

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
**(ФГБОУ ВО «КубГУ»)**

**Факультет химии и высоких технологий**  
**Кафедра аналитической химии**

Допустить к защите  
Заведующий кафедрой  
д-р хим. наук, проф.  
\_\_\_\_\_ З.А. Темердашев  
\_\_\_\_\_ 2021г

Руководитель ООП  
д-р хим. наук, проф.  
\_\_\_\_\_ З.А. Темердашев  
\_\_\_\_\_ 2021г

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
**(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

**ПЕРМАНЕНТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МОДИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ**  
**ЦИРКОНИЯ И ТАНТАЛА (ОКСИДНАЯ И КАРБИДНАЯ ФОРМА) ДЛЯ**  
**ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО**  
**ОПРЕДЕЛЕНИЯ As, Cd, Sb, Pb и Se В СЛОЖНЫХ**  
**НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ**

Работу выполнил \_\_\_\_\_ Н. Ю. Спицын

Направление подготовки \_\_\_\_\_ 04.04.01 «Химия»

Направленность (профиль) \_\_\_\_\_ Аналитическая химия

Научный руководитель  
проф., д-р хим. наук, проф. \_\_\_\_\_ М.Ю. Бурылин

Нормоконтролер  
канд. хим. наук, доц. \_\_\_\_\_ О.Б. Воронова

Краснодар

2021

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Аналитический обзор.....	7
1.1 Химические модификаторы в ЭТААС .....	7
1.2 Общая характеристика перманентных модификаторов.....	9
1.3 Способы получения и механизм действия перманентного модификатора на карбонизированной основе .....	11
1.4 Определение легколетучих элементов методом ЭТААС в присутствии различных матриц с использованием химических модификаторов .....	15
1.5 Получение и применение перманентных химических модификаторов на основе тантала .....	19
1.6 Получение и применение перманентных химических модификаторов на основе циркония.....	23
1.7 Выводы к аналитическому обзору .....	30
2 Экспериментальная часть.....	32
2.1 Приборы и реактивы.....	32
2.2 Реагенты и процедуры приготовления растворов и образцов.....	33
2.3 Методика модифицирования графитовых печей.....	34
2.4 Приборы и параметры их работы.....	35
2.5 Методики исследования .....	37
2.5.1 Оценка термостабилизирующей эффективности перманентных химических модификаторов на основе тантала и циркония .....	37
2.5.2 Оптимизация условий измерения АС легколетучих элементов с применением ПХМ в присутствии избытка медной матрицы .....	37

2.5.3	Определение токсичных элементов в пробах водопроводной и морской воды с использованием разработанных модификаторов. .	39
3	Результаты и обсуждение.....	40
3.1	Оценка термостабилизирующей эффективности перманентных химических модификаторов на основе оксидов/карбидов тантала и циркония при определении As, Cd, Pb, Se, Sb .....	40
3.1.1	Оценка термостабилизирующей эффективности ПХМ на основе тантала и циркония при определении As .....	40
3.1.2	Оценка термостабилизирующей эффективности ПХМ на основе тантала и циркония при определении Cd .....	44
3.1.3	Оценка термостабилизирующей эффективности ПХМ на основе тантала и циркония при определении Pb.....	46
3.1.4	Оценка термостабилизирующей эффективности ПХМ на основе тантала и циркония при определении Se.....	48
3.1.5	Оценка термостабилизирующей эффективности ПХМ на основе тантала и циркония при определении Sb.....	51
3.2	Оценка термостабилизирующей эффективности смешанных ПХМ на основе тантала, циркония и иридия при определении легколетучих элементов. ....	53
3.3	Изучение влияния медной матрицы на рабочий ресурс графитовой печи .....	57
3.4	Оптимизация условий определения легколетучих элементов в присутствии медной матрицы с использованием перманентных химических модификаторов на основе тантала и циркония .....	59
3.4.1	Оптимизация условий определения As в присутствии медной матрицы с использованием ПХМ на основе тантала и циркония ...	59

