovikov V.M., Selyunin D.O., Beizel' N.F., Gus'rova E.A. [On the Development of a Device for Simultaneous Multi-Element Atomic Absorption Spectral Analysis Based on a High-Dispersion Spectrometer and a continuous spectrum source]. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*. 2015, vol. 81, no.1, pp.148-153 (In Russian)
78. Vashchenko P.V., Boldova S.S., Labusov V.A. Algorithm for Processing Sequences of Atomic Absorption Spectra with a Continuous Radiation Source. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*. 2015, vol. 81, no. 1, pp. 153-157 (in Russian).
79. Labusov V.A. Devices and Systems for Atomic Emission Spectroscopy Produced by «VMK-Optoelektronika»: State-of-the-Art. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*. 2015, vol. 81, no. 1 pp.12-21 (in Russian).
80. Florek S., Becker-Ross H. High-resolution spectrometer for atomic spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, vol. 10, pp. 145–147. doi: 10.1039/JA9951000145
81. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Weisse R. Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, vol. 355, no. 3-4, pp. 300–303. doi: 10.1007/s0021663550300
82. Salomon S., Giamarchi P., Le Bihan A., Becker-Ross H., Heitmann U. Improvements in the determination of nanomolar concentrations of aluminium in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, vol. 55, no. 8, pp.1337–1350. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00240-8
83. Heitmann U., Schütz M., Becker-Ross H., Florek S. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, vol. 51, no. 9-10, pp.1095–1105. doi: 10.1016/0584-8547(96)01504-2
84. Heitmann U., Welz B., Borges D.L.G., Lepri F.G. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, vol. 62, no. 11, pp. 1222–1230. doi: 10.1016/j.sab.2007.10.011
85. Resano M., Flórez M.R., García-Ruiz E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2013, vol. 88, no. 1, pp. 85-97. doi: 10.1016/j.sab.2013.06.004
86. Geisler S., Okruss M., Becker-Ross H., Huang M. D., Esser N., Florek S. Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-element determination by graphite furnace absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, vol. 107, no. 1, pp.11–16. doi: 10.1016/j.sab.2015.02.006
87. Website of the company “Energetiq”. Available at: <http://www.energetiq.com> (accessed 20 September 2018).
88. Dittrich K., Vorberg B., Funk J., Beyer V. Determination of some nonmetals by using diatomic molecular absorbance in a hot graphite furnace. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1984, vol. 39, no. 2-3, pp. 349-363. doi: 10.1016/0584-8547(84)80042-7
89. Tittarelli P., Lancia R., Zerlia T. Simultaneous molecular and atomic spectrometry with electrothermal atomization and diode array detection. *Anal. Chem.*, 1985, vol. 57, no. 9, pp. 2002–2005. doi: 10.1021/ac00286a050
90. Tittarelli P., Lavorato G. Determination of sulphur in fuel oils by absorption spectrometry of electrothermally generated carbon sulphide molecules. *Anal. Chim. Acta*, 1987, vol. 201, pp. 59-65. doi: 10.1016/S0003-2670(00)85324-6
91. Tittarelli P., Biffi C., Kmetov V. Vaporization of silicon and germanium as molecular-species in electrothermal atomizers. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, vol. 9, pp. 443-449. doi: 10.1039/JA9940900443
92. Majidi V., Ratliff J., Owens M. Investigation of transient molecular absorption in a graphite-furnace by laser-induced plasmas. *Appl. Spectrosc.*, 1991, vol. 45, no. 3, pp. 473-476. doi: 10.1366/0003702914337209
93. Ratliff J., Majidi V. Simultaneous measurement of the atomic and molecular absorption of aluminium, copper, and lead nitrate in an electrothermal atomizer. *Anal. Chem.*, 1992, vol.64, no. 22, pp. 2743–2750. doi: 10.1021/ac00046a016
94. Xu N., Majidi V. Wavelength-resolved and time-resolved investigation of laser-induced plasmas as a continuum source. *Appl. Spectrosc.*, 1993, vol. 47, no. 8, pp. 1134-1139. doi: 10.1366/0003702934067937
95. Daminelli G., Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Tittarelli P. Characterization of the vapour-phase molecular and atomic absorption from sea water matrices in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, vol. 53, no. 6-8, pp. 945–964. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00098-6
96. Daminelli G., Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 1: Alkali halides. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, vol. 54, no. 5, pp. 669–682. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00248-1
97. Daminelli G., Katskov D.A., Mofolo R.M., Kantor T. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 2: magnesium chloride. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, vol. 54, no. 5, pp. 683–697. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00249-3
98. Katskov D.A., Daminelli G., Tittarelli P. Effect of magnesium nitrate vaporization on gas temperature in the graphite furnace. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, vol. 54, no. 7, pp.1045–1062. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00028-2
99. Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Effect of beryllium nitrate vaporization on surface temperature in the pyrocoated graphite furnace. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, vol. 54, no. 13, pp. 1801–1811. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00123-8
100. Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 3: alkaline earth fluorides. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, vol. 55, no.10, pp. 1577–1590. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00260-3
101. Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 4: alkaline earth chlorides. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, vol. 56, no. 1, pp. 57–67. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00288-3
102. Mofolo R.M., Katskov D.A., Tittarelli P., Grotti M. Vaporization of indium nitrate in the graphite tube atomizer in the presence of chemical modifiers. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, vol. 56, no. 4 pp. 375–391. doi: 10.1016/S0584-8547(01)00167-7
103. Mofolo R.M., Canario C.M., Katskov D.A., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part 5: gallium, indium and thallium nitrates and chlorides. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, vol. 57, no. 3, pp. 423–438. doi: 10.1016/S0584-8547(01)00380-9
104. Katskov D.A., Lemme M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part6: Sulfur. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, vol. 59, no. 1, pp. 101-114. doi: 10.1016/j.sab.2003.11.003
105. Lemme M., Katskov D.A., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part7: Alkaline metal sulfates and sulfides. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, vol. 59, no. 1, pp. 115-124. doi: 10.1016/j.sab.2003.11.002

106. Katskov D., Khanye G.E. Simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Verification of the concept. *S. Afr. J. Chem.*, 2010 vol. 63, pp. 45–57.
107. Katskov D., Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2015, vol. 105, pp. 25–37. doi: 10.1016/j.sab.2014.10.011
108. Katskov D., Sadagov Yu. Design considerations regarding the atomizer for multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2011, vol. 66, no. 6, pp. 451–460. doi: 10.1016/j.sab.2011.05.006
109. Katskov D. The considerations regarding application of low resolution continuum source atomic absorption spectrometry for simultaneous multi-element determination. *Trends in Applied Spectroscopy*, 2012, vol. 9, pp. 17–40.
110. Katskov D. Simultaneous multi-element determination in electrothermal atomic-absorption spectrometry. *Zavodskaja Laboratoriia. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]* 2019, vol. 85, no. 1 (in press).
111. Bernhardt J., Buchkamp T., Hermann G., Lasnitschka G. Transport efficiencies and analytical determinations with electrothermal vaporization employing electrostatic precipitation and electrothermal atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1999, vol. 54, no. 13, pp. 1821–1829. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00127-5
112. Bernhardt J., Buchkamp T., Hermann G., Lasnitschka G. Sample transport efficiency with electrothermal vaporization and electrostatic deposition technique in multi-element solid sample analysis of plant and cereal materials. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2000, vol. 55, no. 5, pp. 449–460. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00186-5
113. Hermann G. Coherent forward scattering atomic spectrometry. *Anal. Chem.*, 1992, vol. 64, no. 10, pp. 571A-579A. doi: 10.1021/ac00034a001
114. Frech W. Recent developments in atomizers for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, vol. 355, no. 5-6, pp. 475-486. doi: 10.1007/s0021663550475
115. Jackson K.W. (Editor) *Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry*, Wiley-VCH, 1999, 484 p.
116. Chakrabarti C.L., Chang S.B., Lawson S.R., Bertels P.C. Studies on the capacitive discharge technique in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, vol. 39, no. 9-11, pp. 1195-1208. doi: 10.1016/0584-8547(84)80206-2
117. Lundgren G., Lundmark L., Johansson G. Temperature controlled heating of the graphite tube atomizer in flameless atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, no. 8, pp. 1028-1032. doi: 10.1021/ac60344a025
118. Siemer D.D., Frech W. Improving the performance of the CRA atomizer by reducing the rate of diffusional atom loss and delaying analyte volatilization. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, vol. 39, no. 2-3, pp. 261-269. doi: 10.1016/0584-8547(84)80034-8
119. Güell O.A., Holcombe J.A. Analytical application of Monte Carlo techniques. *Anal. Chem.*, 1990, vol. 62, no. 9, pp. 529A-542A. doi: 10.1021/ac00208a001
120. Güell O.A., Holcombe J.A., Rademeyer C. Effect on electrothermal atomization signals of contoured tube shapes and isothermality. *Anal. Chem.* 1993, vol. 65, no. 6, pp. 748-751. doi: 10.1021/ac00054a016
121. Rademeyer C.J., Human H.G.C., Faure P.K. The dynamic wall and gas temperature distribution in graphite furnace atomizer. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1986, vol. 41, no. 5, pp. 439-452. doi: 10.1016/0584-8547(86)80183-5
122. Website of the company “Photron”. Available at <https://www.photronlamp.com> (Accessed 20 September 2018).
123. Website of the company “AnalyticalWest Inc.” Available at <https://www.analyticalwest.com> (Accessed 20 September 2018).
124. L'vov B.V., Pelieva L.A., Sharnopol'skii A.I. Reduction of the effect of the main component in the atomic-absorption analysis of solutions in the tube furnaces by evaporation of the samples from a graphite support. *J. Applied Spectroscopy*, 1977, vol. 27, no. 3, pp. 1104-1107. doi: 10.1007/BF00625888
125. Slavin W., Manning D.C., Carnrick G.R. The L'vov platform for furnace atomic absorption analysis. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1980, vol. 35, no. 11-12, pp. 701-714. doi: 10.1016/0584-8547(80)80010-3
126. Koirtjohann S.R., Gidding R.C., Taylor H.E. Heating rates in furnace atomic absorption using the L'vov platform. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, vol. 39, no. 2-3, pp. 407-413. doi: 10.1016/0584-8547(84)80048-8
127. Welz B., Sperling M., Shlemmer G. Spatially and temporally resolved gas phase temperature measurements in a Massmann-type graphite tube furnace using coherent anti-Stokes Raman scattering. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1988, vol. 43, no. 9-11, pp. 1187-1207. doi: 10.1016/0584-8547(88)80163-0
128. Sperling M., Welz B., Hertzberg J., Rieck C., Marowsky G. Temporal and spatial temperature distributions in transversely heated graphite tube atomizers and their analytical characteristics for atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1996, vol. 51, no. 9-10, pp. 897-930. doi: 10.1016/0584-8547(96)01520-0
129. Slavin W., Carnrick G.R., Manning D.C. Magnesium nitrate as a matrix modifier in the stabilized temperature platform furnace. *Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, no. 4, pp. 621-624. doi: 10.1021/ac00241a005
130. Schlemmer G., Radzuik B. *Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, A Laboratory Guide, Berlin, Birkhäuser Verlag, 1999, 286 p. doi: 10.1007/978-3-0348-7576-9
131. Ortner H.M., Bulska E., Rohr U., Schlemmer G., Weibruch S., Welz B. Modifiers and coatings in the graphite furnace atomic absorption spectroscopy - mechanisms of action. (A tutorial review), *Spectrochim. Acta*, Part B, 2002, vol. 57, no. 12, pp. 1835–1853. doi: 10.1016/S0584-8547(02)00140-4
132. Tsalev D.L., Slaveykova V.I., Mandjukov P.B. Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Rev.* 1990, vol. 13, pp. 225–274.
133. Volynsky A.B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta*, Part B, 2000, vol. 55, no. 2, pp. 103-150. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00175-5
134. Schlemmer G., Welz B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifiers for graphite furnace. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1986, vol. 41, no. 11, pp. 1157–1165. doi: 10.1016/0584-8547(86)80175-6
135. Katskov D.A., Grinshtein I.L. Atomization in a graphite furnace with ballast - A technique for increasing the accuracy of atomic-absorption analysis. *J. Applied Spectroscopy*, 1978, vol. 28, no. 6, pp. 657–661. doi: 10.1007/BF00609765
136. Katskov D.A., Vasil'eva L.A., Grinshtein I.L., Savel'eva G.O. Atomic-absorption analysis in a graphite furnace fitted with a metal ballast collector. *J. Applied Spectroscopy*, 1987, vol. 46, no. 4, pp. 335–339. doi: 10.1007/BF00660038
137. Katskov D.A. Fast heated ballast furnace atomizer for atomic absorption spectrometry. Part I. Theoretical evaluation of atomization efficiency. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, vol. 20, pp. 220-226. doi: 10.1039/B413342K
138. Katskov D.A., Sadagov Yu.M., Banda M. Fast heated ballast furnace atomizer for atomic absorption spectrometry. Part 2. Experimental assessment of performances. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, vol. 20, pp. 227-232. doi: 10.1039/B413345E
139. Website of the company “Cortec”. Available at www.cortec.ru (accessed 20 September 2018).
140. Siemer D. Four-Rod Carbon Rod Atomizer for Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, no. 9, pp. 1659-1663. doi: 10.1021/ac00246a048
141. Equipment “Analytik Jena” for direct solid AAS. Available at: www.analytik-jena.de/en/analytical_instrumentation/products/

- atomic-absorption spectrometry/direct-solid-aas.html (Accessed 20 September 2018).
142. Database on "Perkin Elmer" SIMAA-6000 instrument. Available at: www.speciation.net/database/instruments/Bodenseewerk-PerkinElmer-GmbH/SIMAA-6000 (accessed 20 September 2018).
143. Heitmann U., Becker-Ross H., Katskov D. Feasibility of filter atomization in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, vol. 61, no. 3, pp. 351–360. doi: 10.1016/j.sab.2006.03.003
144. Huang M.D., Becker-Ross H., Okrusch M., Geisler S., Florek S. Graphite tubes with small internal diameters tailored for high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, vol. 27, pp. 982–988. doi: 10.1039/C2JA30057E
145. Ngobeni P., Katskov D. Transverse heated filter atomizer. Optimization of design and heating mode. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, vol. 17, pp. 1316–1322. doi: 10.1039/B205397G
146. Ngobeni P., Katskov D. Transverse heated filter atomizer. The first approximation to the model of vapour transport. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, vol. 17, pp. 1602–1609. doi: 10.1039/B209216F
147. Harnly J.M. Graphite furnace atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array and a continuum source. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, vol. 8, pp. 317–324. doi: 10.1039/JA9308000317
148. Smith C.M.M., Harnly J.M. Effect of elevated gas pressure on atomization in graphite furnace continuum source atomic absorption spectrometry with linear photodiode array detection. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, vol. 10, pp. 187–195. doi: 10.1039/JA9510000187
149. Smith C.M.M., Harnly J.M. Characterization of a modified two-step furnace for atomic absorption spectrometry for selective volatilization of iron species in hemin. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, vol. 11, pp. 1055–1061. doi: 10.1039/JA96110101055
150. Kurfürst U. Solid sample analysis: Direct and Slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP, Berlin, Springer, 2013, 427 p.
151. Bendicho C., de Loos-Vollebregt M.T.C. Solid Sampling in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Commercial Atomizers. A Review. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, vol. 6, pp. 353–374. doi: 10.1039/JA9106000353
152. Resano M., Vanhaecke F., De Loos-Vollebregt M.T.C. Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry—a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, vol. 23, pp. 1450–1475. doi: 10.1039/B807756H
153. Dobrowolski R., Kurylo M., Otto M., Mroz A. Determination of gold in geological materials by carbon slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 2012 vol. 99, pp. 750–757. doi: /10.1016/j.talanta.2012.07.016
154. Dobrowolski R., Mróz A., Dąbrowska M., Olszański P. Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for gold determination in geological samples after preconcentration onto carbon nanotubes. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2017, vol. 132, no. 1, pp. 13–18. doi: 10.1016/j.sab.2017.03.011
155. Resano M., Flórez M. Direct determination of sulfur in solid samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using palladium nanoparticles as chemical modifier. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, vol. 27, pp. 401–412. doi: 10.1039/C2JA10322B
156. Katskov D.A., L'vov B.V. Determination of impurities in high-purity materials by atomic absorption with an internal standard. *J. Applied Spectroscopy*, 1969, vol. 10, no. 3, pp. 258–260. doi: 10.1007/BF00614432
157. Radziuk B., Romanova N.P., Thomassen Y. Evaluation of internal standardisation in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Commun.* 1999, vol. 36, pp. 13–16. doi: 10.1039/A809096C
158. Miller-Ihli N.J. Slurry sample preparation for simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, vol. 3, pp. 73–81. doi: 10.1039/JA9880300073
159. Resano M., Briceño J., Belarra M.A. Direct determination of phosphorus in biological samples using a solid sampling-high resolution-continuum source electrothermal spectrometer: comparison of atomic and molecular absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, vol. 24, pp. 1343–1354. doi: 10.1039/B907937H
160. Katskov D.A., Kruglikova L.P., L'vov B.V., Polzik L.K. Application of a ring-cavity graphite furnace for atomic absorption analysis of high purity substances. *J. Applied Spectroscopy*, 1974, vol. 20, no. 4, pp. 565–566. doi: 10.1007/BF00941461
161. Jim G., Katskov D., Tittarelli P. Sulfur determination in coal using molecular absorption in graphite filter vaporizer. *Talanta*, 2011, vol. 83, no. 5, pp. 1687–1694. doi: 10.1016/j.talanta.2010.11.074
162. Schmidt K.P., Falk H. Direct determination of Ag, Cu and Ni in solid materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a specially designed graphite tube. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1987, vol. 42, no. 3, pp. 431–443. doi: 10.1016/0584-8547(87)80021-6
163. Katskov D.A. Graphite filter atomizer in atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, vol. 62, no. 9, pp. 897–917. doi: 10.1016/j.sab.2007.03.023
164. Jim G., Katskov D. Simultaneous determination of metals in coal with low resolution continuum source atomic absorption spectrometer and filter furnace atomizer. *S. Afr. J. Chem.* 2011, vol. 64, pp. 79–87.
165. Dessuy M.B., Vale M.G.R., Souza A.S., Ferreira S.L.C., Welz B., Katskov D.A. Method development for the determination of lead in wine using electrothermal atomic absorption spectrometry. Comparing platform and filter furnace atomizers and different chemical modifiers. *Talanta*, 2008, vol. 74, no. 5, pp. 1321–1329. doi: 10.1016/j.talanta.2007.08.048
166. Becker E., Rampazzo R.T., Dessuy M.B., Vale M.G.R., da Silva M.M., Welz B., Katskov D.A. Direct determination of arsenic in petroleum derivatives by graphite furnace atomic absorption spectrometry: A comparison between filter and platform atomizers. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2011, vol. 66, no. 5, pp. 345–351. doi: 10.1016/j.sab.2011.04.003
167. Damín I.C.F., Dessuy M.B., Castilhos T.S., Da Silva M.M., Vale M.R., Welz B., Katskov D.A. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, vol. 64, no. 6, pp. 530–536. doi: 10.1016/j.sab.2009.03.002
168. Saint'Pierre T., Maranhão T de A., Frescura V.I., Curtus A.J. Determination of Cd and Pb in Fuel ethanol by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry. *Quim. Nova*, 2008, vol. 31, no. 7, pp. 1626–1630. doi: 10.1590/S0100-40422008000700005
169. Canário C.M., Katskov D.A. Direct determination of Cd and Pb in edible oils by atomic absorption spectrometry with transverse heated filter atomizer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, vol. 20, pp. 1386–1388. doi: 10.1039/B506627C
170. Tittarelli P., Priola M., Ricchiuto S., Katskov D.A., Ngobeni P. Fuel analysis by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of ASTM International*, 2005, vol. 2, no. 7, pp. 1–12. doi: 10.1520/JAI12976
171. Canário C., Ngobeni P., Katskov D.A., Thomassen Y. Transverse heated filter atomizer: atomic absorption spectrometric determination of Pb and Cd in whole blood. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, vol. 19, pp. 1468–1473. doi: 10.1039/B409022E
172. Ngobeni P., Canário C., Katskov D.A., Thomassen Y. Transverse heated filter atomizer: atomic absorption determination of Pb and Cd in urine. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, vol. 18, pp. 762–768. doi: 10.1039/B301170D
173. Mbileni C.N., Ngobeni P., Katskov D.A., Panichev N.A. Determination of lead and cadmium in organic solutions by electro-

- thermal atomic absorption spectrometry with a transverse heated filter atomizer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, vol. 17, pp. 236–241. doi: 10.1039/B110388A
174. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Katkovnik V.A., Tittarelli P. Adaptation of the filter furnace atomizer for atomic absorption determination of less volatile metals. *Spectrochim. Acta*, 1997, vol. 52, no. 9–10, pp. 1377–1394. doi: 10.1016/S0584-8547(96)01622-9
175. Katskov D.A., Shtepan A.M., McCrindle R.I., Marais P.J.J.G. Application of two-step atomizer and related technique for investigating the processes of sample evaporation and atomization in electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, vol. 9, pp. 321–331. doi: 10.1039/JA9940900321
176. Siemer D.D., Lewis L.C. Characterisation of two modified carbon rod atomizers for atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, no. 1, pp. 99–104. doi: 10.1021/ac00252a027
177. Katskov D.A., Kopeikin V.A., Grinshtein I.L., Burtseva I.G. An instrument for thermochemical atomic absorption measurements. *J. Applied Spectroscopy*, 1983, vol. 38, no. 4, pp. 494–499. doi: 10.1007/BF00662368
178. Grinshtein I.L., Vilpan Y.A., Vasilieva L.A. Reduction of matrix interference during the atomic absorption determination of lead and cadmium in strongly interfering matrix samples using two-step atomizer with an argon purged vaporizer. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1999, vol. 54, no. 5, pp. 745–752. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00024-5
179. Frech W., Hadgu N., Henriksson D., Radzuik B., Rödel G., Tamm R. Characterization of a pressurable two-step atomizer for atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2000, vol. 55, no. 5, pp. 461–472. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00177-4
180. Frech W., Jonsson S. A new furnace design for constant temperature electrothermal atomic absorption spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1982, vol. 37, no. 12, pp. 1021–1028. doi: 10.1016/0584-8547(82)80031-1
181. Katskov D.A., Shtepan A.M., Grinshtein I.L., Pupyshev A.A. Atomization of aluminium oxide in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1992, vol. 47, no. 8, pp. 1023–1041. doi: 10.1016/0584-8547(92)80096-Y
182. Grinshtein I.L., Vilpan Yu.A., Saraev A.V., Vasilieva L.A. Direct atomic absorption determination of cadmium and lead in strongly interfering matrices by double vaporization with a two-step electrothermal atomizer. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2001, vol. 56, no. 3, pp. 261–274. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00306-2
183. Rettberg T.M., Holcombe J.A. Direct analysis of solids by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a second surface atomizer. *Anal. Chem.*, 1986, vol. 58, no. 7, pp. 1462–1467. doi: 10.1021/ac00298a043
184. Zakharov Yu.A., Gil'mutdinov A.Kh. Separation of silver from chloride and sulphate matrices by fractional condensation in a two-step graphite atomizer. *J. Applied Spectroscopy*, 2004, vol. 71 pp. 275–281. doi: 10.1023/B:JAPS.0000032888.19273.b1
185. Zakharov Yu. A., Gil'mutdinov A. Kh., Kokorina O.B. Electrothermal atomization of a substance with fractional condensation of the element being determined on a probe. *J. Applied Spectroscopy*, 2005, vol. 72, no. 1, pp. 132–137. doi: 10.1007/s10812-005-0043-3
186. Zakharov Yu.A., Kokorina O.B., Gilmutdinov A.Kh. Concentration of Analytes on the Probe in an Electrothermal Atomizer. *J. Applied Spectroscopy*, 2005, vol. 72, no. 2, pp. 271–275. doi: 10.1007/s10812-005-0067-8
187. Zakharov Yu.A., Irisov D.S., Haibullin R.R., Chistyakov I.V. Sample transformation at two-stage probe atomization in graphite furnace for atomic absorption spectrometry. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2015, vol. 19, no. 1, pp. 32–39. doi: 10.15826/analitika.2015.19.1.008 (in Russian).
188. Torsi G., Palmisano F. Particle collection mechanism and efficiency in electrostatic accumulation furnace for electrothermal atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1986, vol. 41, no. 3, pp. 257–264. doi: 10.1016/0584-8547(86)80166-5
189. Buchkamp T., Hermann G. Solid sampling by electrothermal vaporization in combination with electrostatic particle deposition for electrothermal atomization multi-element analysis. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1999 vol. 54, no. 5, pp. 657–668. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00031-2
190. L'vov B.V., Nikolaev V.G., Norman E.A., Polzik L.K., Mojica M. Theoretical calculation of the characteristic mass in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1986, vol. 41, no. 10, pp. 1043–1053. doi: 10.1016/0584-8547(86)80125-2
191. L'vov B.V. Recent advances in absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1990, vol. 45, no. 7, pp. 633–655. doi: 10.1016/0584-8547(90)80046-L
192. L'vov B.V. Interpretation of atomization mechanisms in electrothermal atomic absorption spectrometry by analysis of the absolute rates of the processes (Review). *Spectrochim. Acta*, Part B, 1997, vol. 52, no. 1, pp. 1–23. doi: 10.1016/S0584-8547(96)01541-8
193. L'vov B.V. Alan Walsh and absolute analysis project. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1999, vol. 54, no. 14, pp. 2063–2065. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00109-3
194. Katskov D.A., Grinshtein I.L., Kruglikova L.P. Vaporisation of In, Ga, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Se and Te from a graphite surface by Atomic Absorption Analysis. *J. Applied Spectroscopy*, 1980, vol. 33, no. 5, pp. 1175–1181. doi: 10.1007/BF00615538
195. L'vov B.V., Nikolaev V.G. Calculation of diffusion coefficients for metal vapors for electrothermal atomic-absorption spectrometry. *J. Applied Spectroscopy*, 1987, vol. 46, no. 1, pp. 1–5. doi: 10.1007/BF00660271
196. Sadagoff Y. M. Measurement of the diffusion coefficients of metal vapors in graphite furnaces. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2000, vol. 55, no. 7, pp. 907–915. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00189-0
197. Falk H.A. A theoretical analysis of the diffusion process in flameless atomizers. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1978, vol. 33, no. 9, pp. 695–700. doi: 10.1016/0584-8547(78)80081-0
198. Woodriff R., Marincovic M., Howald R.A., Eliezer I. Sample loss mechanism in a constant temperature graphite furnace. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 13, pp. 2008–2012. doi: 10.1021/ac50021a031
199. Fuller C.W. A kinetic theory of atomization for non-flame atomic absorption spectrometry with a graphite furnace. The kinetics and mechanism of atomization for copper. *Analyst*, 1974, vol. 99, pp. 739–744. doi: 10.1039/AN9749900739
200. Histen T.E., Gu'ell O.A., Chavez I.A., Holcombe J.A. Monte Carlo simulation of electrothermal atomization on a desktop personal computer. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1996, vol. 51, no. 9–10, pp. 1279–1289. doi: 10.1016/0584-8547(96)01505-4
201. Van den Broek W.M.G.T., de Galan L. Supply and removal of sample vapour in graphite thermal atomizers. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 14, pp. 2176–2186. doi: 10.1021/ac50022a019
202. Paveri-Fontana S.L., Tessari G., Torsi G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. A theoretical calculation. *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, no. 8, pp. 1032–1038. doi: 10.1021/ac60344a013
203. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. Recovery of the source parameters from the response function. *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, no. 6, pp. 839–842. doi: 10.1021/ac60356a025
204. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. Experimental. *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, no. 6, pp. 842–849. doi: 10.1021/ac60356a026
205. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. Lead release. *Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, no. 9, pp. 1318–1324. doi: 10.1021/ac50003a017
206. Holcombe J.A., Rayson G.D., Akerlind N. Time and spatial absorbance profiles within a graphite furnace atomizer. *Spectrochim.*

- Acta*, Part B, 1982, vol. 37, no. 4, pp. 319-330. doi: 10.1016/0584-8547(82)80069-4
207. Holcombe J.A. Vapour expulsion and loss from a graphite furnace atomizer. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1983, vol. 38, no. 4, pp. 609-615. doi: 10.1016/0584-8547(83)80035-4
208. Gilmutdinov A.Kh., Fishman I.C. Formation of an absorbing layer of atoms in half-closed atomizers for atomic absorption spectrometry. Large atomizers. *J. Applied Spectroscopy*, 1983, vol. 38, no. 2, pp.166-172. doi: 10.1007/BF00662735
209. Gilmutdinov A.Kh., Fishman I.C. Formation of an absorbing Layer of atoms in half-closed atomizers for atomic absorption spectrometry. Small atomizers. *J. Applied Spectroscopy*, 1982, vol. 37, no. 4, pp. 1103-1109. doi: 10.1007/BF00664500
210. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. Mechanism of atom loss in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 8, pp. 1100-1106. doi: 10.1021/ac50016a012
211. Baxter D.C., Frech W. Temperature gradients as a limiting factor for absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1987, vol. 42, no. 8, pp. 1005-1010. doi: 10.1016/0584-8547(87)80112-X
212. Smets B. Atom formation and dissipation in electrothermal atomization. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1980, vol. 35, no. 1, pp. 33-42. doi: 10.1016/0584-8547(80)80100-5
213. Slavin W., Manning D.G., Carnrick G. Effect of graphite furnace substrate materials on analysis by furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1981, vol. 53, no. 9, pp. 1504-1509. doi: 10.1021/ac00232a047
214. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. Evaluation of pyrolytic-graphite-coated tubes for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no.1, pp. 90-97. doi: 10.1021/ac50009a033
215. Ortner H.M., Schlemmer G., Welz B., Wegscheider W. Scanning electron microscopy studies on surfaces from electrothermal atomic absorption spectrometry—I: Polycrystalline electrographite tubes with and without pyrographite coating. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1985, vol. 40, no.7, pp. 959-977. doi: 10.1016/0584-8547(85)80066-5
216. Hadgu N., Frech W. Performance of side-heated graphite atomizers in atomic absorption spectrometry using tubes with end caps. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1994, vol. 49, no. 5, pp. 445-457. doi: 10.1016/0584-8547(94)80037-5
217. Hadgu N., Ohlsson K.E.A., Frech W. Diffusion vapour transfer modelling for end-capped atomizers. Part 1. Atomizer with closed injection port. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1995, vol. 50, no. 9, pp. 1077-1093. doi: 10.1016/0584-8547(95)01303-V
218. Hadgu N., Ohlsson K.E.A., Frech W. Diffusion vapour transfer modelling for end-capped atomizers. Part 2. Atomizer with open injection port. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1996, vol. 51, no. 9-10, pp. 1081-1093. doi: 10.1016/0584-8547(96)01463-2
219. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Bertels P.C. Atomization under pressure in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1977, vol. 32, no. 5-6, pp. 257-277. doi: 10.1016/0584-8547(77)80009-8
220. L'vov B.V., Katskov D.A., Kruglikova L.P. Atomic absorption determination of average temperature of inhomogeneous absorbing layers. *J. Applied Spectroscopy*, 1971, vol. 14, no. 5, pp. 569-575. doi: 10.1007/BF00605790
221. L'vov B.V. Application of atomic-absorption spectroscopy in physical investigations. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1972, vol. 12, pp. 651-681. doi: 10.1016/0022-4073(72)90175-6
222. Browner R.F., Winefordner J.D. Measurement of flame temperatures by a two-line atomic absorption method. *Anal. Chem.*, 1972, vol. 44, no. 2, pp. 247-252. doi: 10.1021/ac60310a020
223. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. The temperature of atomic vapour in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1977, vol. 32, no. 5-6, pp. 231-255. doi: 10.1016/0584-8547(77)80008-6
224. Chakrabarti C.L., Wu S., Karwowska R., Rogers J.T., Haley L., Bertels P.C., Dick R. Temperature of platform, furnace wall and vapour in a pulse-heated electrothermal graphite furnace in atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, vol. 39, no. 2-3, pp. 415-448. doi: 10.1016/0584-8547(84)80049-X
225. Bratzel M.P., Chakrabarti C.L. Determination of the temperature of the atomic vapor produced by a mini-massmann carbon rod atomizer and by a west-type carbon filament atomizer using atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1973, vol. 63, no. 1, pp. 1-10. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82168-1
226. Adams M.J., Kirkbright G.F. The application of optical pyrometric and two-line atomic absorption techniques to the determination of temperatures in a graphite furnace atomizer. *Anal. Chim. Acta*, 1976, vol. 84, no. 1, pp. 79-88. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82841-5
227. Katskov D., Darangwa N. Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 1. The model and calculation algorithm. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, vol. 25, pp. 1079-1090. doi: 10.1039/C8JA00278A
228. Katskov D., Darangwa N., Heitmann U. Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 2. Verification of the methodology and investigation of atomization of Ag and Cu. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, vol. 25, pp. 1091-1101. doi: 10.1039/C8JA00278A
229. Darangwa N., Katskov D.A. Heitmann U. Making ET AAS determination less dependent on vaporization kinetics of the analytes. *S. Afr. J. Chem.*, 2013, vol. 66, pp. 207-215.
230. Frech W., Persson J.A., Cedergren A. Chemical reactions in atom reservoirs used in atomic absorption spectroscopy, *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, 1980 vol. 3, pp. 279-297.
231. Katskov D.A. Modern ideas regarding the mechanism of thermal atomization of material in atomic-absorption analysis (Review). *J. Applied Spectroscopy*, 1983, vol. 38, no. 2, pp. 145-166. doi: 10.1007/BF00662734
232. Sturgeon R. Graphite furnace atomic absorption spectrometry: Fact and fiction. *Fresenius J Anal. Chem.*, 1986, vol. 324, no. 8, pp. 807-818. doi: 10.1007/BF00473175
233. Maessen F.J.M.J., Posma F.D. Fundamental aspects of flameless atomic absorption using the mini-Massman carbon rod atomizer. *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, no. 11, pp. 1439-1444. doi: 10.1021/ac60347a035
234. Talmi Y., Morrison G.H. Induction furnace method in atomic spectrometry. *Anal. Chem.*, 1972, vol. 44, no. 8, pp. 1455-1466. doi: 10.1021/ac60316a012
235. Campbell W.C., Ottaway J.M. Atom-formation processes in carbon furnace atomizers used in atomic-absorption spectrometry. *Talanta*, 1974, vol. 21, no. 8, pp. 837-844. doi: 10.1016/0039-9140(74)80221-3
236. Byrne J.P. A mechanism for non-flame atomization in atomic absorption spectroscopy. *Austr. J. Chem.*, 1979, vol. 32, no. 2, pp. 249-255. doi: 10.1071/CH9790249
237. Johnson D.J., Charp B.L., West T.S., Dagnall R.M. Some observations on the vaporisation on samples with carbon filament atomizer. *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, no. 8, pp. 1234-1240. doi: 10.1021/ac60358a038
238. Agget J., Sprout A.J. Non-flame atomization in atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1974, vol. 72, no.1, pp. 49-56. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82947-0
239. Wendl W., Müller-Vogt G. Chemical reactions in the graphite tube for some carbide and oxide forming elements. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, vol. 39, no. 2-3, pp. 237-242. doi: 10.1016/0584-8547(84)80031-2

240. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Langford C.H. Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, no. 12, pp. 1792-1807. doi: 10.1021/ac50006a041
241. Panichev N.A., Ma Q., Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Pavski V. Condensation of analyte vapor species in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1999, vol. 54, no. 5, pp. 719-731. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00253-5
242. Hughes D.M., Chakrabarti C.L., Lamoureux M.M., Hutton J.C., Goltz D.M., Sturgeon R.E., Grégoire D.C., Gilmudinov A.Kh. Digital imaging of formation and dissipation processes for atoms and molecules and condensed-phase species in graphite furnace atomic absorption spectrometry: a review. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1996, vol. 51, no. 9-10, pp. 973-997. doi: 10.1016/0584-8547(96)01501-7
243. Lamoureux M. M., Chakrabarti C.L., Hutton J.C., Gilmudinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Grégoire D.C. Mechanism of aluminium spike formation and dissipation in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1995, vol. 50, no. 14, pp.1847-1867. doi: 10.1016/0584-8547(95)01367-9
244. Hughes D.M., Chakrabarti C.L., Goltz D.M., Sturgeon R.E., Grégoire D.C. Investigation of Vapor Condensation in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry by the Shadow Spectral Digital Imaging Technique. *Appl. Spectrosc.*, 1996, vol. 50, no. 6, pp. 715-731. doi: 10.1366/0003702963905628
245. Chakrabarti C.L., Gilmudinov A.Kh., Hutton J.C. Digital imaging of atomization processes in electrothermal atomizers for atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1993, vol. 65, no. 6, pp. 716-723. doi: 10.1021/ac00054a011
246. Baird R.B., Gabrielian S.M. A tantalum foil lined graphite tube for the analysis of arsenic and selenium by atomic absorption spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 1974, vol. 28, no. 3, pp. 273-274. doi: 10.1366/00037027474332470
247. Wall S.D. Sensitivity enhancement in flameless atomization systems by use of rigid tungsten collar. *Talanta*, 1977, vol. 24, no. 12, pp. 755-757. doi: 10.1016/0039-9140(77)80208-7
248. Runnels J.H., Merrifield R., Fisher H.B. Analysis of petroleum for trace metals. A method for improving detection limits for some elements with graphite furnace atomizer. *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, no. 8, pp. 1258-1263. doi: 10.1021/ac60358a020
249. Fonseca R.W., Güell O.A., Holcombe J.A. Electrothermal atomization of copper from graphite and tantalum surfaces. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1990, vol. 45, no. 11, pp. 1257-1264. doi: 10.1016/0584-8547(90)80068-T
250. Xiu-Ping Y., Zhe-Ming N., Xiao-Tao Y., Guo-Qiang H. Kinetics of indium atomization from different atomizer surfaces in electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). *Talanta*, 1993, vol. 40, no. 12, pp. 1839-1846. doi: 10.1016/0039-9140(93)80105-Z
251. Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 1. Application of high-temperature equilibrium calculations to a multicomponent system with special reference to the interferences from chlorine in the flameless atomic absorption method for lead in steel. *Anal. Chim. Acta*, 1976, vol. 82, no. 1, pp. 83-92. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82206-6
252. Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 2. An experimental study of the role of hydrogen in eliminating the interference from chlorine in the determination of lead in steel. *Anal. Chim. Acta*, 1976, vol. 82, no. 1, pp. 93-102. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82207-8
253. Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 3. A study of factors influencing the determination of lead in strong sodium chloride solutions. *Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 88, no. 1, pp. 57-67. doi: 10.1016/S0003-2670(01)96049-0
254. Persson J.E., Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures, Part 4. A theoretical study of factors influencing the determination of aluminium. *Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 92, no. 1, pp. 85-93. doi: 10.1016/S0003-2670(01)84573-6
255. Persson J.E., Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures, Part 5. An experimental study of factors influencing the determination of aluminium. *Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 92, no. 1, pp. 95-104. doi: 10.1016/S0003-2670(01)84574-8
256. Johansson K., Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 6. A study of some factors influencing the determination of lead in sulphate matrices. *Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 94, no. 2, pp. 245-265. doi: 10.1016/S0003-2670(01)84524-4
257. Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 7. A theoretical and experimental study of factors influencing the determination of silicon. *Anal. Chim. Acta*, 1980, vol. 113, no. 2, pp. 227-235. doi: 10.1016/S0003-2670(01)93736-5
258. Persson J.E., Frech W. Investigation of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 8. A theoretical and experimental study of factors influencing the determination of phosphorus. *Anal. Chim. Acta*, 1980, vol. 119, no. 1, pp. 75-85. doi: 10.1016/S0003-2670(00)00032-5
259. Cedergren A., Frech W., Lundberg E., Persson J.A. Investigation of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 9. An atomization system with controlled atmosphere and temperature for the determination of volatile elements in complex matrices. *Anal. Chim. Acta*, 1981, vol. 128, pp. 1-8. doi: 10.1016/S0003-2670(01)84078-2
260. Pupyshv A.A. [*Atomic absorption spectral analysis*]. Moscow, Technosphaera, 2009, 781 p.
261. Histen T.E., Holcombe J.A. Simple approach for the determination of the order of release in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1998, vol. 53, no. 6-8, pp. 911-921. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00124-4
262. Rayson G.D., Holcombe J.A. Tin atom formation in a graphite furnace atomizer. *Anal. Chim. Acta*, 1982, vol. 136, pp. 249-260. doi: 10.1016/S0003-2670(01)95384-X
263. Rojas D., Olivares W. A method for the determination of kinetic order and energy of the atom formation process in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, (ETA-AAS). *Spectrochim. Acta*, Part B, 1992, vol. 47, no. 3, pp. 387-397. doi: 10.1016/0584-8547(92)80033-D
264. Xiu-Ping Y., Zhe-Ming N., Xiao-Tao Y., Guo-Qiang H. An approach to the determination of the kinetic parameters for atom formation in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1993, vol. 48, no. 4, pp. 605-624. doi: 10.1016/0584-8547(93)80064-2
265. Fonseca R.W., McNally J., Holcombe J.A. Mechanisms of vaporization for silver and gold using electrothermal atomization. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1993, vol. 48, no. 1, pp. 79-89. doi: 10.1016/0584-8547(93)80009-J
266. Sturgeon R.E., Siu K.W.M., Gardner G.J., Berman S.S. Carbon-oxygen reactions in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1986, vol. 58, no.1, pp. 42-50. doi: 10.1021/ac00292a013
267. Majidi V., Xu N., Smith R.G. Electrothermal vaporization, part 1: gas phase chemistry. *Spectrochim Acta*, Part B, 2000, vol. 55, no. 1, pp. 3-35. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00163-9
268. Majidi V., Smith R.G., Xu N., McMahon M.W., Bossio R. Electrothermal vaporization, part 2: surface chemistry (Review). *Spectrochim. Acta*, Part B, 2000, vol. 55, no. 12, pp. 1787-1822. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00276-7
269. Katskov D.A., L'vov B.V., Polzik L.K., Semenov Yu.V. Investigation of the process of the formation of an absorption layer of atoms in graphite furnaces in atomic-absorption analysis. *J. Ap-*