3.4.2	Оптимизация условий определения Cd в присутствии медной матрицы с использованием ПХМ на основе тантала и циркония ...	65
3.4.3	Оптимизация условий определения Se в присутствии медной матрицы с использованием ПХМ на основе тантала и циркония ...	70
3.4.4	Оптимизация условий определения Sb в присутствии медной матрицы с использованием ПХМ на основе тантала и циркония ...	74
3.4.5	Оптимизация условий определения Pb в присутствии медной матрицы с использованием ПХМ на основе тантала и циркония ...	77
3.5	Определение легколетучих элементов в пробах водопроводной и морской воды методом ЭТААС с применением ПХМ.....	79
3.6	Электронно-микроскопические исследования ПХМ.....	86
	Заключение .....	91
	Список использованных источников .....	93

## ВВЕДЕНИЕ

Определение гидридообразующих легколетучих элементов (As, Se, Cd, Sb, Pb) в природных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии затруднено из-за потери их на стадии термической обработки в графитовой печи, высокой летучести и в следствии этого возможных больших потерь на стадии пробоподготовки и пиролиза. Чтобы устранить эти проблемы используют химическую модификацию.

Химические модификаторы позволяют увеличить термическую стабильность определяемых элементов и устранить мешающее влияние матричных компонентов. Особой группой химических модификаторов являются тугоплавкие карбиды тантала, циркония, лантана и др. а также их смеси с металлами платиновой группы – это группа перманентных химических модификаторов. Такие модификаторы обладают значительным преимуществом, а именно однократной обработки атомизатора бывает достаточно для всего срока службы, что упрощает и ускоряет химический анализ.

Большинство перманентных модификаторов готовится на карбонизированной основе, так как активированный уголь обладает более сильными восстановительными и стабилизирующими свойствами и препятствует разрушению углерода печи. Большой интерес также вызывает и оксидная форма модификатора. Данная форма модификатора может проявлять другой термостабилизирующий эффект, а также механизм атомизации аналита. Является необходимым сравнение карбидной и оксидной формы, а также выявление преимуществ и недостатков одной перед другой.

В данной работе были подготовлены перманентные ХМ, обработкой графитовой трубки водной суспензией оксида циркония и оксида тантала, а также смесью оксида тантала или оксида циркония и активированного угля в воде. Также изучены смешанные модификаторы на основе смесей тантала и иридия, и тантала и циркония. Исследовали их термостабилизирующую

эффективность при определении легколетучих элементов. Описано электронно-микроскопическое исследование структурных свойств полученных модификаторов на основе Ta и Zr. В работе было изучено влияние медной матрицы на рабочий ресурс графитовой печи, а также подобраны оптимальные параметры определения легколетучих элементов в присутствии максимального избытка медной матрицы с применением перманентной химической модификации, позволяющие достичь одинаковой чувствительности для системы без матрицы и с матрицей. Модификаторы на основе карбида тантала и смеси карбида тантала и иридия были апробированы на определении токсичных элементов в водопроводной и морской воде.

Работа состоит из трех глав, введения, заключения и списка использованных источников, включающего в себя 67 наименований. В работе представлено 17 таблиц и 56 рисунка.

Магистерская диссертация выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

## **1 Аналитический обзор**

Методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТААС) возможно определение большого круга элементов в широких диапазонах концентраций с применением различных химических модификаторов. Перед экспериментальными исследованиями посчитали необходимым изучить литературные данные, касающиеся преимуществ химической модификации в ЭТААС, получения и применения химических модификаторов на основе карбидов/оксидов тантала и циркония.

### **1.1 Химические модификаторы в ЭТААС**

Использование химической модификации является важным условием для повышения чувствительности и селективности метода ЭТААС, а также представляет собой один из наиболее эффективных способов устранения химических и спектральных матричных помех при электротермической атомизации [1]. Основными предпосылками к образованию матричных помех являются [2]:

- образование летучих соединений определяемого вещества, приводящих к его потере при низких температурах пиролиза;
- образование устойчивых термостойких соединений определяемого вещества с компонентами матрицы или материала атомизатора, что затрудняет атомизацию аналита и он накапливается на поверхности печи;
- одновременное поступление аналита и компонентов матрицы в газовую фазу графитовой печи;
- изменения условий термической обработки проб до момента атомизации;
- изменения операционных условий внесения растворов в печь.