- plied Spectroscopy, 1977, vol. 26, no. 4, pp. 430-436. doi: 10.1007/BF00606937
270. Katskov D.A. Analysis of chemical processes on the surface of thermal atomizers in atomic absorption measurements. *J. Applied Spectroscopy*, 1979, vol. 30, no. 4, pp. 427-433. doi: 10.1007/BF00616171
271. Katskov D.A., Grinshtein I.L. Investigation of the vaporization of beryllium, calcium, strontium, barium and aluminium from a graphite surface by atomic absorption spectrometry. *J. Applied Spectroscopy*, 1980, vol. 33, no. 6, pp. 1286-1291. doi: 10.1007/BF00614027
272. Katskov D.A., Grinshtein I.L. An atomic absorption study of the evaporation of alkali metals from graphite. *J. Applied Spectroscopy*, 1981, vol. 34, no. 5, pp. 477-482. doi: 10.1007/BF00613047
273. Katskov D.A., Grinshtein I.L. Study of evaporation of iron, cobalt, nickel, chromium and manganese in graphite electrothermal atomizers for atomic-absorption analysis. *J. Applied Spectroscopy*, 1982, vol. 36, no. 3, pp. 261-264. doi: 10.1007/BF00659753
274. Bolgar A.S., Turchanin A.G., Fesenko V.V. [Thermodynamic properties of carbides]. Kiev, Naukova dumka, 1973, 271 p. (in Russian).
275. Aronson S., Salzano P.Y., Bellafiore D. Thermodynamic properties of the potassium-graphite lamellar compounds from solid state emf measurement. *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 49, no. 1, pp. 434-439. doi: 10.1063/1.1669840
276. Fedorov V.B., Shorshorov M.Kh., Khakimova, D.K. [Carbon and its interaction with metals]. M, Metallurgiiia, 1978, 208 p. (in Russian).
277. Hirth J.P., Pound G.M. *Condensation and Evaporation*, Oxford, Pergamon Press, 1963, 190 p.
278. Katskov D.A., Kopeikin V.A. Development of the theory of the atomization of oxides in electrothermal atomic-absorption analysis. *J. Applied Spectroscopy*, 1988, vol. 48, no. 1, pp. 17-23. doi: 10.1007/BF00657257
279. Katskov D.A., Kopeikin V.A. Oxygen in metal-oxide atomization in electrothermal atomization electrothermal atomic absorption analysis. *J. Applied Spectroscopy*, 1988, vol. 48, no. 2, pp. 116-122. doi: 10.1007/BF00661982
280. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., McCrindle R.I. An alternative to the popular atomization concept for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1996, vol. 51, no. 9-10, pp. 1291-1295. doi: 10.1016/0584-8547(96)01481-4
281. Katskov D., Darangwa N., Grotti M. Chemically assisted release of transition metals in graphite atomizers for atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2006, vol. 61, no. 5, pp. 554-564. doi: 10.1016/j.sab.2006.03.013
282. Bulska E., Piaścik M., Katskov D., Darangwa N., Grotti M. Investigation of aging processes of graphite tubes modified with iridium and rhodium used for atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2007, vol. 62, no. 11, pp. 1195-1202. doi: 10.1016/j.sab.2007.08.005
283. Kikoin I.K. (Editor), [Tables of Physical Constants. Reference book]. Moscow, Atomisdat, 1976, 1008 p. (in Russian).
284. Samsonov G.V., Borisova A.L. et. al. [Physical and chemical properties of oxides], Moscow, Metallurgiiia, 1978, 472 p. (in Russian)
285. Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu. A., Ivanov V. P., Voloshin A.V. Shadow spectral filming: a method of investigating electrothermal atomization. Part 1. Dynamics of formation and structure of the absorption layer of thallium, indium, gallium and aluminium atoms. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, vol. 6, pp. 505-519. doi: 10.1039/JA9910600505
286. Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Ivanov V. P., Voloshin A.V., Dittich K. Shadow spectral filming: a method of investigating electrothermal atomization. Part 2. Dynamics of formation and structure of the absorption layer of aluminium, indium and gallium molecules, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, vol. 7, pp. 675-683. doi: 10.1039/JA9920700675
287. Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Voloshin A.V. Shadow spectral filming: a method of investigating electrothermal atomization. Part 3. Dynamics of longitudinal propagation of an analyte within graphite furnaces. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, vol. 8, pp. 387-395. doi: 10.1039/JA9930800387
288. Volynsky A.B. Catalytic processes in graphite furnaces for electrothermal atomic absorption spectrometry (Review). *Spectrochim. Acta*, Part B, 1996, vol. 51, no. 13, pp. 1573-1589. doi: 10.1016/S0584-8547(96)01545-5
289. Volynsky A.B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry (Review). I. General approach. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1998, vol. 53, no. 4, pp. 509-535. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00093-7
290. Volynsky A.B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry (Review). II. Practical aspects. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1998, vol. 53, no. 12, pp. 1607-1645. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00221-3
291. Katskov D., Mofolo R., Tittarelli P. Energy transfer caused by reactions in graphite tube atomizer. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2001, vol. 56, no. 9, pp. 1625-1644. doi: 10.1016/S0584-8547(01)00249-X
292. Katskov D., Darangwa N., Grotti M., Chemically assisted release of transition metals in graphite vaporisers for atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2006, vol. 61, no. 5, pp. 554-564. doi: 10.1016/j.sab.2006.03.013
293. Eliashevich M.A. [Atomic and molecular spectroscopy], Moscow, Fismatgis, 1962, 892 p. (in Russian).
294. Jackson J.G., Fonseca R.W., Holcombe J. A. Migration of Ag, Cd and Cu into highly oriented pyrolytic graphite and pyrolytic coated graphite. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1995, vol. 50, no. 14, pp. 1837-1846. doi: 10.1016/0584-8547(95)01377-6
295. Katskov D.A., Shwarzer R., Marais P.J.J., McCrindle R.I. Diffusion of molecular vapors through heated graphite. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1995, vol. 50, no. 8, pp. 763-780. doi: 10.1016/0584-8547(94)00165-R
296. Heitmann U., Becker-Ross H., Florek S., Huang M.D., Okruss M. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, vol. 21, pp. 1314-1320. doi: 10.1039/B607384K
297. Colares L., Pereira E.R., Merib J., Silva J.C., Silva J.M., Welz B., Carasek E., Borges D.L.G. Application of disposable starch-based platforms for sample introduction and determination of refractory elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, vol. 30, pp. 381-388. doi: 10.1039/C4JA00391H
298. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. Identification of molecular spectra, Chapman & Hall, 3d Ed. 1965, 369 p.
299. ASTM Standard D 6732-02, "Standard Test Method for Determination of Copper in Jet Fuels by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry," *ASTM International*, W. Conshohocken, PA, USA, 2005.
300. ASTM Standard D 4239-05 Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods, *ASTM International*, W. Conshohocken, PA, USA, 2005.
301. Slavin W., Carnrick G.R. The possibility of standardless furnace atomic absorption spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, vol. 39, no. 2-3, pp. 271-282. doi: 10.1016/0584-8547(84)80035-X
302. L'vov B.V. A continuum source vs. linear source on the way toward absolute graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta*, Part B, 1999, vol. 54, no. 11, pp. 1637-1646. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00087-7

Применение программы МАТЛАБ для моделирования процессов атомизации

Следующая последовательность действий рекомендуется при моделировании процессов атомизации оксидов в трубчатых графитовых атомизаторах [227].

После установки программы МАТЛАБ (версия 6 или более поздняя) следует скопировать и сохранить файлы *Main* и *Data* в специальной Matlab m папке. В представленном примере по моделированию атомизации Mn эти файлы названы *MnMain* *MnData*; для других элементов это может быть, например, *PbMain* и *PbData* для Pb. Соответствующие поправки должны быть внесены в названия и в содержания файлов (1 и 5 строка, соответственно). Справочные данные по термодинамическим характеристикам процессов (1-5) (энтропия и энтальпия, H1, S1, H2, S2, etc.) должны быть введены в *Data* файл (удалив символ %) вместе с константой равновесия, например, $K1 = \exp(S1/R - H1/(R \cdot T))$ вместо $K1 = 0$.

Геометрия печи, поток аргона, температуры пиролиза и атомизации, время и другие параметры можно изменять в соответствии с моделируемыми условиями эксперимента. Начальные условия, в том числе, температура, количество частиц каждого сорта и интегральная абсорбция в произвольных единицах должны быть введены в *Main* file. В приведенном примере для Mn использовались начальные условия: температура пиролиза 1573 K, 3000 условных частиц оксида и 0 для других параметров. Результаты расчета можно представить на одной или нескольких диаграммах, что также должно быть отражено в *Main* файле. Для начала расчетов надо включить МАТЛАБ, вывести в текущую директорию файлы *Main* и *Data*, а в командную строку ввести имя *Main* файла (например, *MnMain*).

MATLAB 6.1 Script:

Data file: Mndata

function derivs=Mndata(t,y)

```
T=y(1);           % Temperature of the tube, K
OXc=y(2);         % Amount of oxide in condensed phase, arbitrary units
Mc=y(3);          % Amount of metal formed from oxide in condensed phase
O2=y(4);          % Amount of oxygen in gas phase
OXg=y(5);         % Amount of oxide in gas phase
MCc=y(6);         % Amount of metal in condensed phase as carbide
M2g=y(7);         % Amount of metal as dimers in gas phase
Mg=y(8);          % Amount of metal as atoms in gas phase
A=y(9);           % Integrated absorbance, arbitrary units
Q=y(10);          % Normalized integrated absorbance, arbitrary units
% CONSTANTS, PARAMETERS AND VARIABLES
NA=6.022e23;      % Avogadro constant, mol-1
R=8.314;          % Gas constants J*(K*mol)-1
P=1.013e5;        % Atmospheric pressure, Pa
dm = 3.0e-10;     % Average diameter of atoms and molecules
B=6e8;            % dm2*P*NA/R, K/m
L=0.02;           % Tube length, m
D=0.006;          % Tube diameter, m

Tp=1573;          % Pyrolysis temperature, K
tp=0.2;           % Pyrolysis time, s
Ta=2373;          % Atomization temperature, K
h=2000;           % Heating rate, K/s
c=0;              % Ar flow, m3/s
te=3.67e-3;       % Coefficient of thermal expansion for Ar K-1
Dif0=1.2e-5;      % Coefficient of diffusion for sample vapor in Ar, m2/s;
n=1.8;            % Average temperature factor for diffusion
Dif=Dif0*(T/298)n; % Coefficient of diffusion for sample vapor in Ar, m2/s;
%H1=;            % Entropy of reaction (1) MO(c)→MO(g), J/mol
%S1=;             % Entropy of reaction (1), J/(mol*K)
K1=0;             % Equilibrium constant of reaction (I)
H2=281000;        % Entropy of reaction (2) M(c)→M(g), J/mol
S2=141.6;         % Entropy of reaction (2), J/(mol*K)
K2=exp(S2/R-H2/(R*T)); % Equilibrium constant of reaction (II)
%H3=;             % Entropy of reaction (3) M(c)→0.5 M2(g), J/mol
%S3=;             % Entropy of reaction (3), J/(mol*K)
K3=0;             % Equilibrium constant of reaction (III)
```

```

H4=384900;          % Entropy of reaction (4) MO(c)→M(c)+0.5 O2, J/mol
S4=74.8;           % Entropy of reaction (4), J/(mol×K)
K4=exp(S4/R-H4/(R*T)); % Equilibrium constant of reaction (IV)
H7=-286000;        % Entropy of reaction (5) M(g)+ nC(c)→ MCn(c), J/mol
S7=-142.47;        % Entropy of reaction (5), J/(mol×K)
K7=exp(S7/R-H7/(R*T)); % Equilibrium constant of reaction (VII)
C=1;               % Surface area attributed to vacancies in graphite lattice
%EQUATIONS:
z1=(h-h*(sign(T-Ta)+1)/2)*(sign(t-tp)+1)/2; % Temperature
v1=8*Dif/L+2*c*te*T/(3.14*D^2)+te*L*z1; % Average velocity of mass transfer for metal atoms and dimers
v2=8*(1+4*L^2/D^2)*Dif/L+2*c*te*T/(3.14*D^2)+te*L*z1; % Average velocity of transfer for oxygen and oxide molecules
z2=-v2*(B/T)*(K1+K4)*OXc; % Oxide in condensed phase
z3=(B/T)*(v2*K4*OXc-v1*(K2+K3)*Mc); % Metal in condensed phase formed from oxide
z4=v2*((B/T)*K4*OXc-L^(-1)*O2); % Oxygen
z5=v2*((B/T)*K1*OXc-L^(-1)*OXg); % Oxide in gas phase
z6=v1*(4*Mg*C/D-(B/T)*K7*MCc); % Metal-carbon compound on the wall
z7=v1*((B/T)*K3*Mc-L^(-1)*M2g); % metal as dimers in gas phase
z8=v1*(B/T)*K2*Mc +(v2-v1)*(B*x/T)*K1*OXc-z6-v1*Mg/L; % metal as atoms in gas phase
z9=Mg; % integrated absorbance (arbitrary units)
z10=L^(-1)*v1*Mg; % normalized integrated absorbance
derivs=[z1;z2;z3;z4;z5;z6;z7;z8;z9;z10];

```

Main File: Mnmain

```

clear
options = odeset('RelTol',1e-6,'AbsTol',[1e-9]);
tspan= [0:0.03:2];
y0=[800 3000 0 0 0 0 0 0 0 0]
[t,y]=ode15s('Mndata', tspan, y0, options);
figure (1)
plot(t,y(:,1),t,y(:,2),t,y(:,3),t,y(:,8),t,y(:,9),t,y(:,10))
%title('Oxide, metal free and bound by carbon in condensed phase');
xlabel('Time, s');
ylabel('Temperature, K; Amount, arbitrary units');
hold on

```

Спектры поглощения паров галогидных соединений щелочноземельных металлов

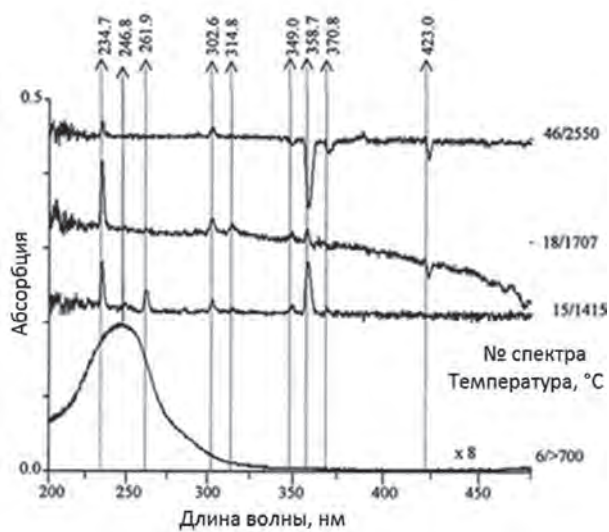


Рис. А2-1. 100 мкг BeCl₂ (суспензия в хлороформе).
Fig. А2-1. 100 µg BeCl₂ (slurry in chloroform).

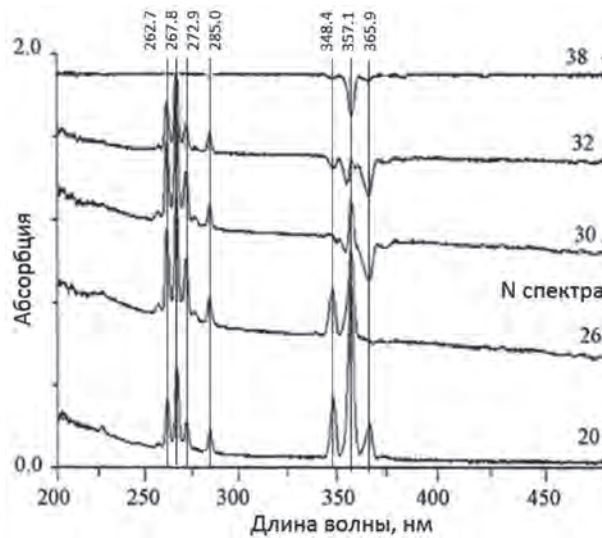


Рис. А2-3. 100 мкг MgF₂ (суспензия в воде).
Fig. А2-3. 100 µg MgF₂ (slurry in water).

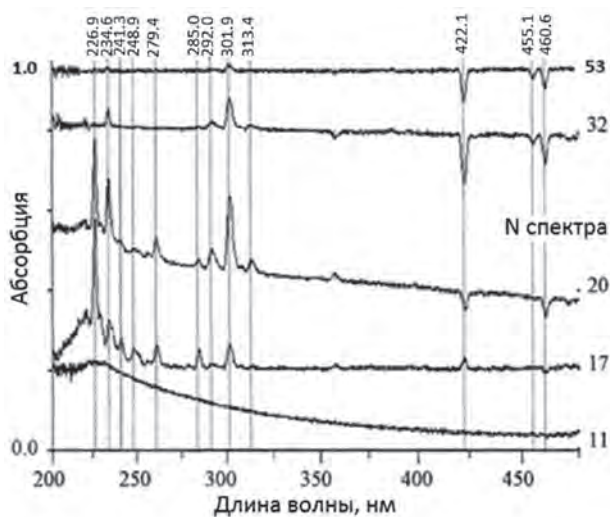


Рис. А2-2. 100 мкг BeF₂ (суспензия в воде).
Fig. А2-2. 100 µg BeF₂ (slurry in water).

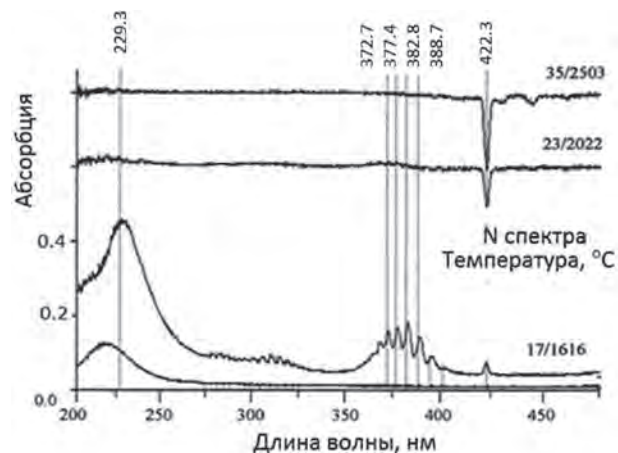


Рис. А2-4. 100 мкг CaCl₂ (водный раствор).
Fig. А2-4. 100 µg CaCl₂ (water solution).

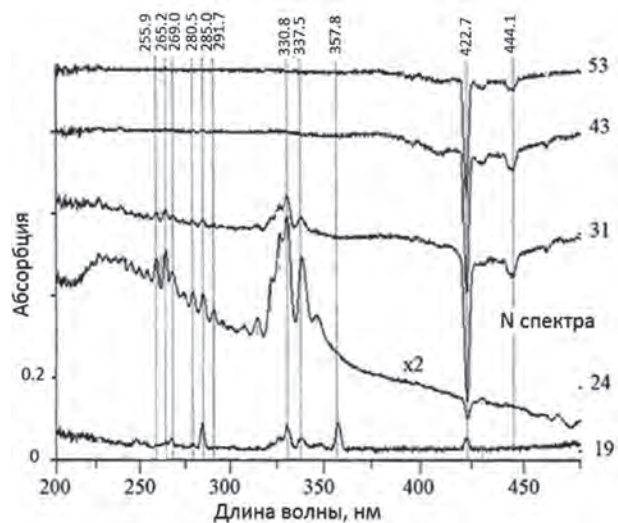


Рис. А2-5. 100 мкг CaF₂ (суспензия в воде).
Fig. А2-5. 100 µg CaF₂ (slurry in water).

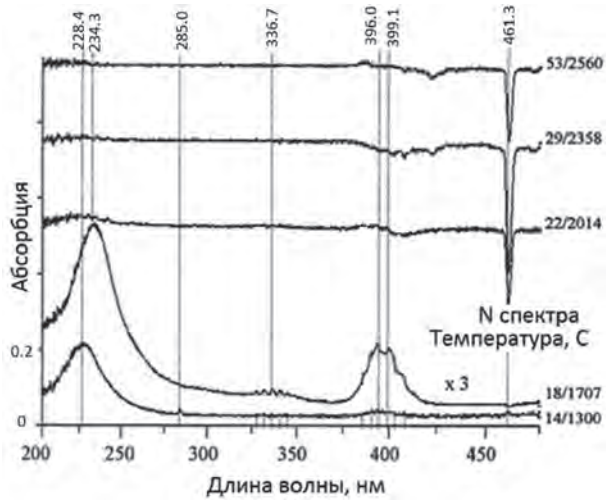


Рис. А2-6. 100 мкг Sr (водный раствор SrCl₂).
 Fig. А2-6. 100 µg Sr (water solution SrCl₂).

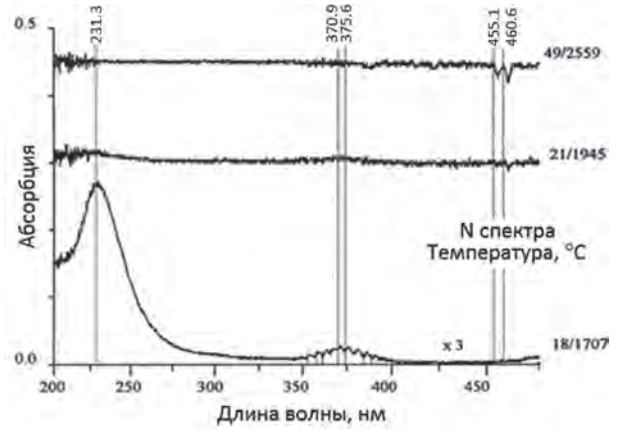


Рис. А2-8. 100 мкг BaCl₂ в водном растворе.
 Fig. А2-8. 100 µg BaCl₂ in water.

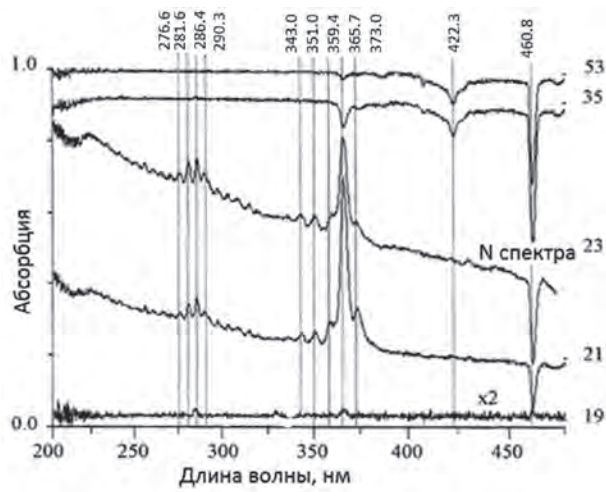


Рис. А2-7. 100 мкг SrF₂ (суспензия в воде).
 Fig. А2-7. 100 µg SrF₂ (slurry in water).

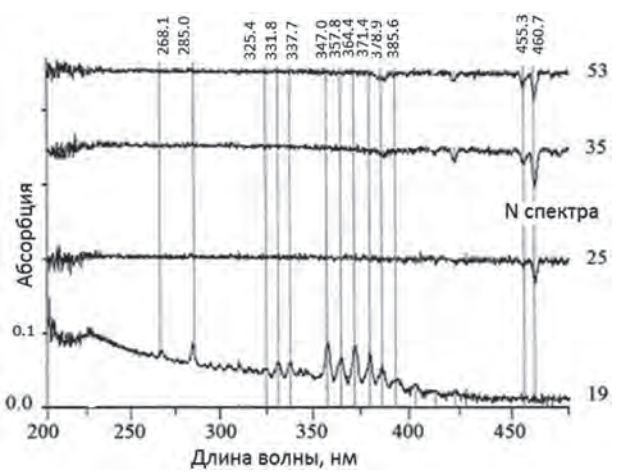


Рис. А2-9. 100 мкг BaF₂ (суспензия в воде).
 Fig. А2-9. 100 µg BaF₂ (slurry in water).

Спектры поглощения соединений серы

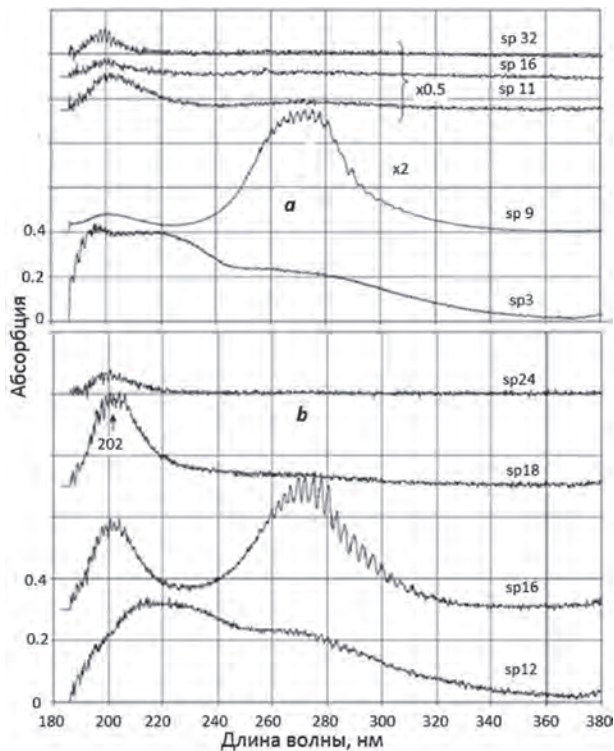


Рис. А3-1. Сухой остаток 10 мкл 1 %-ного раствора серы в этаноле (а) и CCl_4 (b) в графитовой печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (b).

Fig. А3-1. Dry residue of 10 μ L of 1 % sulfur solution in ethanol (a) and CCl_4 (b) in a pyrocoated tube (a) and filter furnaces (b).

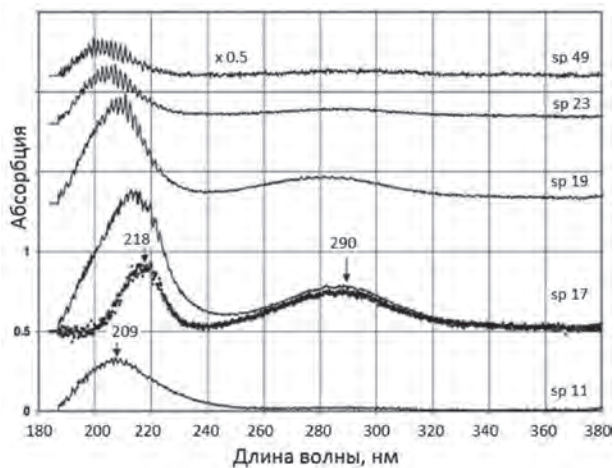


Рис. А3-2. Сухой остаток 10 мкл 1 % раствора серной кислоты в печи с пиропокрытием. Точками показана разность абсорбции в спектрах sp.17 и sp.11 после нормирования при 200 нм.

Fig. А3-2. Dry residue of 10 μ L of 1 % sulfuric acid in a pyrocoated tube. The dots show difference between spectra sp. 17 and sp. 11 after normalization at 200 nm.

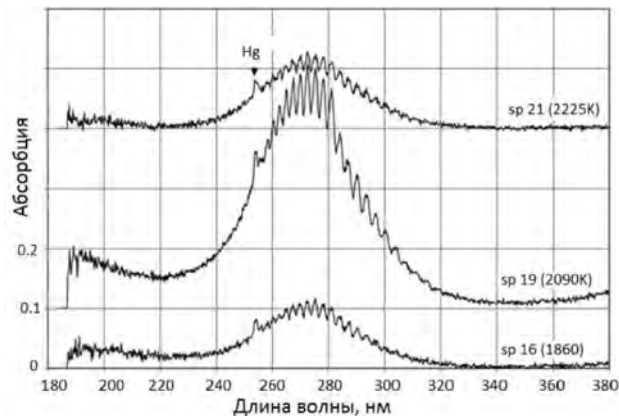


Рис. А3-3. 10 мкг сульфида ртути HgS (суспензия в воде) в графитовой печи с пиропокрытием.

Fig. А3-3. 10 μ g of mercury sulfide HgS (slurry in water) in a pyrocoated tube.

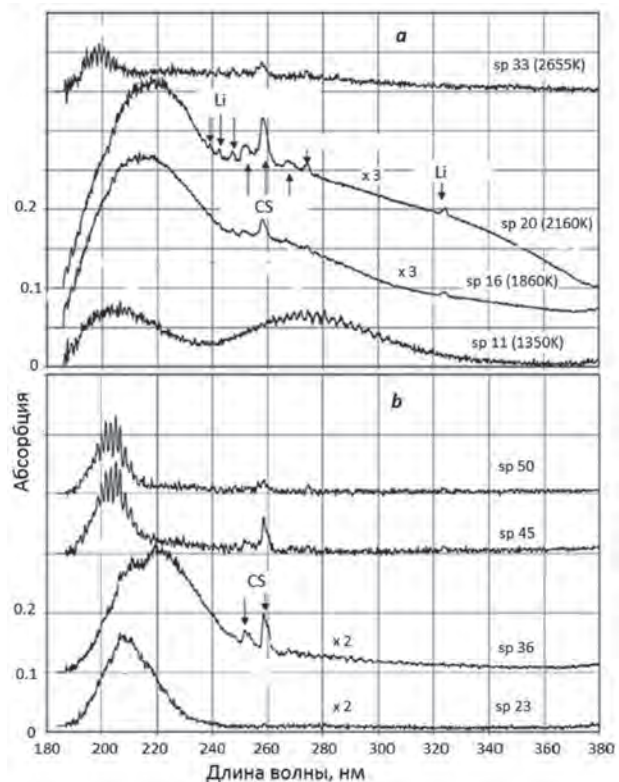


Рис. А3-4. 10 мкг сульфата лития Li_2SO_4 в печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (b).

Fig. А3-4. 10 μ g of lithium sulfate Li_2SO_4 in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b)

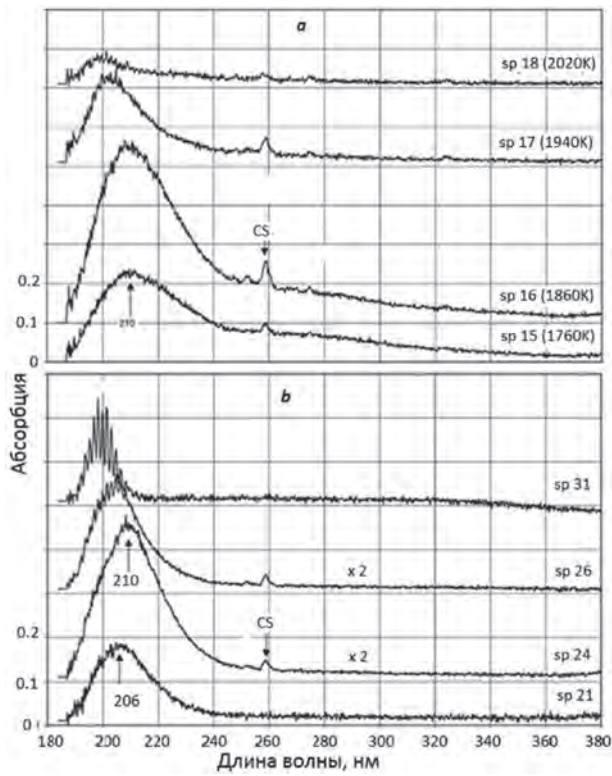


Рис. А3-5. 10 мкг сульфида лития LiS (суспензия в воде) в печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (б).
 Fig. А3-5. 10 µg of lithium sulfide LiS (slurry in water) in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b).

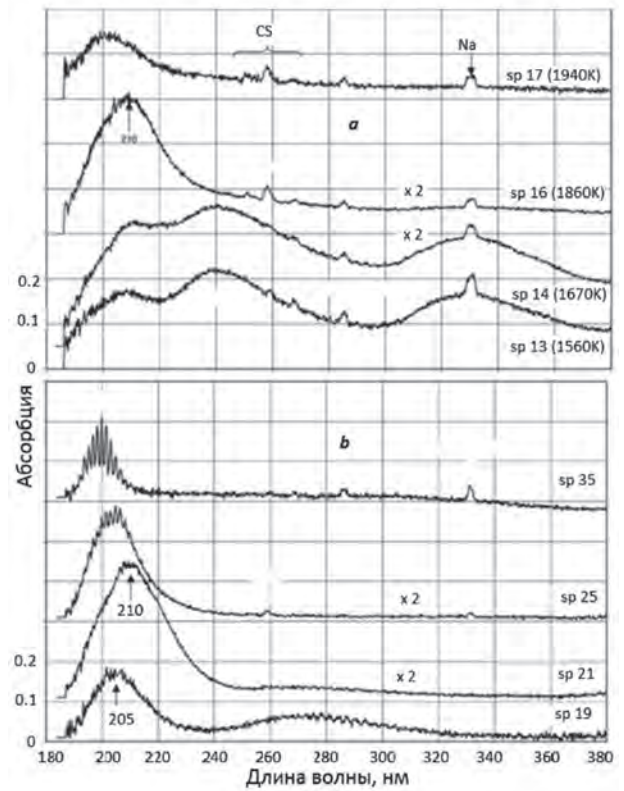


Рис. А3-7. 1 мкг сульфида натрия NaS (суспензия в воде) в печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (б).
 Fig. А3-7. 1 µg of sodium sulfide NaS (slurry in water) in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b).

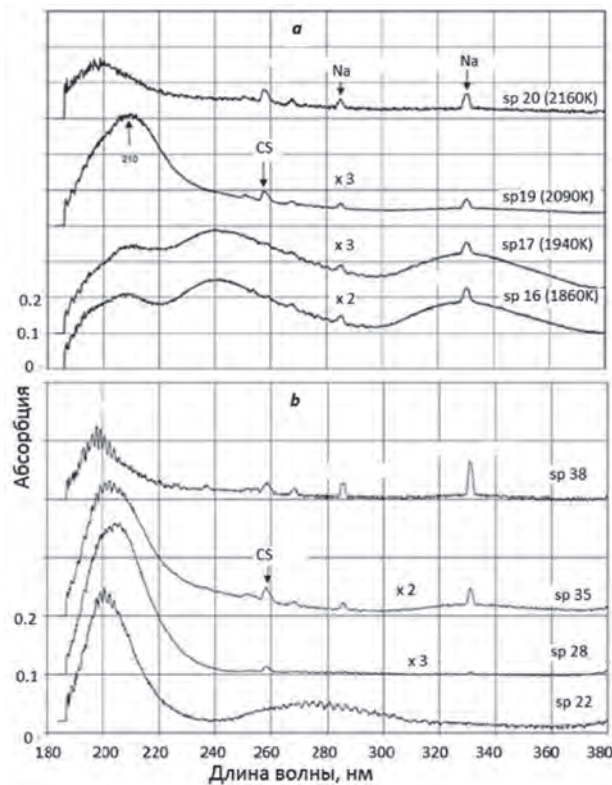


Рис. А3-6. 10 мкг сульфата натрия Na₂SO₄ в печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (б).
 Fig. А3-6. 10 µg of sodium sulfate Na₂SO₄ in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b).

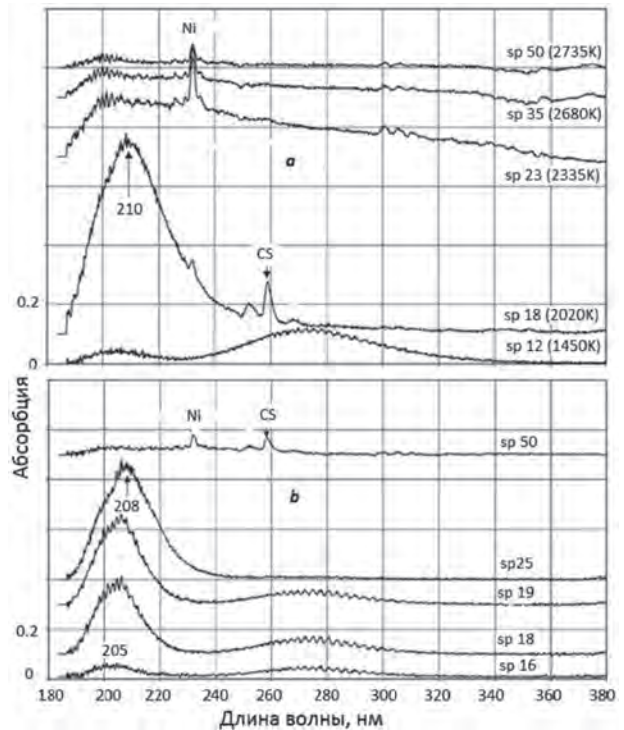


Рис. А3-8. 10 мкг сульфида никеля NiS (суспензия в воде) в печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (б).
 Fig. А3-8. 10 µg of nickel sulfide NiS (slurry in water) in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b).

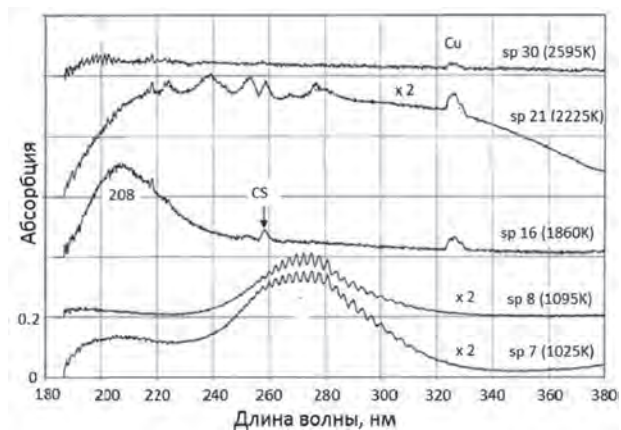


Рис. А3-9. 10 мкг сульфида меди CuS (суспензия в воде) в графитовой печи с пиропокрытием.

Fig. A3-9. 10 µg of copper sulfide CuS (slurry in water) in a pyrocoated tube.

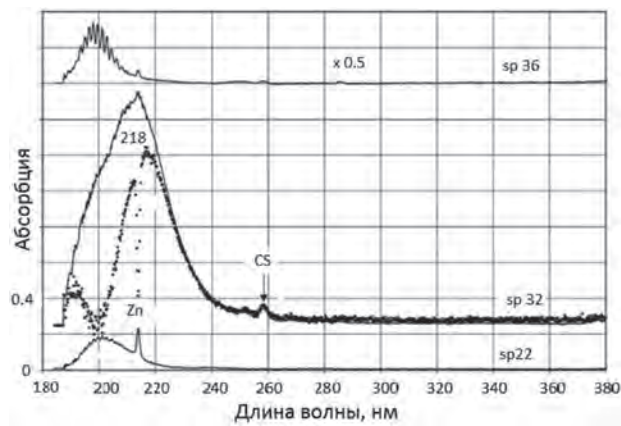
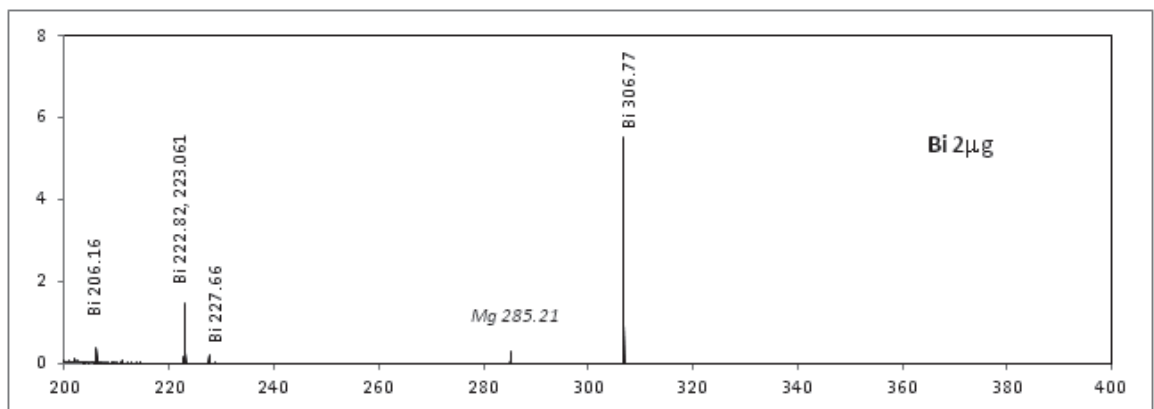
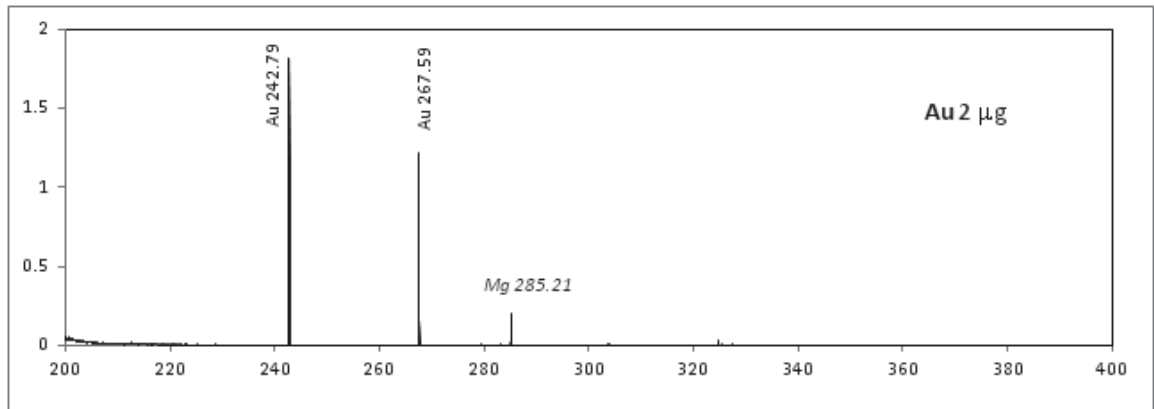
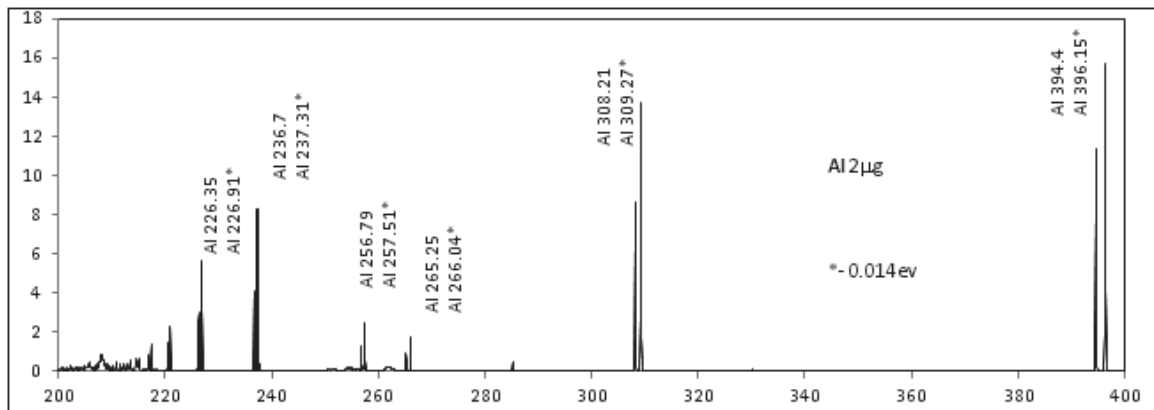
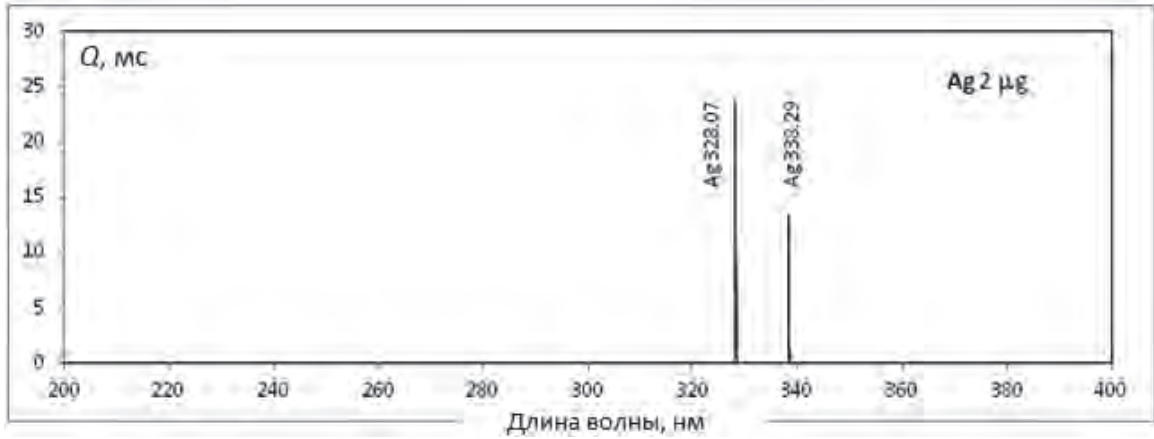
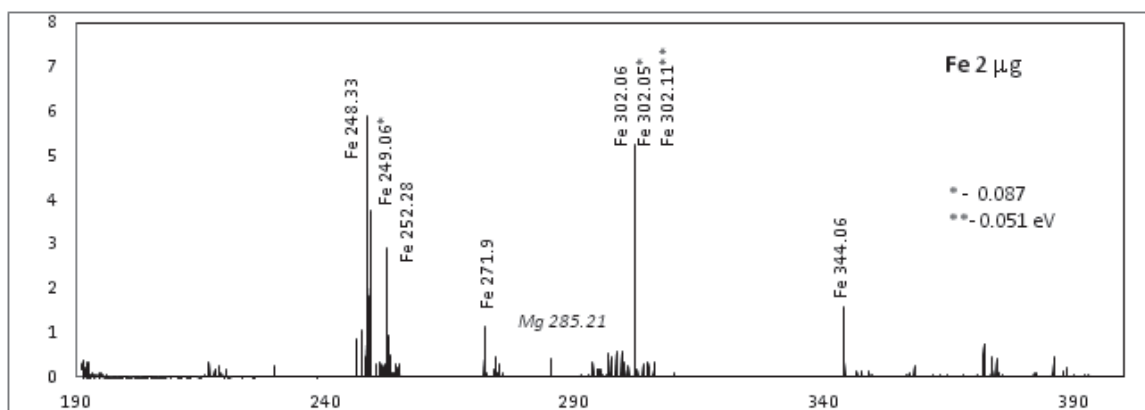
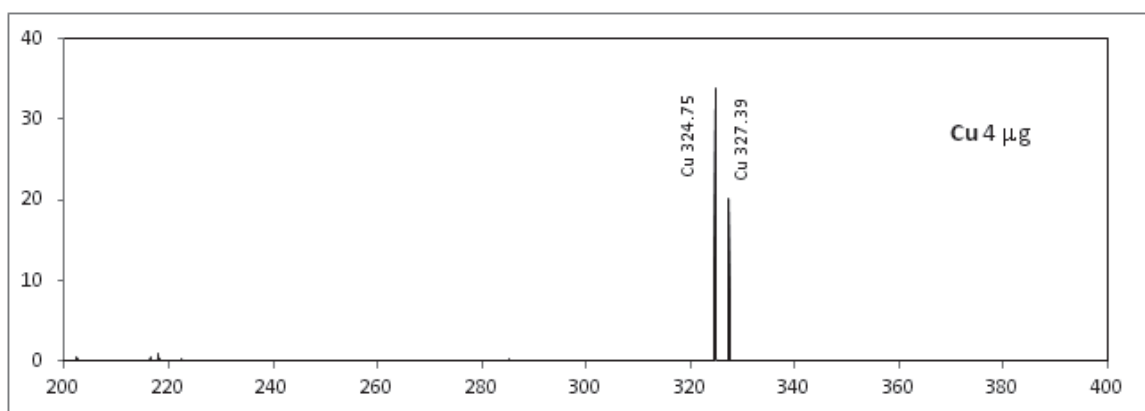
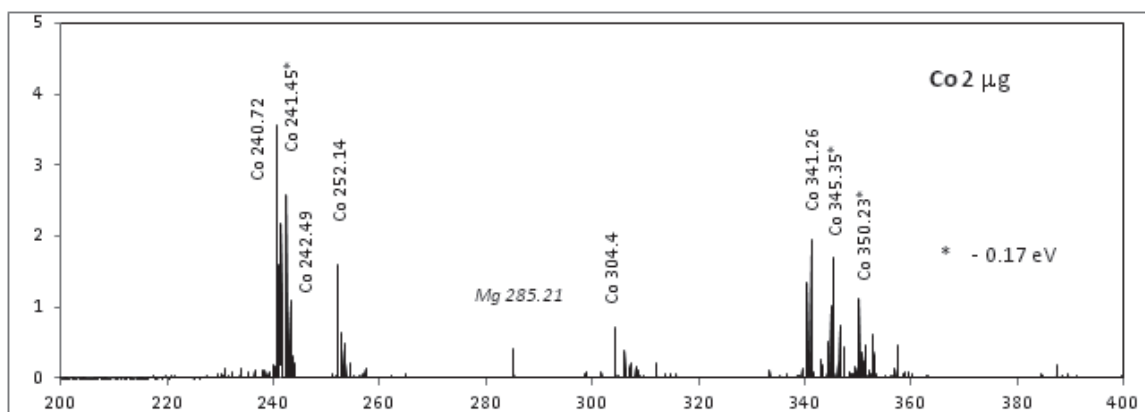
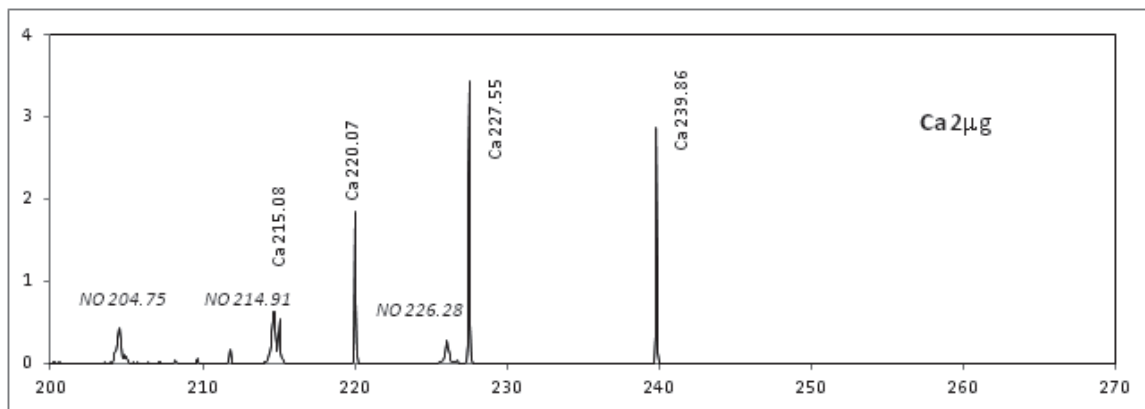