Исходя из выше сказанного, можно сформулировать определение ХМ: это соединения, дозируемые в графитовую печь одновременно с

анализируемой пробой, которые позволяют уменьшить влияние матрицы [3]. Однако, в настоящее время, чаще используется «непрерывная» (перманентная) модификация. Такие модификаторы обладают длительным действием. Для этой цели применяются материалы, которые способны закрепляться на внутренней поверхности графитовой трубки и обладать пролонгированным сроком действия [4].

Одним из механизмов действия модификаторов является отгонка матрицы пробы на стадии пиролиза. При этом все соединения аналита остаются внутри графитовой печи, поскольку вся матрица переходит в летучие соединения (например, хлора из хлоридов металлов в хлороводород). Также возможно резкое снижение летучести соединений определяемых элементов. Это позволяет отогнать довольно нелетучие соединения матрицы при температурах свыше 1000 °С [1].

Самая главная задача заключается в выборе оптимального ХМ. Так как модификатор должен устранять матричные помехи и не являться их источником. Поэтому ко всем модификаторам применяют ряд требований [5]:

- модификатор должен обладать высокой чистотой и не содержать определяемый элемент в измеряемой концентрации;
- аналит должен быть устойчив к высоким температурам при пиролизе настолько, чтобы улетучивалась большая часть загрязнений;
- модификатор не должен сильно уменьшать время жизни графитовой печи;
- модификатор не должен создавать фон в диапазоне длин волн аналита.

Существует большое количество неорганических и органических соединений, которые являются эффективными и универсальными модификаторами [1]:

- нитраты металлов (кроме нитратов платиновой группы): это нитраты Ni, Mg, Ca и некоторых редкоземельных элементов;
- азотная и щавелевая кислоты и соли аммония;
- фосфаты аммония;

- тугоплавкие карбиды;
- органические вещества (аскорбиновая кислота, ЭДТА и ее соли);
- металлы платиновой группы (кроме Os);
- ионы переходных металлов в высших степенях окисления (соли W(VI), Mo(VI), Zr(IV))

Влияние химических модификаторов существенно изменяет ряд операционных и метрологических характеристик анализа: температуры стадий пиролиз и атомизации; сходимости, воспроизводимости и правильности результатов анализа; значения характеристических масс; пределы обнаружения элементов (ПО); продолжительность температурной программы атомизации; срок службы атомизатора [4].

## **1.2 Общая характеристика перманентных модификаторов**

В качестве перманентных модификаторов используют труднолетучие соединения. Это тугоплавкие карбиды (ТГ), металл платиновой группы (МПП) и смешанные модификаторы (ТГ+МПП) [6].

Тугоплавкие карбиды считаются самыми первыми модификаторами. Кузовлев и Львов в 1973 году предложили обрабатывать графитовую платформу ниобий- и танталорганическими соединениями для повышения чувствительности определения бора [7]. После этого последовало большое количество работ, посвященных графитовым печам, модифицированным тугоплавкими карбидами. Исходя из этих работ можно выделить преимущества таких модификаторов [8]:

- термостойкость (атомизацию можно проводить при температурах 2500 °С и выше);
- увеличивают срок службы графитовой трубки до нескольких сотен измерений;
- повышают чувствительность определения элементов на порядок и больше;

– резко уменьшают неселективное поглощение и другие матричные влияния;

– проявляют каталитические свойства при низкотемпературном разложении с последующей хемосорбцией газообразных гидридов элементов (As, Se, Sb) в печи.

Для МПГ (Ir, Pd, Pt, Rh и Ru) характерна способность образовывать термически стабильные разбавленные конденсированные растворы с определяемыми элементами при высоких температурах пиролиза (1200-1400 °С). Это способствует более полному разрушению матрицы пробы. МПГ также обладают каталитическим действием. Они восстанавливают аналит, который был сорбирован углеродом графитовой трубки. Кроме того, они могут разлагать хлориды определяемых элементов [5].