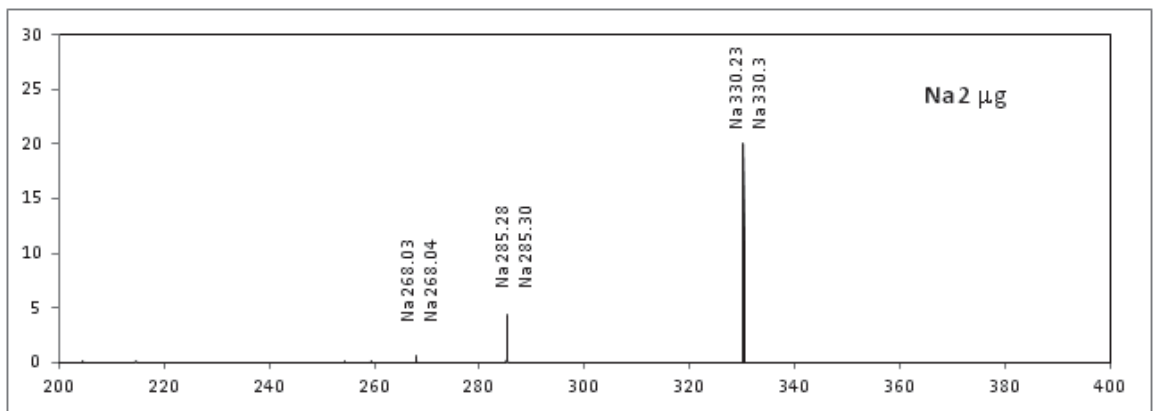
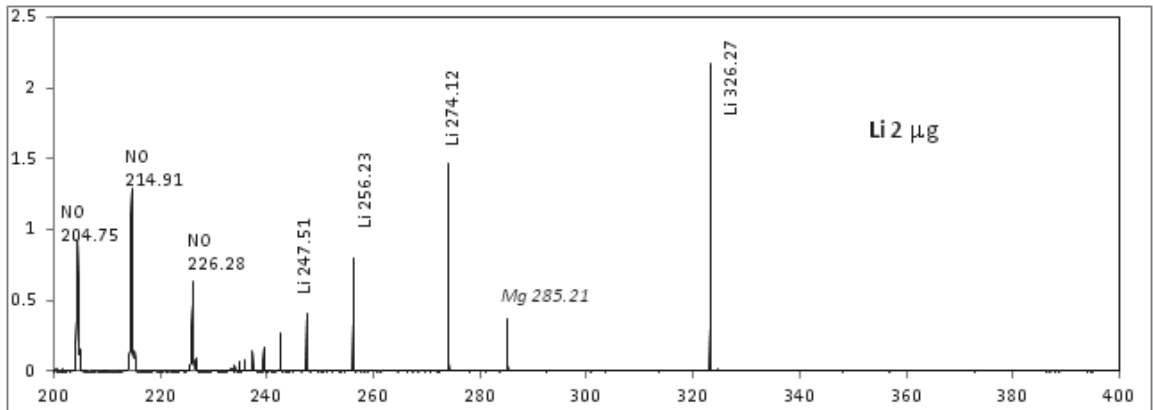
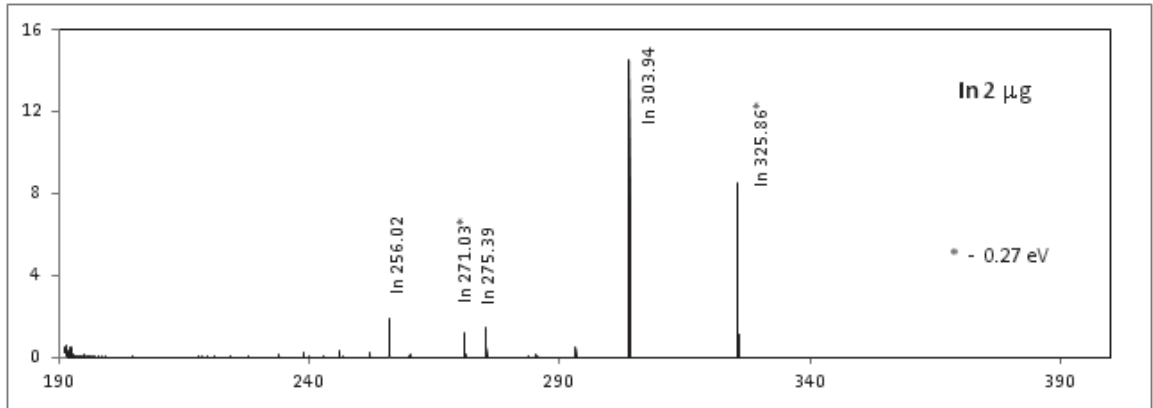
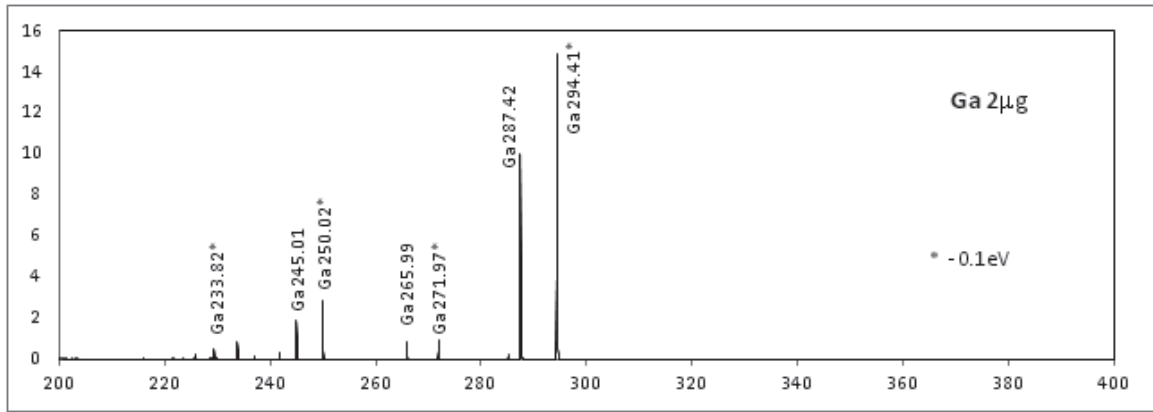
Рис. А3-10. 10 мкг сульфида цинка ZnS (суспензия в воде) в печи с графитовым фильтром. Точками показана разность абсорбции в спектрах sp. 32 и sp. 22 после нормирования при 200 нм.

Fig. A3-10. 10 µg of zinc sulfide ZnS (slurry in water) in the filter furnace. The dotted line shows the difference of sp.32 and sp.22 after normalization at 200 nm.

Интегральные спектры поглощения паров элементов







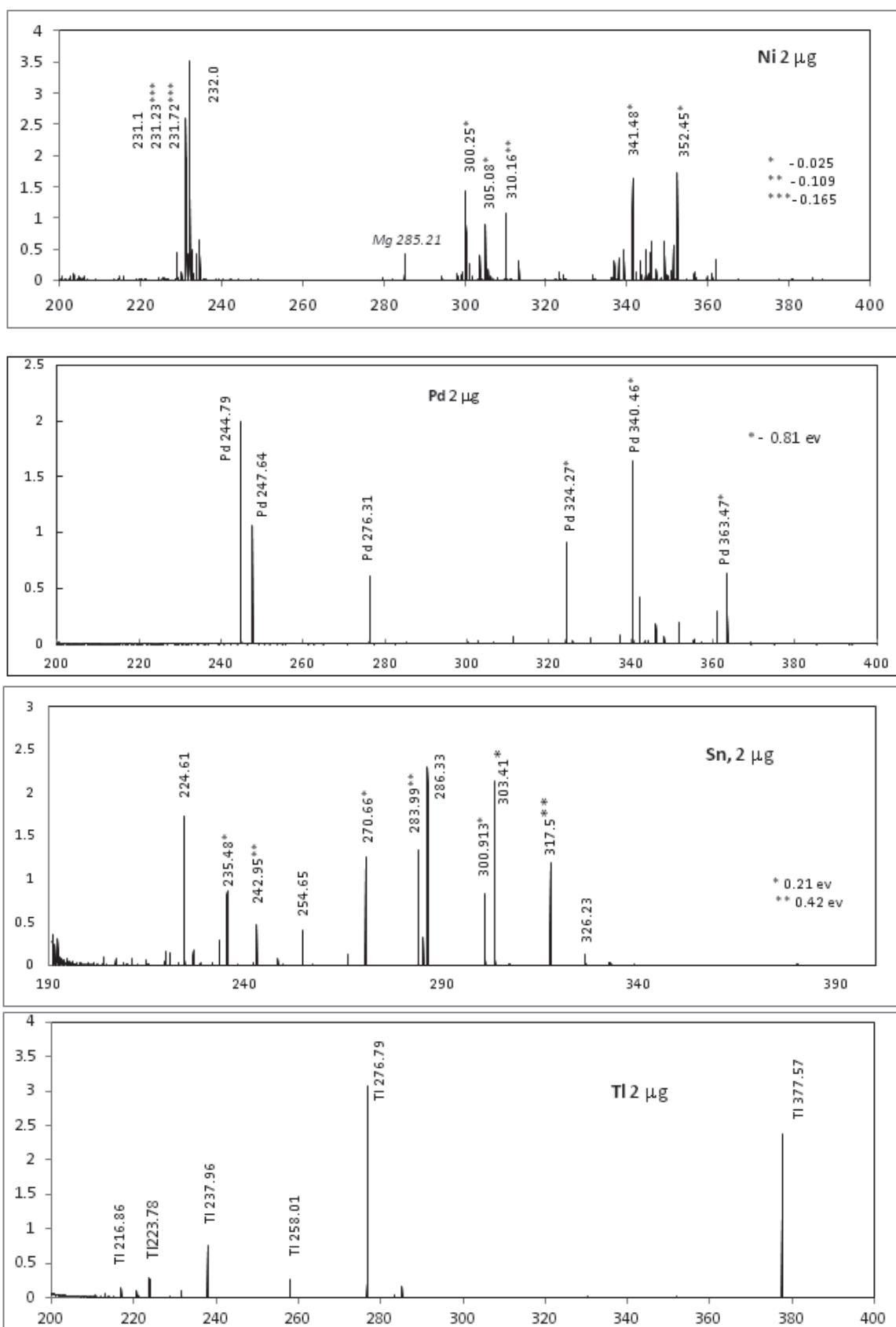


Рис. А-4.1. Интегральные спектры поглощения паров элементов в GTA после коррекции спектральных помех и линеаризации зависимости абсорбции от концентрации атомного пара.

Fig. A-4.1. Integrated atomic absorption spectra of elements in a GTA after Bg correction and linearization of function absorption vs. concentration of atomic vapor.

Атомно-абсорбционный спектрометр «Колибри-ААС» для одновременного многоэлементного анализа

*С.С. Болдова^{1,2}, *В.А. Лабусов^{1,2,3}, Д.А. Кацков⁴, Д.О. Селюнин^{1,2},
М.С. Саушкин^{1,2}, И.А. Зарубин^{1,2,3}, З.В. Семёнов^{1,2}*

¹Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 1

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 1

³Новосибирский государственный технический университет,
Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

⁴Технологический Университет Тиване, ЮАР, Претория, 0001

*Адрес для переписки: Лабусов Владимир Александрович, E-mail: labusov@vmk.ru

Поступила в редакцию 15 ноября 2018 г., после исправления – 19 ноября 2018 г.

Настольный атомно-абсорбционный спектрометр с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором для одновременного определения элементов сконструирован на базе полихроматора «Колибри-2» и многоканального анализатора спектров МАЭС с линейкой фотодетекторов. Прибор осуществляет быстрый мониторинг спектра поглощения в диапазоне длин волн 190-360 нм с временем однократной экспозиции 5 мс при 1-2 секундных импульсах атомизации пробы. Высокая светосила спектрометра позволяет использовать в качестве источника излучения непрерывного спектра дейтериевую лампу малой мощности. Термообработка и атомизация пробы проводятся в продольно нагреваемой трубчатой печи с программируемым нагревом. Обработка спектральных данных, включающая регистрацию абсорбции, учет спектрального фона, линейризацию зависимости абсорбции от концентрации атомного пара и построение градуировочных графиков, производится автоматически с помощью модифицированной программы «Атом». На примере анализа серии многоэлементных растворов показано, что, несмотря на сравнительно низкое спектральное разрешение, прибор позволяет осуществлять прямое одновременное определение элементов по резонансным линиям в диапазоне концентраций до 4 порядков. При этом пределы обнаружения элементов оказываются сравнимыми или ниже аналогичных показателей для последовательного атомно-абсорбционного анализа с пламенной атомизацией или атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. Сопоставление результатов прямого определения микро- и макрокомпонентов в водах рек Горного Алтая с данными лаборатории изотопно-геохимических методов анализа Института геологии и минералогии СО РАН подтвердило правильность анализа. На данном этапе разработки спектрометр «Колибри-ААС» может заменить в аналитических лабораториях пламенные ААС приборы для последовательного определения элементов в растворах. В перспективе, по мере совершенствования технологии атомизации и программного обеспечения, предполагается использовать спектрометр для анализа твердых и жидких органических и неорганических веществ.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, спектрометр, электротермический атомизатор, одновременный многоэлементный анализ, источник непрерывного спектра.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 4, pp. 443-450

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.002

“Kolibri-AAS” atomic absorption spectrometer for the simultaneous multielement analysis

*S.S. Boldova^{1,2}, *V.A. Labusov^{1,2,3}, D.A. Katskov⁴, D.O. Selyunin^{1,2},
M.S. Saushkin^{1,2}, I.A. Zarubin^{1,2,3} and Z.V. Semenov^{1,2}*

¹Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Koptuyuga, 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

²VMK-Optoelektronika, pr. Akademika Koptuyuga, 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

³Novosibirsk State Technical University, pr. K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

⁴Tshwane University of Technology, Pretoria, 0001, South Africa

*Corresponding author: Vladimir A. Labusov, E-mail: labusov@vnmk.ru

Submitted 15 November 2018, received in revised form 19 November 2018

A desktop continuum source electrothermal atomic absorption spectrometer for the simultaneous multielement determination was developed based on a “Kolibri-2” polychromator and a MAES multichannel spectrum analyzer with a photodetector linear array. The device provided rapid monitoring of absorption spectra in the wavelength range of 190–360 nm with a single exposure time of 5 ms and atomization pulses of 1–2 seconds. The high luminosity of the spectrometer made it possible to use a low-power deuterium lamp as a continuum source. The heat treatment and the atomization of the samples was carried out in a longitudinally heated tube furnace with programmable heating. The processing of the spectral data, including the recording of the absorption, subtraction of the spectral background, linearization of the dependence of absorption on the concentration of atomic vapor, and the construction of the calibration graphs was performed automatically using a modified “Atom” software algorithm. The analysis of the series of multielement solutions had shown that, despite the relatively low spectral resolution, the device allowed for the direct simultaneous determination of elements by resonance lines in a concentration range of up to 4 orders of magnitude. Furthermore, the detection limits of the elements were comparable to or lower than those for the sequential flame atomic absorption spectrometry or the inductively coupled plasma atomic emission analysis. The comparison of the results of direct determination of micro and macro components in water from the rivers of Gorny Altai and the Laboratory of Isotope-Geochemical Methods of Analysis of the Institute of Geology and Mineralogy (IGM), SB RAS confirmed the correctness of the analysis. At this stage of the development, “Kolibri-AAS” spectrometers could replace flame AAS instruments for the sequential determination of elements in solutions in analytical laboratories. In the future, as the atomization technique and software are improved, the spectrometer could be used to analyze solid and liquid organic and inorganic substances.

Keywords: atomic absorption spectrometry, spectrometer, electrothermal atomizer, simultaneous multi-element analysis, continuum source.

Введение

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с пламенными или электротермическими (ЕТ) атомизаторами и источниками линейчатого спектра широко используется в аналитических лабораториях для анализа жидких проб. За последнее десятилетие инструментальная база метода была радикально преобразована: вместо простых монохроматоров с разрешением 0.1–0.2 нм и набора ламп, необходимых при последовательном определении элементов, появились более сложные приборы на базе эшелле спектрометров высокого разрешения (НР), оснащенных единственным источником непрерывного спектра (С), позволяющие ускорить и автоматизировать процесс анализа [1]. Сохраняющаяся возможность селективного выбора оптимальных условий определения разных элементов при ЕТ атомизации и низкие пределы обнаружения дополняют список достоинств новой коммерческой техники измерений (спектрометры ContrAA Analytik Jena [2]).

При значительном усложнении (и удорожании) аппаратуры новое поколение приборов сохраняет главный недостаток традиционной ЕТ атомно-абсорбционной (АА) спектроскопии с импульсной атомизацией проб – невозможность одновременного наблюдения и исследования последовательности спектров поглощения паров анализируемого вещества в интервале длин волн 190–450 нм, включающем основные резонансные линии определяемых элементов. При попытках решения этой задачи на базе НР-С эшелле приборов основные затруднения вызывают проблемы быстрого действия матриц фотодетекторов и стабилизации излучения источников непрерывного спектра; ограниченный диапазон линейности градуировочных графиков также затрудняет одновременное определение элементов при вариациях их концентраций в пробах. Предложенные приемы

фрагментации эшелле спектра и стабилизации излучения ксеноновой дуги с помощью лазера пока не привели к созданию коммерческого прибора.

Быструю трансформацию молекулярных и атомных спектров поглощения в интервале длин волн 200–400 нм при импульсной ЕТ атомизации проб наблюдали в работах [3, 4] с помощью спектрального прибора с разрешением 0.12 нм и линейки ПЗС (прибор с зарядовой связью) детектора при частоте опроса 100 спектров/с. Сравнительно низкое разрешение прибора оказалось, тем не менее, достаточным для разделения основных линий поглощения большинства элементов, а высокая светосила позволила использовать в качестве стабильного источника излучения непрерывного спектра дейтериевую лампу. Уменьшение, в сравнении с НР приборами, спектрального разрешения привело примерно к 50–100-кратной потере чувствительности определений, однако предложенный способ линейризации градуировочных графиков в широком интервале концентраций отчасти компенсировал этот недостаток.

В целом, характеристики установки [4] показали перспективу создания простого АА анализатора для одновременного определения элементов. Соответственно, целью данной работы является создание прототипа коммерческого многоэлементного атомно-абсорбционного спектрометра и оценка его аналитических возможностей.

Устройство прибора

На рис. 1 представлена схема разработанного нами спектрометра «Колибри-ААС». Основными компонентами прибора являются полихроматор, источник непрерывного спектра и электротермический атомизатор. Прототип выполнен в настольном варианте (рис. 2) размером: 900x450x280 мм плюс выносной источник питания атомизатора размером 380x260x160 мм.

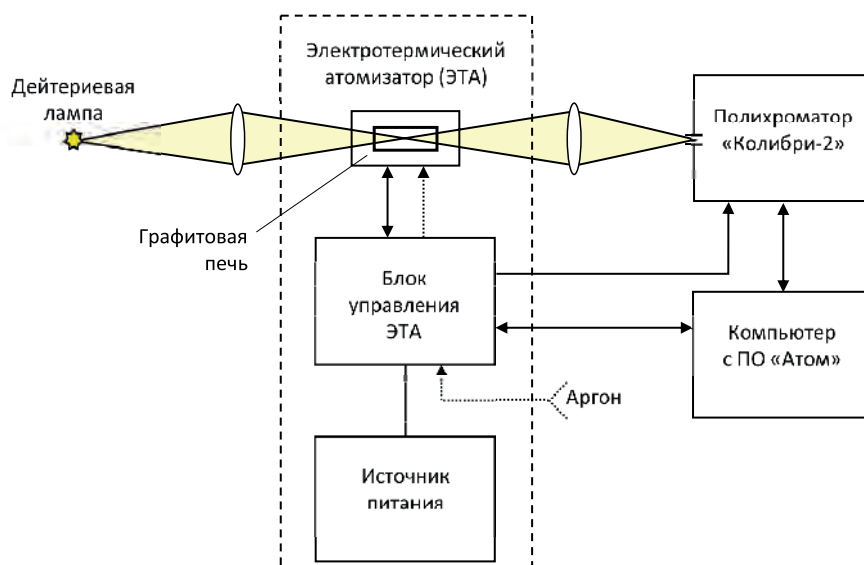


Рис. 1. Схема атомно-абсорбционного спектрометра «Колибри-ААС».

Fig. 1. Schematic diagram of "Kolibri-AAS" atomic absorption spectrometer.

Малогобаритный полихроматор «Колибри-2» (производство предприятия «ВМК-Оптоэлектроника») в варианте исполнения со спектральным диапазоном 190-360 нм и разрешением 0.1 нм при ширине входной щели 7 мкм [5] оснащен решеткой 1440 штрихов/мм и анализатором МАЭС с линейкой ПЗС фотодетекторов БЛПП-2000 [6].

Источником излучения является дейтериевая лампа X2D2 Hamamatsu с выходным окном из MgF_2 . Спектр лампы показан на рис. 3.

ЭТ атомизатор состоит из контактной группы с графитовой печью, блока управления и источника питания от однофазной сети 220 В. Максимальная потребляемая мощность атомизатора составляет 2 кВт. Сменные графитовые контакты позволяют использовать продольно нагреваемые печи длиной от 18 до 28 мм и внутренним диаметром от 2.5 до 5 мм. Конструкция предусматривает охлаждение контактов по замкнутому циклу и защиту внешней поверхности печи потоком аргона. Программа, задающая температуру, темп нагрева и поток аргона через внутреннюю полость печи формируется в блоке управления. Скорость нарастания температуры графитовой печи в режиме атомизации может быть выбрана в

диапазоне от 1 до 10 тысяч $^{\circ}C/c$. Для стабилизации температуры печи от 400 до 2800 $^{\circ}C$ использован яркостной пирометр на основе фотодиода InGaAs с производительностью 1000 измерений/с. Примеры температурных регистрограм при нагреве печи длиной 26 и внутренним диаметром 5.5 мм приведены на рис. 4 для скоростей нагрева 4750, 3275, 2000, 1300 $^{\circ}C/c$ соответственно.

Управление спектрометром, регистрация и обработка данных

Измерительная процедура включает стандартные для АА анализа стадии дозирования пробы и нагрева печи по заданной программе, состоящей из этапов предварительной термической обработки, атомизации и очистки. Во время атомизации происходит регистрация спектров с последующей автоматической обработкой полученных данных, включающей учет неатомного поглощения, линеаризацию зависимости абсорбции от концентрации атомного пара, интегрирование сигналов по времени и построение градуировочных графиков.

Регистрацию спектров и обработку сигналов осуществляют с помощью программного обеспечения «Атом» [7] с использованием встроенного программного модуля «Абсорбционный спектрометр» [8]. На рис. 5 представлено основное окно программы «Атом 3.3». Оно включает, по выбору, окна текущего или интегрального по времени спектра, регистрограмм атомной абсорбции на заданной линии и температуры графитовой печи в режиме атомизации, окно градуировочных графиков, а также таблицы результатов анализа.

Светосила прибора и яркость источника излучения позволяют регистрировать спектры излучения лампы, проходящего через атомизатор, с временем экспозиции 5 мс. При необходимости можно использовать усреднение спектров по более длительному промежутку времени. Для каждого элемента фотодетектора (p), соответствующего усредненному в пределах интервала



Рис. 2. Внешний вид прибора.

Fig. 2. External appearance of the instrument.

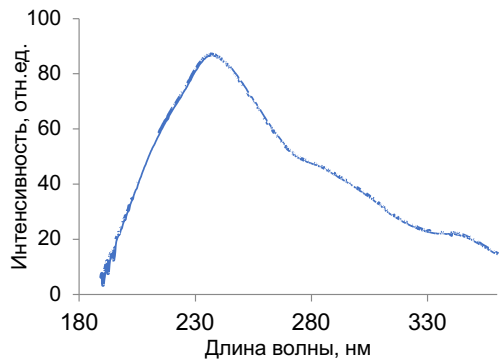


Рис. 3. Спектр дейтериевой лампы X2D2 Hamamatsu.
Fig. 3. Spectrum of a Hamamatsu X2D2 deuterium lamp.

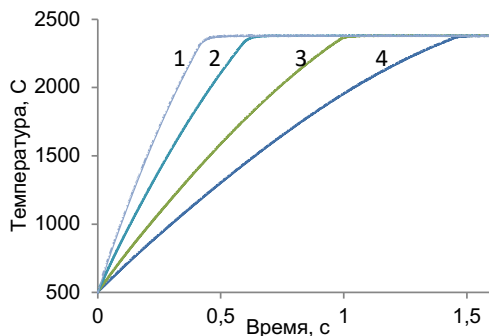


Рис. 4. Температура печи на стадии атомизации при скоростях нагрева 4750, 3275, 2000, 1300 °C/с (1-4, соответственно).
Fig. 4. Furnace temperature during the atomization stage at heating rates of 4750, 3275, 2000, and 1300 °C/s (1-4, respectively).

ла 135 пм значению длины волны и n -ному спектру, анализатор МАЭС рассчитывает абсорбцию

$$A(p, n) = \lg [I(p, n = 0) / I(p, n)], \quad (1)$$

где $I(p, n = 0)$ – спектр источника до начала температурной программы.

Программа расчетов предусматривает разные способы автоматической коррекции неатомного поглощения. Например, фон в заданном диапазоне 100 ПЭС элементов аппроксимируют полиномом второй степени, при этом исключая значения выше заданного уровня шума [9]. Границы линии по длине волны определяют точками перегиба, как показано на рис. 6, а. Для выбранных линий также возможна визуальная коррекция фона и границ линии по крыльям контура (рис. 6, б).

Линеаризацию зависимости абсорбции от концентрации атомного пара осуществляют по упрощенному для случая прибора низкого разрешения алгоритму [10]

$$\bar{A}(p, n) = [A(p, n)]^2, \quad (2)$$

затем рассчитывают интегральную по контуру линии и времени атомизации величину абсорбции, соответствующую содержанию элемента в пробе,

$$N \propto Q = \sum_n \sum_p \bar{A}(p, n). \quad (3)$$

Визуализация текущих спектров, сигналов абсорбции определяемых элементов и градуировочных графиков предоставляет возможность выбора аналитических линий и оптимизации параметров расчетов при коррекции фона.

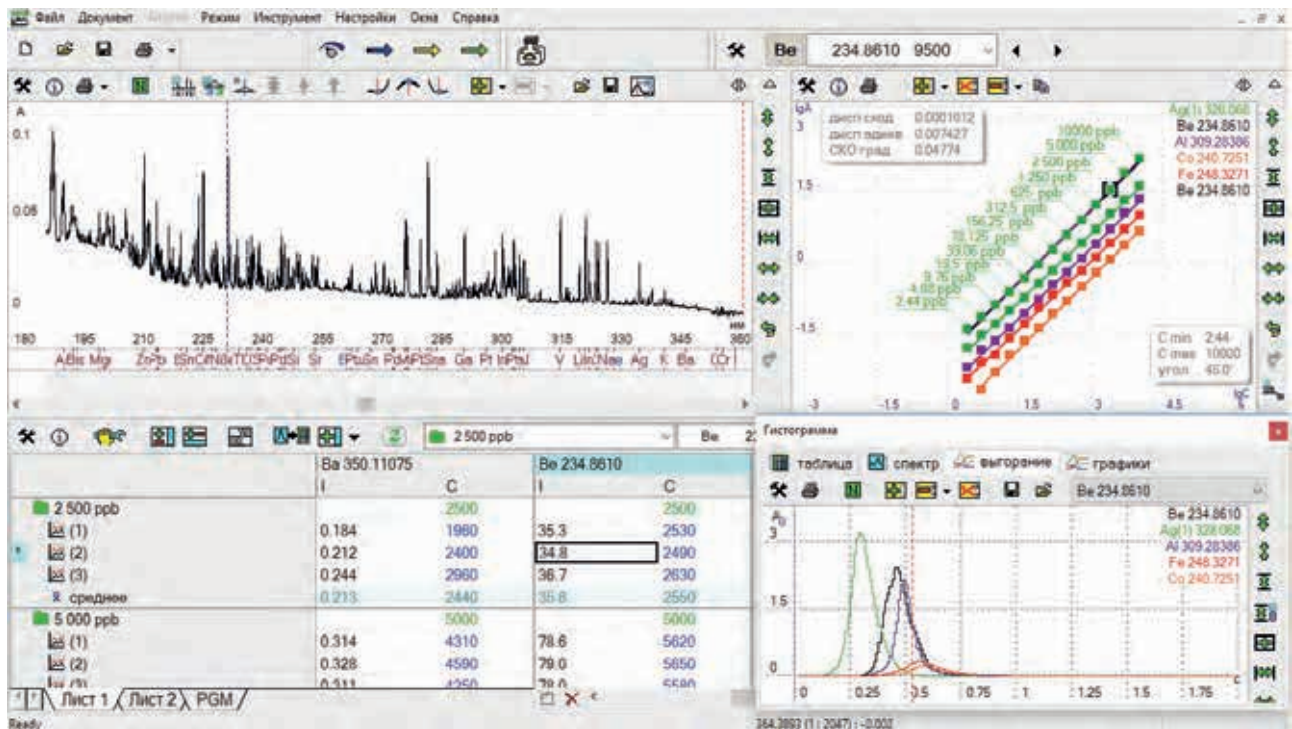


Рис. 5. Окно программы «Атом 3.3».
Fig. 5. "Atom 3.3" program screenshot.

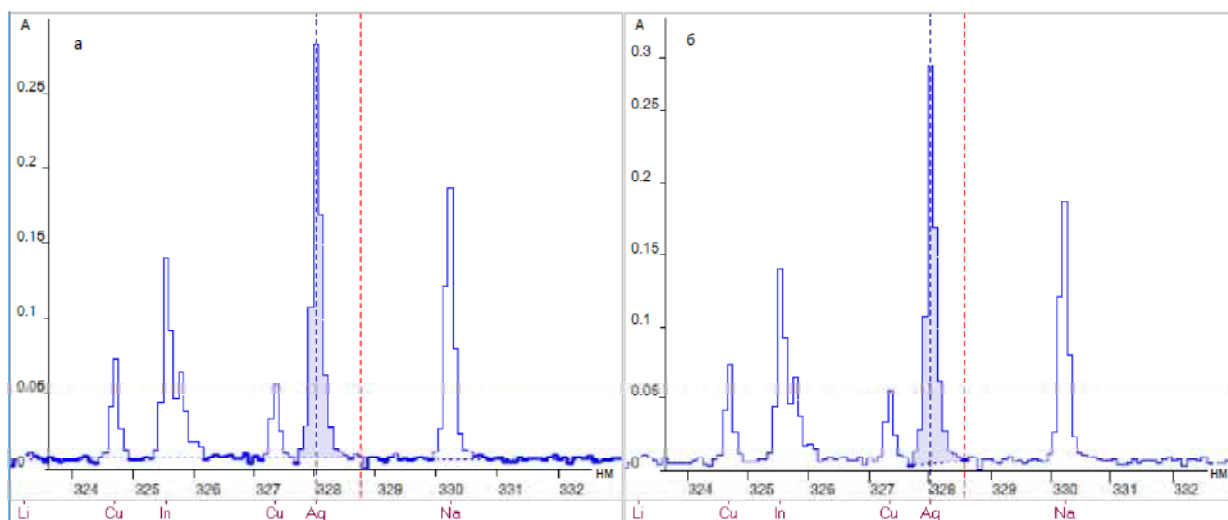


Рис. 6. Варианты расчетов при коррекции неатомного поглощения: а – аппроксимация фона полиномом, границы линии по точкам перегиба, б – фиксированные точки фона на крыльях линии.

Fig. 6. Variants of calculations during the non-atomic absorption correction: a) polynomial approximation of the background, the boundaries of the line are determined by the inflection points, b) the points of the background are fixed on the wings of the line.

Аналитические характеристики прибора

Основные аналитические характеристики прибора были исследованы на примере одновременного определения металлов в стандартных растворах MECS-3 ICP-MS Perkin Elmer, содержащих Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, U, V и Zn, 10 мг/л каждого элемента. Для построения градуировочных графиков растворы последовательно разбавляли в два раза 3.5 % азотной кислотой вплоть до концентраций 0.01 мкг/л.

В качестве атомизатора использовали секционную печь [11], допускающую дозирование объемов жидкости до 50 мкл. Температурная программа включала стадии сушки введенного раствора, предварительной термообработки при 500 °C и атомизации с темпом нагрева 3275 °C/с и стабилизацией при 2400 °C в течение 2 с. На стадии очистки печи проводили трехкратный нагрев в режиме атомизации длительностью 1 с. На стадиях сушки и термообработки пробы, а также очистки печи применяли продувку печи аргоном.

В каждом опыте на стадии атомизации, имеющей длительность 2 с, регистрировали последовательность спектров с временем базовой экспозиции 5 мс и проводили усреднение по двум последовательным спектрам для снижения объема спектральных данных. По полученной последовательности из 200 спектров проводили расчёт абсорбции, коррекцию помех и вычисления по формулам (2) и (3) с выводом результатов параллельных определений в таблицу главного окна программы (рис. 5) в виде значений $Q(N)$. Для серии градуировочных растворов усредненные результаты представляли в виде графика линейной регрессии

$$\lg Q = a \lg N + b, \quad (4)$$

где коэффициент a отражает наклон графика, а b (при $a \rightarrow 1$) – относительную чувствительность линии поглощения.

Интегральный спектр головного многоэлементного раствора MECS-3, модифицированные сигналы абсорбции на линиях Be 234.86, Fe 248.327, Al 309.283, Ag 328.068, Co 240.7251 нм и соответствующие градуировочные графики для этих элементов показаны на рис. 5 в главном окне программы «Атом». Характеристики уравнения регрессии (4) для некоторых линий металлов в составе серии растворов MECS-3 приведены в табл. 1. Для большинства элементов, несмотря на различия в чувствительности спектральных линий, температуре и кинетике атомизации, градуировочные графики с высокой точностью (при коэффициенте корреляции $R^2 > 0.99$) описываются уравнением (4) в интервале концентраций до 4 порядков. Наклон большинства графиков близок к теоретическому значению 45° (коэффициент a близок к единице). Отклонения, как правило, возникают за счет низких концентраций и зависят от способа коррекции спектрального фона. В этой части алгоритм расчетов требует доработки.

Анализ приведенных в табл. 1 данных, а также соответствующих спектров и аналитических сигналов показывает, что изменение угла наклона графиков и уменьшение коэффициента корреляции может быть связано с замедленным испарением элементов, взаимодействующих при высоких температурах с углеродом печи (Ba, Ca, Sr), потерями пара при термообработке пробы (Tl) появлением сигналов атомной эмиссии на линиях в области 350-360 нм (Ba, K, Sr), а также структурированием аналитической линии определяемого элемента в пределах инструментального контура (Bi, In). Для анализируемых проб, содержащих 29 элементов в равных концентрациях, значимой оказывается суперпозиция аналитических (As 193.695, Se 196.027, Sr 256.947 нм) и

Таблица 1

Аппроксимация градуировочных графиков при анализе серии многоэлементных растворов

Table 1

Approximation of the calibration graphs in the analysis of series of multielement solutions

Элемент	Длина волны, нм	$\lg Q = a \times \lg [N, \text{мкг/л}] + b$			Примечания
		<i>a</i>	<i>b</i>	Нижняя граница диапазона измерений* ¹	
Ag	328.068	0.97* ²	-2.27	2.4	-* ⁵
Ag	338.289	1.00* ²	-2.61	4.9	-
Al	308.215	1.17* ²	-2.97	9.8	-
Al	309.283	1.06* ²	-2.51	9.8	-
As	193.695				Помеха линий Al 193.582 и Fe 193.695 нм
As	197.198	0.95* ³	-4.07	78	-
Ba	307.158	1.18	-4.38	4.9	Неполное испарение элемента
Ba	350.11				Атомная эмиссия
Be	234.861	1.03	-1.9	2.4	-
Bi	223.061	0.94* ³	-3.62	4.9	Помеха линии Bi 222.82нм
Bi	306.772	1.02* ^{3,4}	-2.44	78	Помеха линии V 306.637
Ca	239.856	1.21	-3.62	78	Неполное испарение элемента
Cd	228.802	1.15* ³	-2.53	160	Помеха линии Fe 228.7250 нм
Co	240.725	0.97	-2.92	4.9	-
Cr	357.868				Атомная эмиссия
Cu	324.753	0.95	-2.37	2.4	-
Cu	327.395	1.00* ³	-2.62	2.4	-
Fe	248.327	1.00	-2.74	9.8	-
Ga	287.423	1.10* ³	-3.1	19	-
Ga	294.364	1.24* ³	-3.1	19	-
In	303.935	1.03* ³	-2.56	4.9	Помеха линии Ni 303.739 нм
In	325.608	1.03* ³	-3.38	39	Помеха линии In 325.85нм
K	344.637	1.65* ³	-6.16	620	Атомная эмиссия
Li	323.264	1.07* ³	-4.1	78	-
Mg	202.582	0.98	-2.7	39	-
Mg	285.213	1.01	-1.26	9.8	-
Mn	279.482	0.99	-2.27	2.4	-
Na	330.298	1.24	-3.05	39	-
Ni	232.003	0.99* ³	-3.1	4.9	-
Pb	217.0	1.02* ^{3,4}	-3.22	4.9	Помеха линии Al 216.8805 нм
Pb	283.305	0.97	-3.02	4.9	-
Se	196.027				Помеха линий: Fe 196.061, Bi 195.9418 нм
Sr	242.81	1.37	-5.17	39	Неполное испарение элемента
Sr	256.947				Помеха линии Al 256.69нм
Tl	276.787				Потери аналита при термообработке
Zn	213.857	1.01	-2.27	4.9	-

Примечания: *¹ – при последовательном двухкратном разбавлении многоэлементных растворов, с исходной концентрацией 10 мг/л каждого из 29 металлов. Нижняя граница диапазона соответствует линейной аппроксимации калибровочного графика с коэффициентом корреляции $R^2 > 0.99$, *² и *³ – визуальная коррекция фона по схеме, рис. 6, а и б, соответственно, *⁴ – визуальная коррекция фона по времени регистрации, *⁵ – нет значимых особенностей в спектре или в абсорбционном сигнале.