Перманентные модификаторы данных элементов часто называют каталитическими модификаторами. Применение данных модификаторов приводит к образованию интерметаллических соединений, что способствует увеличению энергии активации аналитов. В таком случае необходимо на 300-400°С повысить температуру атомизации пробы, в противном случае аналитический сигнал можно не зарегистрировать вовсе. Если в состав пробы входит большое количество органических соединений, то модификаторы данной группы работают как катализаторы, переводящие матрицу пробы в оксиды. При этом из печи выводятся элементы, образующие газообразные оксиды, -С, Н, S.

Смешанные модификаторы сочетают в себе все преимущества групп перманентных модификаторов, рассмотренных выше. Наиболее важные это термостойкость и каталитическая активность [4]. Для модифицирования графитовых трубок и платформ применяют металлоподобные карбиды (TaC, WC, VC, MoC, NbC и др.), ковалентные карбиды (SiC, B<sub>4</sub>C) и слеподобные карбиды с ковалентной связью (LaC<sub>2</sub>, ThC<sub>2</sub>, YC<sub>2</sub>).

### 1.3 Способы получения и механизм действия перманентного модификатора на карбонизированной основе

Температуры плавления наиболее часто используемых карбидов Ta, W, Mo, Zr, La находятся в интервале от 2270 °С для LaC<sub>2</sub> до 3900 °С для TaC. Физические и химические свойства этих карбидов различаются. Так карбид лантана легко гидролизуется, а карбид тантала устойчив к действию сильных кислот при комнатной температуре и при нагревании [9].

Известно несколько методов получения модификатора на карбонизированной основе. Одной из первых методик была методика Кузовлева [7]. Для получения карбидного покрытия графитовой печи, ее заполняли Ta(Nb)Cl<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CN, температуру увеличивали до 450 °С и выдерживали 1-2 минуты. В результате на внутренней поверхности образовывался металлический слой толщиной 100-150 мкм. При нагреве до 2500 °С этот слой не разрушался, что свидетельствует о прочном сцеплении с графитом.

Другим способом получения модификатора на карбонизированной основе является обработка при атмосферном давлении. В работе [10] обрабатывают графитовые трубки растворами солей карбидообразующих элементов (W, Ta, Hf, Ti) при атмосферном давлении путем погружения трубок в раствор на определенное время или раствор вносят внутрь графитовой трубки с помощью автосемплера и последующей термической обработкой. Структура поверхности графита, после такой обработки не изменяется, так как не образуется плотного слоя карбида, образуются так называемые «островки» на всей поверхности атомизатора.

Также используется обработка и при пониженном давлении. В работе [11] установили, что карбид тантала при данном методе может образовывать сплошной слой внутри графитовой печи при двух-трех последовательных обработках. Было также установлено, что другие карбиды, например, карбид вольфрама, при данном методе по-прежнему образует «островки», а

сплошного слоя не наблюдалось. Обработка при пониженном давлении не может быть применена к платформам из пиролитического графита, полученный слой карбида тантала отслаивался после нескольких анализов.

Другой метод, который носит название плазменного напыления (физическое осаждение из паровой фазы), исключает недостатки первых двух методов и является наиболее перспективным. В работе [12] было предложено катодное распыление для модификации графитовых трубок. После осаждения 10-20 мг Ta или W на внутренней поверхности печи, её нагревали в смеси аргона и метана для превращения металла в карбид. В исследовании, описанном в [13], вольфрам уже распылялся в разреженной атмосфере метана и аргона, поэтому дополнительный этап превращения металла в карбид не требуется. Метод основан на том, что ионы аргона бомбардируют катод, состоящий из вольфрама, а высвободившиеся атомы реагируют с углеродом метана образуя карбид на поверхности. Авторы данной работы отмечали увеличение температур пиролиза для кадмия и свинца и увеличение чувствительности к германию и объясняли выбор модификатора тем, что карбид вольфрама обладает хорошей термостойкостью и низкой стоимостью. Также данный метод пригоден для восстановления старых платформ без потери чувствительности.

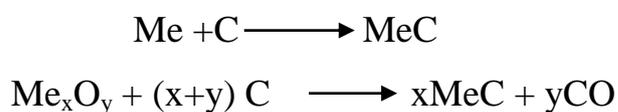
Согласно [12,20] на поверхности образуется тонкая твердая пленка карбида тантала. Толщина слоя карбида составляет около 4 микрон. Авторы в исследовании [14] предполагают, что металлический слой, полученный методом плазменного напыления, имеет идеальную структуру снаружи трубки и графитовой платформы. Однако на внутренней стороне трубки покрытие часто является неполным. Во время эксплуатации трубки увеличивается пористость покрытия. Это можно объяснить постепенным образованием карбида между металлическим покрытием и графитовой подложкой или частичным испарением покрытия.

Такая обработка значительно изменяет сопротивление материала графитовой печи. Скорость нагрева уменьшилась, а конечные температуры

были ниже на 100-150 °С у графитовых трубок с танталовым покрытием, чем у обычной трубки без покрытия. Такой метод позволяет увеличить срок службы графитовой трубки, особенно это актуально, если вводить в графитовую печь растворы аналитов, содержащие сильные окислители (например, хлорную кислоту). Авторы говорят о возможности внешнего покрытия графитовых трубок, чтобы дополнительно продлить срок её службы. Метод плазменного напыления трудоёмок и дорог, применяется редко [12].

Эффективным является подход, предложенный Цалевым [15]. На графитовые платформы, модифицированные карбидами циркония или вольфрама, дополнительно наносили 2 мкг иридия. Такая обработка повышает эффективность разложения и накопления определяемых элементов и существенно увеличивает срок службы атомизатора.

К настоящему времени выполнено огромное количество работ по практическому применению модификаторов и изучению их воздействия на аналит и матрицу пробы. На поверхности графитовой трубки карбиды образуются в результате двух основных процессов [16]:



В работе [16] доказали, что модифицирование атомизаторов тугоплавкими карбидами приводит к уменьшению в них концентрации свободного кислорода на стадии атомизации. Вероятной причиной таких изменений является каталитическое действие тугоплавких карбидов на взаимодействие графита атомизатора с кислородом, содержащимся в качестве примеси в используемом инертном газе. Таким образом, механизм действия сводится к смещению равновесия процесса термической диссоциации прочных газообразных оксидов определяемых элементов:



Данный предложенный механизм предполагает сильную зависимость эффективности действия модификатора на основе карбида от условий проведения определения. При реализации условий СТПП [2] и испарения

пробы в режиме «газ-стоп» происходит более полная диссоциация газообразных соединений определяемых элементов и матрицы пробы. Было установлено и экспериментально подтверждено, что модифицированные графитовые трубки могут быть перспективны в первую очередь при определении В, Ge, Si, Pb, P, Li, Sn, In, Ga и Tl, монооксиды которых имеют энергии диссоциации порядка 650 кДж\моль и выше [1].

В работе [17] представлено другое описание действия тугоплавких карбидов, согласно которому данные карбиды на стадии сушки окисляются на поверхности, образуя смешанные оксиды или соединения гетерополикислот, которые стабилизируют определяемые элементы путем образования оксоанионов на поверхности карбидообразующих модификаторов. Возможно также образование твердых растворов. На стадии атомизации происходит восстановление оксосоединений, диссоциация связей аналит-металл и атомы определяемых элементов переходят в газовую фазу

Также действие тугоплавких карбидов можно еще рассматривать и как блокирование активных центров на поверхности графита атомизатора и последующее исключение взаимодействий графит – аналит [18]. В этой работе авторы предположили, используя полученные энергии активации, что между Cd с Mo и Pd образуются интерметаллические комплексы.

Для легколетучих элементов (As, Sb, Se, Bi, Te) не всегда обеспечивается термическая стабилизация при использовании тугоплавких карбидов. Эти элементы на стадии атомизации образуют сравнительно стабильные оксиды, гидроксиды, карбиды и димеры, но основная проблема при их определении – выраженные потери на стадии пиролиза. В отличие от платиновых металлов, термостойкие карбиды не обеспечивают надежной термической стабилизации металлоидов на этой стадии. Поэтому модифицирование графитовых трубок карбидами при определении данных элементов целесообразно применять лишь в комплексе с другими модификаторами [1].