других линий, препятствующая определению. При значительной разнице в летучести компонент пробы, в некоторых случаях оказывается возможным отделение полезного сигнала от помехи за счет времени регистрации (Bi, Pb). Возможное влияние на характер градуировочных графиков также оказывают различия в скорости транспорта паров для проб разной массы и степени атомизации газообразных соединений определяемых элементов. Большинство из перечисленных проблем отно-

сится к сфере технологии атомизации и, соответственно, требуют проведения специальных методических исследований при анализе конкретных образцов.

Программа предусматривает автоматический расчет пределов обнаружения для разных элементов по данным холостых сигналов и аппроксимаций градуировочных графиков (4). Значения пределов обнаружения, соответствующие величинам 3 СКО абсорбции для 10 холостых опытов, представлены в табл. 2 в сравнении с соответству-

Таблица 2

Пределы обнаружения при одновременном определении элементов с помощью спектрометра «Колибри-ААС» в сравнении с данными [12] пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (FAAS) и атомно-эмиссионным анализом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES)

Table 2

Detection limits for the simultaneous determination of elements using “Kolibri-AAS” spectrometer in comparison with the data [12] of flame AA spectrometry and ICP-AES analysis

Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, мкг/л		
		«Колибри-ААС» ^{*1}	FAAS	ICP-AES
Ag	328.1	1.13	1.5	0.6
Al	309.3	1.1	45	1
As	197.198	41.6	150	1
Ba	307.15	37.2	15*2	0.03*2
Be	234.9	0.18	1.5	0.09
Bi	223.1	6.1	30	1
Ca	239.85	2.52	1.5*2	0.05*2
Cd	228.8	0.55	0.8	0.1
Co	240.7	0.72	9	0.2
Cu	324.8	1.31	1.5	0.4
Fe	248.3	0.29	5	0.1
Ga	287.4	1.47	75	1.5
In	325.6	0.87	30	1
Li	323.26	54.3	0.8*2	0.3*2
K	344.63	243	3*2	1*2
Mg	285.2	0.023	0.15	0.04
Mn	279.5	0.4	1.5	0.1
Na	330.3	11.7	0.3*2	0.5*2
Ni	232.0	1.91	6	0.5
Pb	217.0	0.57	15	1
Zn	213.9	0.56	1.5	0.2

Примечания: *1 – при дозировании 50 мкл раствора, *2 – по чувствительным спектральным линиям с длинами волн больше 360 нм.

ющими данными для пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (FAAS) и атомно-эмиссионным анализом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) [12]. Данные таблицы показывают, что при дозировании в атомизатор 50 мкл раствора пробы пределы обнаружения для «Колибри-ААС» оказываются сопоставимы с аналогичными показателями для ICP-AES и существенно ниже, чем для АА с пламенной атомизацией (за исключением элементов с наиболее чувствительными линиями вне интервала 190-360 нм). При небольшом уровне спектрального фона предел обнаружения при одновременном определении элементов может быть снижен за счет увеличения объема пробы путем многократного дозирования с промежуточной термообработкой.

Градуировочные графики (табл. 1) были использованы при прямом одновременном определении элементов в воде рек Горного Алтая, впадающих в Телецкое озеро. Полученные данные сравнивали с результатами лаборатории изотопно-геохимических методов анализа Института геологии и минералогии СО РАН, в которой пробы анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией SOLAAR серия М6 (США) и на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой IRIS-Advantage (США). Обобщенная по всем определяемым элементам диаграмма сопоставления результатов анализа представлена на рис. 7 в логарифмических координатах. В целом распределение точек на диаграмме описывается уравнением линейной регрессии в диапазоне концентраций до пяти порядков. При этом для верхней и средней части диаграммы отклонение от линейного графика составляет около 20 %. Использование не самых чувствительных линий для определения Ca, K и Na не приводит к значимому отклонению результатов многоэлементного определения от аттестованных данных. Хотя для некоторых проб отклонение по железу и кальцию достигает 100 %,

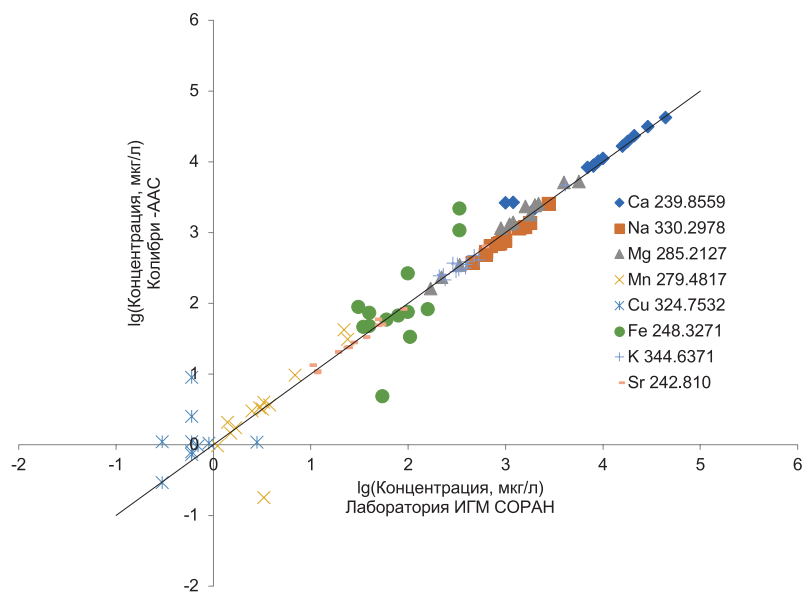


Рис. 7. Сопоставление результатов одновременного многоэлементного анализа природной воды на спектрометре «Колибри-ААС» и данных лаборатории ИГМ СО РАН.

Fig. 7. Comparison of the simultaneous multi-element analysis results of natural water with “Kolibri-AAS” spectrometer and the data from the laboratory of the IGM, SB RAS.

это скорее всего, связано с осадком, появившимся в некоторых ёмкостях с пробами при хранении. По As, Cd, Ba, V и Li определяемые концентрации оказались ниже пределов обнаружения «Колибри-ААС», соответствующих однократному дозированию 50 мкл раствора. Вероятно, для определения этих металлов имеет смысл прибегнуть к упариванию анализируемого материала.

Заключение

Настольный АА спектрометр Колибри-ААС с электротермической атомизацией предназначен для прямого одновременного определения элементов в растворах в интервале концентраций до 4-5 порядков. По пределам обнаружения отдельных элементов прибор близок к пламенным АА спектрометрам или атомно-эмиссионным анализаторам с индуктивно-связанной плазмой. По аналитическим и потребительским характеристикам Колибри-ААС принципиально отличается от пламенных АА спектрометров высокой производительностью, широким рабочим диапазоном и отсутствием горючих газов, а от ICP-AES приборов простотой оптической схемы и малым расходом пробы и аргона. Можно предполагать, что дальнейшее усовершенствование алгоритмов обработки аналитических сигналов и технологии атомизации в рамках «Колибри-ААС» проекта приведет к дополнительному снижению пределов обнаружения и к расширению круга доступных для анализа объектов за счет твердых и жидких органических и неорганических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Welz B., Becker-Ross H., Florek S. and Heitmann U. High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005. 295 p.
2. [Электронный ресурс]: <https://www.analytik-jena.de/ru/> сайт фирмы Analytik Jena (дата обращения: 10.11.2018).
3. Katskov D.A., Khanje G.E. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology // S. Afr. J. Chem. 2010. V. 63. P. 45–57.
4. Katskov D. Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice // Spectrochim. Acta, Part B. 2015. V. 105. P. 25–37.
5. Зарубин И.А. Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 114–117.
6. Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 108–113.
7. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» / В.Г. Гаранин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 121–127.
8. Семёнов З.В., Болдова С.С., Лабусов В.А., Селюнин Д.О. Программные модули для управления атомно-абсорбционным спектрометром и автоматическим дозатором // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 205–210.
9. Алгоритм расчёта формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником

излучения / P/D/ Ctv`ujd [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 129–132.

10. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range // Spectrochimica Acta, Part B. 2012. V. 71–72. P. 14–23.
11. [Электронный ресурс]: <http://www.nauka-shop.ru/catalog/product/view/161/15497> / сайт интернет магазина Наука Шоп (дата обращения: 10.11.2018).
12. [Электронный ресурс]: https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf / сайт фирмы Perkin Elmer (дата обращения: 10.11.2018).

REFERENCES

1. Welz B., Becker-Ross H., Florek S. and Heitmann U. *High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005. 295 p.
2. *Spectrometers of the ContrAA*. Available at: <https://www.analytik-jena.de/ru/> (accessed 10 November 2018).
3. Katskov D.A. and Khanje G.E. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology. *S. Afr. J. Chem.* 2010. vol. 63. pp. 45–57.
4. Katskov D., Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, vol. 105, pp. 25–37. doi:10.1016/j.sab.2014.10.011
5. Zarubin I.A. [Capabilities of Spectrometer “Kolibri-2” at atomic-emission spectral analysis]. *Zavodskaja Laboratoriia. Diagnostika Materialov [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2017, vol. 83, no. 1-II, pp. 114–116 (in Russian).
6. Babin S.A., Labusov V.A., Seljunin D.O., Dziuba A.A. [BLPP-2000 Array Based High-Speed Multichannel Analyzers of Atomic Emission Spectra]. *Zavodskaja labora-toriia. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 108–113 (in Russian).
7. Garanin V.G., Neklyudov O.A., Petrochenko D.V., Semyonov Z.V., Pankratov S.V., Vashhenko P.V. [Software atomic emission spectral analysis. Software «Atom»]. *Zavodskaja laboratoriia. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostic of Materials]*, 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 121–127 (in Russian).
8. Semenov Z.V., Boldova S.S., Labusov V. A., Seljunin D.O. [Software modules to control the atomic absorption spectrometer and automatic dispenser]. *Materiyaly XVI Mezhdunarodnogo simpoziuma «Primenenie analizatorov MAES v promyshlennosti» [Proceedings of the XVI International Symposium «Application of MAES analyzers in industry»]*. Novosibirsk, 2018. pp. 205–210 (in Russian).
9. Semenov Z.V., Vaschenko P.V., Labusov V. A., Neklyudov O.A., Boldova S.S. [Algorithm of Background Form Calculation in a Sequence of Atomic-Absorption Spectra with a Continuous Radiation Source]. *Zavodskaja laboratoriia. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostic of Materials]*, 2017, vol. 83, no. 1-II, pp. 129–132 [in Russian]. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-129-132>
10. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2012, vol. 71–72, pp. 14–23. doi:10.1016/sab.2012.03.00
11. *Partition tube, coated*. Available at: <http://www.nauka-shop.ru/catalog/product/view/161/15497> / (accessed 10 November 2018).
12. *Guide to Atomic Spectroscopy Techniques & Applications*. Available at: https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf / (accessed 10 November 2018).

Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа

***В.А. Лабусов^{1,2,3}, С.С. Болдова^{1,2}, Д.О. Селюнин^{1,2}, Д.Н. Скоробогатов²,
М.С. Саушкин^{1,2}, И.А. Зарубин^{1,2,3}, Д.Н. Бокк^{1,2}, З.В. Семёнов^{1,2},
О.А. Неклюдов², П.В. Ващенко^{1,2}**

¹Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 1

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 1

³Новосибирский государственный технический университет,
Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

Адрес для переписки: Лабусов Владимир Александрович, E-mail: labusov@vmtk.ru

Поступила в редакцию 15 ноября 2018 г., после исправления – 17 ноября 2018 г.

Такие преимущества электротермического атомно-абсорбционного анализа, как высокая чувствительность определений, меньшие химические и спектральные помехи, малое потребление проб и аргона в сравнении с атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой, побуждают искать возможности создания аппаратуры для одновременного атомно-абсорбционного определения группы элементов. Для решения этой задачи и достижения пределов обнаружения, близких к показателям атомно-абсорбционных анализаторов с источниками линейчатого спектра, необходима быстродействующая система регистрации поглощения паров пробы в диапазоне длин волн 190-800 нм с высоким спектральным разрешением. Настоящая работа посвящена созданию атомно-абсорбционного спектрометра «Гранд-ААС», на базе спектрального прибора высокого разрешения «Гранд-2» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС, плазменного источника непрерывного спектра XWS-65 и электротермического атомизатора. В созданном приборе информацию о спектральном составе паров при 1-2 секундном импульсе электротермической атомизации пробы регистрируют с помощью двух гибридных сборок линеек фотодетекторов. Таким образом, около 60 тысяч измерительных каналов анализатора МАЭС одновременно регистрируют спектры поглощения в спектральных областях 190-350 и 350-780 нм с разрешением 10 и 30 пм, соответственно, и быстродействием 500 спектров/с. Такая техника позволяет одновременно получить сигналы атомного поглощения для всех регистрируемых аналитических линий элементов. Автоматическая обработка сигналов, включающая коррекцию неатомного поглощения и линеаризацию градуировочных графиков, осуществляется с помощью модуля программы «Атом». Эксперименты показали, что при практическом использовании «Гранд-ААС» диапазон прямого определения металлов в многоэлементных растворах составляет до 4 порядков концентраций при пределах обнаружения до сотых долей мкг/л. Благодаря высокой яркости источника и светосиле полихроматоров, прибор не уступает по пределам обнаружения коммерческому спектрометру ContrAA с источником непрерывного спектра, предназначенному для последовательного определения элементов.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, одновременное определение элементов, спектрометр высокого разрешения, источник непрерывного спектра, электротермический атомизатор.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 4, pp. 451-457

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.003

High-resolution atomic absorption spectrometer for the simultaneous multielement analysis

***V.A. Labusov^{1,2,3}, S.S. Boldova^{1,2}, D.O. Selyunin^{1,2}, D.N. Skorobogatov²,
M.S. Saushkin^{1,2}, I.A. Zarubin^{1,2,3}, D.N. Bokk^{1,2}, Z.V. Semenov^{1,2},
O.A. Neklyudov², and P.V. Vashchenko^{1,2}**

¹*Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Koptuyuga, 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

²*VMK-Optoelektronika, pr. Akademika Koptuyuga, 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

³*Novosibirsk State Technical University, pr. K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russian Federation*

*Corresponding author: Vladimir A. Labusov, E-mail: labusov@vmk.ru

Submitted 15 November 2018, received in revised form 17 November 2018

The advantages of electrothermal atomic absorption analysis, such as high sensitivity, lower chemical and spectral influences, and lower consumption of samples and argon in comparison with the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry have motivated the development of the equipment for the simultaneous atomic absorption determination of elements groups. The solution of this problem, and the achievement of detection limits close to those of atomic absorption analyzers with line-spectrum sources, require a high-speed system for recording the absorption of sample vapor in the wavelength range of 190–800 nm with high spectral resolution. This paper is devoted to the development of a “Grand-AAS” atomic absorption spectrometer based on a high-resolution “Grand-2” spectral instrument with MAES multichannel analyzer of emission spectra, XWS-65 plasma continuum source and electrothermal atomizer. In the constructed device, the information on the spectral composition of vapor during a 1–2 s pulse of electrothermal atomization of the sample is recorded using the two hybrid assemblies of photodetector linear arrays. Thus, about 60 thousand measuring channels of the MAES analyzer simultaneously record absorption spectra in the spectral regions of 190–350 and 350–780 nm with a resolution of 10 and 30 pm respectively, and with a speed of 500 spectra/s. This equipment allows one to simultaneously receive atomic absorption signals for all recorded analytical lines of the elements. Automatic signal processing, including nonatomic absorption correction and linearization of calibration curves, is performed using one of the modules of the “Atom” software. Experiments have shown that in the practical use of “Grand-AAS”, the range of direct determination of metals in multielement solutions was up to 4 orders of magnitude of the concentration with the detection limits of up to hundredths of $\mu\text{g/l}$. Due to the high brightness of the source and the luminosity of polychromators, the device is comparable in detection limits to the commercial continuum-source “ContraAA” spectrometer for the sequential determination of elements.

Keywords: atomic-absorption spectrometry, simultaneous determination, high-resolution spectral instrument, continuum spectrum light source, electrothermal atomization.

Введение

В настоящее время наблюдается снижение интереса аналитиков к методу электротермической (ЭТ) атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) из-за его низкой производительности в сравнении с атомно-эмиссионной спектрометрией (АЭС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП). Это обусловлено последовательным определением концентраций элементов из-за необходимости смены источников излучения и регистрируемой аналитической линии, а также многократного повторения длительной температурной программы при определении каждого элемента. Однако такие преимущества этого метода, как высокая чувствительность, меньшие химические и спектральные помехи, малое потребление проб и аргона в сравнении с АЭС ИСП побуждают искать возможности превращения его в одновременный многоэлементный метод анализа. Для этого необходима синхронная регистрация линий поглощения элементов в широком спектральном диапазоне 190–850 нм [1].

Обнадёживающие результаты были получены с использованием малогабаритного спектрометра с одной линейкой ПЗС (приборы с зарядовой связью) с диапазоном 190–400 нм [2]. Высокая светосила таких приборов позволяет использовать в качестве источника излучения дейтериевую лампу, а уменьшение чувствительности определений из-за низкого спектрального разрешения отчасти компенсируется широким диапазоном определяемых концентраций. Пределы обнаружения близкие АЭС ИСП удалось достичь в атомно-абсорбционном спектрометре «Колибри-ААС», выполненном на осно-

ве малогабаритного полихроматора «Колибри-2», работающего в диапазоне 190–360 нм с разрешением 0,1 нм [3]. Такой подход имеет хорошие перспективы создания недорогого атомно-абсорбционного анализатора для одновременного определения наиболее востребованных элементов.

Для получения пределов обнаружения близких современным одноэлементным атомно-абсорбционным спектрометрам необходимо регистрировать спектры поглощения не только в широком спектральном диапазоне, но и с высоким разрешением. Известны попытки создания такого спектрометра, которые не увенчались производством приборов [4]. Причинами неудачи, на наш взгляд, были низкое быстродействие матричного фотодетектора в применяемых эшелле-спектрометрах, большой уровень фонового излучения в этих спектрометрах, низкая интенсивность дуговой ксеноновой лампы в коротковолновой области спектра, её пространственная нестабильность и существенная неравномерность распределения потока излучения по длинам волн.

Одно из решений проблемы быстродействия было предложено авторами работы [5], которые создали прибор на основе двойного эшелле монохроматора. Он позволил регистрировать участок спектра поглощения шириной 1 нм в окрестности аналитической линии и быстро перестраивать длину волны в пределах 190–600 нм. Стабилизация потока излучения ксеноновой дуги в этом приборе осуществлялась за счет системы подвижных зеркал, управляемых сигналом обратной связи от специального датчика. Коммерческий спектро-

метр (ContrAA, Analytik Jena), построенный на этой основе, характеризуется пределами обнаружения для многих элементов более низкими, по сравнению с традиционным методом ЭТ ААС с источниками линейчатого спектра. При дальнейшем развитии этого направления тем же авторам удалось совместить высокую чувствительность и возможность одновременного определения элементов в одном из четырех последовательно выделяемых участков спектрального интервала 195-390 нм [6]. Особенностью разработанного ими прибора было использование в качестве источника непрерывного спектра лазерной дуги в ксеноновой лампе высокого давления [7], обладающей высокой пространственной стабильностью области излучения и высокой яркостью в коротковолновой УФ области.

Несмотря на достижения ЭТ ААС с источником непрерывного спектра и спектрометром высокого разрешения в части пределов обнаружения или скорости анализа, фрагментация спектра поглощения с последовательным опросом фрагментов не позволяет полностью реализовать потенциал многоэлементного анализа. Между тем, проблема быстрого действия регистрации полного спектра поглощения может быть решена с помощью быстродействующих многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС) с гибридными сборками линеек фотодетекторов, применяемых в сцинтилляционном атомно-эмиссионном анализе [8], в которых реализована параллельная регистрация спектра всеми линейками.

Цель работы – разработка атомно-абсорбционного спектрометра высокого спектрального и временного разрешения «Гранд-ААС» для одновременного многоэлементного анализа с аналитическими характеристиками близкими современным одноэлементным спектрометрам.

Атомно-абсорбционной спектрометр

Экспериментальная модель атомно-абсорбционного спектрометра «Гранд-ААС», предназначенного для одновременного многоэлементного определения, включает спектральный прибор «Гранд-2» с плазмен-

ным источником непрерывного спектра XWS-65 [9] и ЭТ атомизатором.

Прибор «Гранд-2» представляет собой комбинацию двух параллельно работающих полихроматоров по схеме Пашена-Рунге с вогнутыми неклассическими дифракционными решетками 2400 и 900 штр/мм [10] для спектральных областей 190-350 и 350-780 нм, обеспечивающих разрешение 10 и 30 пм соответственно. Регистрация спектра на выходе полихроматоров осуществляется одновременно двумя гибридными сборками по 14 линеек фотодетекторов БЛПП-2000 (2048 фотоячеек высотой 1 мм и шириной 14 мкм), опрашиваемых параллельно с помощью МАЭС [8]. «Гранд-2» позволяет регистрировать последовательности спектров в диапазоне 190-780 нм с разрешением по времени 2 мс.

Источником непрерывного спектра служит ксеноновая газоразрядная лампа высокого давления, в которой плазма поддерживается путем фокусировки в межэлектродный промежуток излучения ИК лазера. Согласно данным [7] аналогичный источник EQ-99, ранее использованный в работе [6], обеспечивает спектральную яркость не менее чем на два порядка выше дейтериевых ламп, высокую стабильность и относительно равномерное распределение потока излучения по длинам волн в диапазоне 190-800 нм. Спектр излучения источника XWS-65 [9], зарегистрированный спектральным прибором «Гранд-2», показан на рис. 1 в виде процентного отношения выходного сигнала линеек к их максимальному сигналу при времени экспозиции спектра 2 мс. Стыки между линейками показаны вертикальными линиями. Видны достаточно высокие значения интенсивности излучения во всем рабочем спектральном диапазоне прибора.

Атомизатором служит графитовая секционная печь продольного нагрева с пиропокрытием (Varian) длиной 25 и внутренним диаметром 5 мм. Блок питания атомизатора с накоплением заряда на конденсаторе и с обратной связью по потоку излучения от печи позволяет осуществлять программируемый нагрев с регулируемой скоростью вплоть до 10 тысяч °С/с на стадии атомизации.

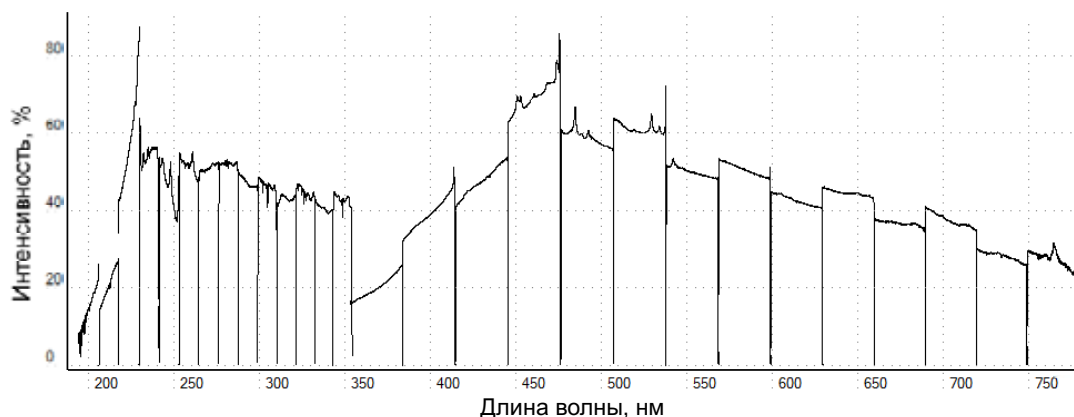


Рис. 1. Выходной сигнал линеек фотодетекторов спектрометра «Гранд-ААС» с источником непрерывного спектра XWS-65.

Fig. 1. Output signal of the photodetector arrays of “Grand-AAS” spectrometer with XWS-65 continuum source.

Регистрация спектров, обработка и представление результатов

В данной работе характеристики атомно-абсорбционного спектрометра «Гранд-АСС» показаны на примере многоэлементного анализа растворов, полученных путем последовательного двукратного разбавления в 3.5 % азотной кислоте стандартов MECS ICP-MS (Perkin Elmer), содержащего 10 мг/л элементов Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, U, V и Zn (Серия 1), и MES-REE (RPE Scat), содержащего Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu в концентрациях 50 мг/л (Серия 2). Пробы объемом 50 мкл дозировали в печь, подвергали сушке и термообработке при номинальных температурах 90 и 500 °С. За время двухсекундной стадии атомизации печь нагревали со скоростью 3300 °С/с и стабилизировали температуру на уровне 2400 °С. Очистку печи производили с помощью трех односекундных импульсов нагрева до 2500 °С.

На этапе атомизации осуществляли регистрацию последовательности спектров излучения $I(\lambda, t)$, прошедшего сквозь печь, во всем исследуемом интервале длин волн с временным разрешением 10 мс (за счет усреднения 5 спектров). Таким образом, за время атомизации регистрировали 200 спектров, отражающих динамику изменения сигналов поглощения всех элементов пробы. Обработку спектральных данных осуществляли с помощью программы Атом [11], адаптированной к атомно-абсорбционному варианту измерений, которая включает расчет абсорбции

$$A(\lambda, t) = \lg [I(\lambda, t = 0) / I(\lambda, t)], \quad (1)$$

вычисление площадей под контурами выбранных аналитических линий поглощения с учётом фона

$$S(t) = \int A(\lambda, t) d\lambda, \quad (2)$$

интегрирование сигналов $S(t)$ по времени и представление градуировочного графика в виде зависимости

$$Q = \int S(t) dt = f(M), \quad (3)$$

где M – содержание определяемого элемента в пробе. Программа «Атом» позволяет осуществлять визуализацию отдельных спектров $A(\lambda, n)$, где $n = 1 \div 200$, или интегрального спектра поглощения пробы $\sum_n A(\lambda, n)$ без поправки на спектральный фон. Пример полных интегральных спектров (28 ПЗС линеек) для многоэлементного раствора из первой серии образцов приведен на рис. 2. Возможности прибора в части разрешения показаны на рис. 3 для триплета V (318.3409; 318.3983 и 318.5385 нм) при концентрации 19.5 мкг/л и на рис. 4 для области 380-400 нм максимального скопления линий редкоземельных элементов (РЗЭ) при концентрации 6.25 мг/л, из второй серии растворов. Сравнение спектра на рис. 3 с аналогичными данными для атомно-абсорбционного спектрометра DEMON [5] показывает, что при малых концентрациях элементов спектральное разрешение обоих приборов практически одинаково. С учетом большого отношения сигнал/шум, получаемого благодаря светосиле полихроматоров «Гранд-2» и яркости источника непрерывного спектра, «Гранд-АСС» не должен уступать по пределам обнаружения спектрометру ContrAA для последовательного определения элементов.

Участок спектра поглощения многоэлементного раствора РЗЭ на рис. 4, в отличие от дуговых или ИСП атомно-эмиссионных спектров [12], содержит исключительно линии, принадлежащие энергетическим переходам с основных или близких к ним метастабильных уровней. Это еще раз подтверждает целесообразность применения ААС при анализе сложных в спектральном отношении матриц.

Визуализация сигналов атомной абсорбции позволяет осуществлять интегрирование $S(t)$ (3) в интервалах времени, соответственно кинетике испарения элемен-

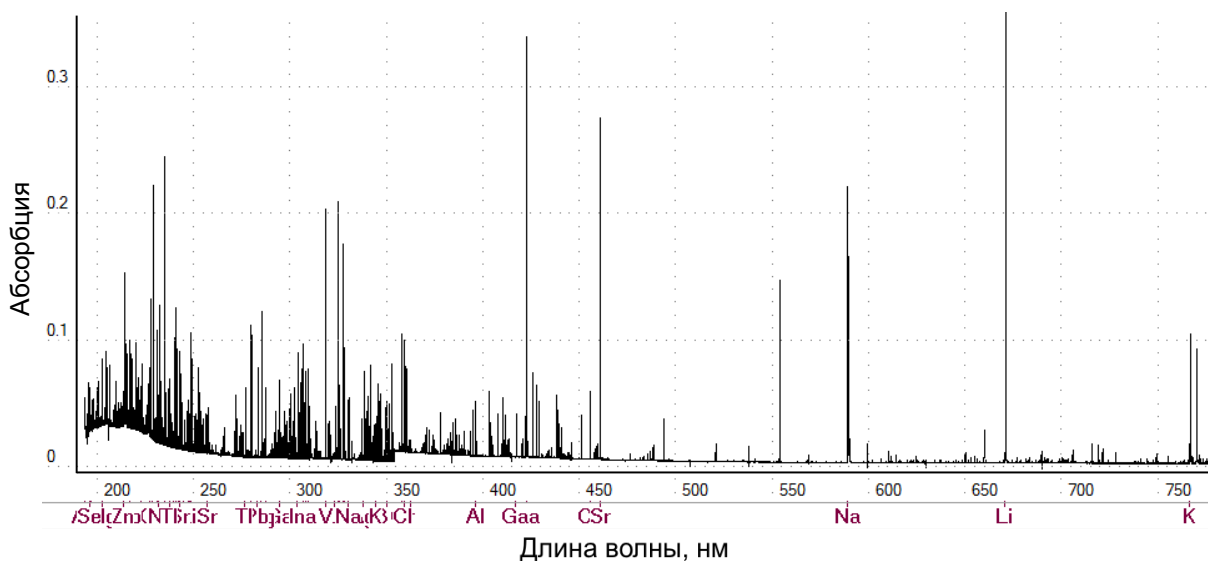


Рис. 2. Спектр поглощения паров сухого остатка многоэлементного раствора пробы, содержащей 312 мкг/л каждого из 29 металлов (Серия 1), при атомизации в графитовой печи.

Fig. 2. Absorption spectrum of the dry residue vapor of multi-element sample solution containing 312 µg/l of each of 29 metals (Series 1) with atomization in graphite furnace.

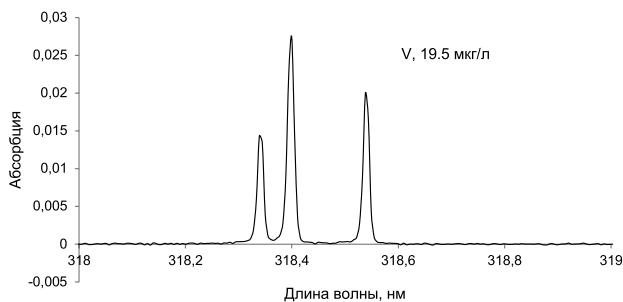


Рис. 3. Триплет линий ванадия (318.3409; 318.3983 и 318.5385 нм) при концентрации 19.5 мкг/л в многоэлементном растворе.

Fig. 3. Triplet of vanadium lines (318.3409; 318.3983, and 318.5385 nm) at the concentration of 19.5 µg/l in the multielement solution.

тов. Это положение иллюстрирует рис. 5, где приведены диаграммы сигналов абсорбции Cd, Tl, Mn, Co и V из первой серии калибровочных растворов. Для первых трёх элементов при температуре атомизации 2400 °С время регистрации может быть сокращено до 1 с. Температурная программа, использованная в экспериментах, позволяет проводить одновременное определение всех металлов из первой серии, кроме U.

Расчет интегральных значений абсорбции по длине волны производится после учета фона в соответствии с алгоритмом Савицкого-Голая [13]. Фон, в зависимости от длины волны может включать неатомное поглощение, дробовой шум или посторонние линии. В заданном спектральном диапазоне распределение фона, из которого исключены значения выше заданного уровня шума, аппроксимируется полиномом. Соответствующая поправка вводится во все измеренные значения $A(\lambda, t)$ для полного контура линии. Аналогичным образом рассчитывают сигналы абсорбции в холостых опытах при оценке пределов обнаружения.

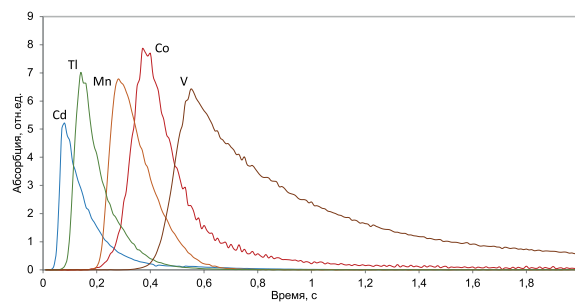


Рис. 5. Зависимости сигналов атомной абсорбции от времени при определении Cd – 78.1 мкг/л; Tl – 78.8 мкг/л; Mn – 9.76 мкг/л; Co – 156 мкг/л; V – 312.5 мкг/л в многоэлементных растворах (Серия 1).

Fig. 5. Dependences of atomic absorption signals on time in determining Cd (78.1 µg/l), Tl (78.8 µg/l), Mn (9.76 µg/l), Co (156 µg/l), and V (312.5 µg/l) in the multielement solutions (Series 1).

диапазон определяемых концентраций элементов в пробах определяется зависимостью интегральной по контуру линии абсорбции $S(t)$ от содержания атомного пара в печи $N(t)$. Согласно теории (см. например, [5]) при малых концентрациях $N(t)$ и $S(t)$ и, соответственно,

$$Q = \alpha \times M, \quad (4)$$

где α – постоянная, характерная для заданной линии поглощения и используемого атомизатора. Увеличение $N(t)$ сверх определенного предела приводит к отклоне-

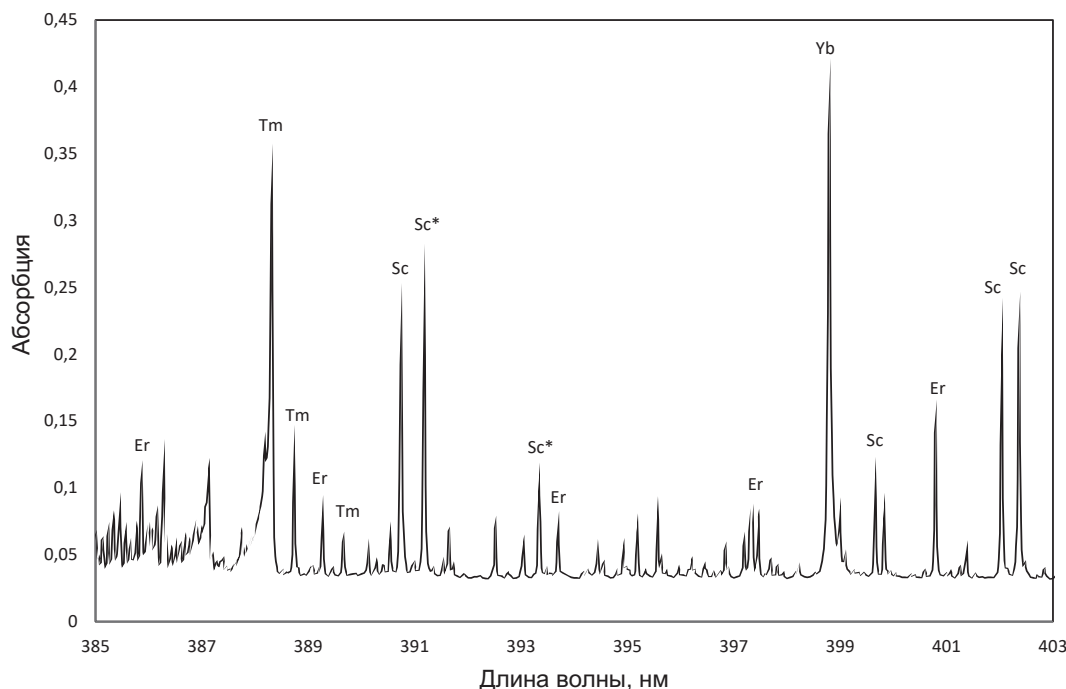


Рис. 4. Участок спектра 385–403 нм с идентифицированными по данным NIST [12] линиями редкоземельных элементов, принадлежащими основному и метастабильному (*) уровням.

Fig. 4. Spectral region of 385–403 nm with NIST identified [12] rare-earth element lines belonging to the ground and metastable (*) levels.

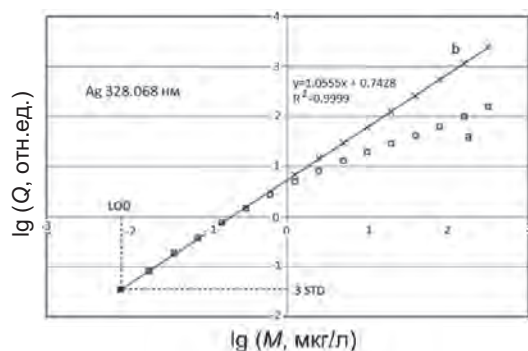


Рис. 6 Исходный (а) и линеаризованный (б) калибровочные графики для определения серебра в многоэлементном растворе.

Fig. 6. Original (a) and linearized (b) calibration graphs for the determination of silver in the multielement solution.

нию функции $S(t) = f[N(t)]$ от пропорциональности и, соответственно, к изменению характера градуировочного графика $\lg(Q) = f(\lg(M))$. Программа АТОМ предусматривает возможность линеаризации графика на основе модели, предложенной Кацковым [14]. Соответственно, в (3), вместо $S(t)$ осуществляется интегрирование по времени более общей функции

$$S^*(t) = S(t) - 0.5 \times \{S(t) - [S(t) + C_1]^2 / 4C_1\} \times \{1 + \text{Sign}[S(t) - C_1]\}, \quad (5)$$

где C_1 – параметр, характеризующий для заданной линии максимальное соответствие градуировочного графика линейной регрессии, и $\text{Sign}[S(t) - C_1]$ функция, равная 1 или -1, в зависимости от знака аргумента.

Градуировочный график для серебра в многоэлементном растворе на рис. 6 демонстрирует эффективность применяемого метода. Коррекция (5) позволяет радикально расширить диапазон прямого определения металлов и, в пределах 4-х порядков концентраций с высокой точностью (коэффициент корреляции $R^2 > 0.99$), аппроксимировать графики в логарифмических координатах уравнениями первого порядка $y = ax + b$, где коэффициент $a = 1.05$ приближается к теоретическому значению $a = 1$. Аналогичную тенденцию при вариациях величины a в пределах (1.05 ± 0.93) демонстрируют градуировочные графики для большинства других металлов первой серии растворов. Отклонения от единицы в пределах отмеченного диапазона могут быть вызваны неточностью измерений малых сигналов, недостаточно полным интегрированием, различиями в скорости массопереноса разных элементов через зону поглощения излучения и другими факторами, влияние которых еще предстоит изучить. Значительные положительные отклонения от теоретического калибровочного графика, особенно для распространенных металлов в области низких концентраций, скорее всего, связаны с загрязнениями аппаратуры или исследуемых растворов на уровне следов элементов.

Заключение

Спектральные характеристики в сочетании с высокой скоростью обработки данных позволяют рассчитывать на успешное внедрение построенного прибора и,

в целом, метода одновременной многоэлементной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии в аналитическую практику. Очевидно, что наиболее эффективное применение этого метода может найти при анализе, сопряженном со сложной пробоподготовкой, например, твердых материалов или жидких органических веществ, а также уникальных артефактов или объектов криминалистики. При этом, однако, ряд теоретических и практических проблем, актуальных для последовательного атомно-абсорбционного анализа приобретают особую остроту при одновременном определении элементов. В числе этих проблем создание методологии, обеспечивающей полную атомизацию пробы, независимо от ее агрегатного состояния и физико-химических свойств, учет характера процессов испарения и переноса паров элементов разной летучести, расширение диапазона прямого определения как низких, так и высоких концентраций, коррекция неатомного поглощения с дискретным спектром и устранение памяти атомизатора.

В плане фундаментальных исследований прибор может оказаться полезным при создании базы данных по спектрам поглощения атомных и молекулярных паров, а также при изучении термохимических процессов в диапазоне температур, недоступном для других инструментальных методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12, № 3 - 4. С. 64 - 91.
2. Katskov D.A. Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Steps into practice // Spectrochim. Acta. Part B. 2015. V. 105. P. 25-37.
3. Атомно-абсорбционный спектрометр «Колибри-ААС» для одновременного многоэлементного анализа / С.С. Болдова [и др.] // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 443-450.
4. Harnly J.M. Multielement atomic absorption with a continuum source // Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 933A-943A.
5. Welz B., Becker-Ross H., Florek S. and Heitmann U. High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005. 295 p.
6. Geisler S., Okrus M., Becker-Ross H., Huang M. D., Esser N., Florek S. Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-element determination by graphite furnace absorption spectrometry // Spectrochim. Acta, Part B. 2015. V. 107. P. 11-16.
7. [Электронный ресурс]: <https://www.energetiq.com/> сайт фирмы Energetiq Technology (дата обращения: 14.11.2018).
8. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 / С.А. Бабин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 108-113.
9. [Электронный ресурс]: http://trdc.com/?page_id=469%20/ сайт ООО «Троицкий инженерный центр» (дата обращения: 14.11.2018).
10. Лабусов В. А. Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 12-21.
11. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» / В.Г. Гаранин [и др.]

// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 121-127.

12. [Электронный ресурс]: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html / сайт National Institute of Standards and Technology (NIST) (дата обращения: 14.11.2018).

13. Алгоритм расчёта формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения / З.В. Семёнов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 129-132.

14. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2012. V. 71–72. P. 14–23.

REFERENCES

1. Pupyshev A.A. [The High-resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometers]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2008, vol. 12, no. 3 - 4, pp. 64-91 (in Russian).

2. Katskov D. Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Steps into practice. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, vol. 105, pp. 25–37. doi:10.1016/j.sab.2014.10.011

3. Boldova S.S., Labusov V.A., Katskov D.A., Selyunin D.O., Saushkin M.S., Semenov Z.V. Kolibri-AAS [Atomic Absorption Spectrometer for Simultaneous Multi-Element Analysis]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2018, vol. 22, no. 4, pp. 443-450. doi: 10.15826/analitika.2018.22.4.002

4. Harnly J.M. Multielement atomic absorption with a continuum source. *Anal. Chem.* 1986. vol. 58, pp. 933A–943A.

5. Welz B., Becker-Ross H., Florek S. and Heitmann U. *High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005, 295 p.

6. Geisler S., Okruss M., Becker-Ross H., Huang M. D., Esser N., Florek S. Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-

element determination by graphite furnace absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, vol. 107, pp. 11–16. doi: 10.1016/j.sab.2015.02.006

7. *Laser-Driven Light Source*. Available at: <https://www.energetiq.com> (accessed 14 November 2018).

8. Babin S.A., Labusov V.A., Seljunin D.O., Dziuba A.A. [BLPP-2000 Array Based High-Speed Multichannel Analyzers of Atomic Emission Spectra]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 108-113 (in Russian).

9. *Laser Plasma Light Source*. Available at: http://trdc.com/?page_id=469%20/ (accessed 14 November 2018).

10. Labusov V.A. [Devices and Systems for Atomic Emission Spectroscopy Produced by “VMK-Optoelektronika”: State-of-the-Art]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 12-21 (in Russian).

11. Garanin V.G., Neklyudov O.A., Petrochenko D.V., Semyonov Z.V., Pankratov S.V., Vashhenko P.V. [Software atomic emission spectral analysis. Software «Atom»]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostic of Materials]*, 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 121-127 (in Russian).

12. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*. Available at: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (accessed 14 November 2018).

13. Semenov Z.V., Vaschenko P.V., Labusov V. A., Neklyudov O.A., Boldova S.S. [Algorithm of Background Form Calculation in a Sequence of Atomic-Absorption Spectra with a Continuous Radiation Source]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostic of Materials]*, 2017, vol. 83, no. 1-II, pp. 129-132 (in Russian). <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-129-132>

14. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range. *Spectrochimica Acta, Part B.* 2012. vol. 71–72. pp. 14–23. doi: 10.1016/sab.2012.03.00