#### **1.4 Определение легколетучих элементов методом ЭТААС в присутствии различных матриц с использованием химических модификаторов**

Прежде чем перейти к перманентным ХМ на основе тантала и циркония рассмотрим действие наиболее используемых модификаторов в атомно-абсорбционной спектрометрии по отношению к легколетучим и гидридообразующим элементам.

Модификаторы платиновой группы [19] часто используются для определения Cd. Они обеспечивают достаточную термостойкость при определении данного элемента. Но все же их большим минусом являются низкие температуры плавления, что обуславливает плохую термостойкость при определении элементов, требующих высокие температуры атомизации. Данные модификаторы образуют соединения с графитом, а также термостабилизируют аналит через взаимодействие с модификатором. В данной работе [19] авторы дозировали 400мкг раствора иридия или платины и обрабатывали печь по температурной программе. Применение данных модификаторов при анализе макроводорослей позволило повысить температуру пиролиза на 100 °С (в случае иридия) и на 300 °С (в случае платины) по сравнению с печью без модификатора, что способствует более полному разрушению матрицы пробы.

Так называемые обычные модификаторы также применяются при определении легколетучих элементов. Главным их недостатком является то, что они не являются перманентными. Их нужно каждый раз вносить в пробу или модельный раствор. Например, наиболее распространенными модификаторами являются нитрат магния или никеля в сочетании с дигидрофосфатом аммония. Данный модификатор применяли при определении свинца в воде [20], основными его преимуществами являются довольно высокая термостабилизация аналита, путем увеличения температуры пиролиза с 900 °С до 1200 °С, уменьшение фонового поглощения,

увеличение чувствительности определения, о чем говорят характеристические массы (7 пг- с применением модификатора на основе никеля и 15 пг- с применением модификатора на основе магния). При определении кадмия в сыворотке крови человека [21] к химическому модификатору на основе нитрата магния добавляли раствор нитрата палладия. Аналит определяли по методу «slurry sample», недостатком которого является высокое неселективное поглощение. Однако введение магний-палладиевого модификатора позволило добиться существенного повышения температуры стадии пиролиза относительного анализа пробы без введения химического модификатора. Достаточно высокая температура на стадии пиролиза позволила эффективно удалить компоненты матрицы на данной стадии, а добавка модификатора позволила избежать потерь аналита до стадии атомизации. Все это, в конечном счете, повышает общую эффективность электротермического атомно-абсорбционного определения.

Другим примером являются металлы также платиновой группы, но которые не являются перманентными. Это растворы рутения, родия и платины в соляной или азотной кислоте. [22]. Главными их недостатками является отсутствие перманентности, а также большое влияние матрицы, например, таких окислителей, как серная или азотная кислота. Решением данной проблемы является добавление восстановителя- аскорбиновой кислоты. Достоинств данные ХМ также не лишены. В данной работе определяли эффективность перечисленных модификаторов при определении мышьяка и селена в присутствии матрицы сульфата натрия. Поведение было также изучено и на модельных растворах. Без использования модификаторов максимальные температуры пиролиза для селена и мышьяка составили 200 и 500 °С, что говорит о высокой зависимости для данных элементов применение какого-либо модификатора. Его отсутствие приведет к потере аналита на стадии пиролиза, большому влиянию матрицы, уменьшению чувствительности определения. С использованием ХМ можно заметить резкое увеличение температур пиролиза во всех случаях более чем на 500 °С,

например, рутениевый модификатор: As- 1400 °C, Se- 1300 °C. Такие высокие температуры обеспечивают более полное термическое разложение матрицы. В присутствии матрицы-сульфата натрия, лучшие результаты показал палладиевый модификатор. Модификаторы на основе Rh и Ru подавляют аналитический сигнал Se в присутствии 0,1 мг сульфат иона. Кроме того, Ru оказался мало эффективным при определении As в присутствии сульфата натрия, его пиролиз снизился до 600 °C. Применение палладиевого модификатора позволяет определять мышьяк и селен без помех в присутствии до 20мг сульфата натрия. Механизм действия палладиевого ХМ, так же как и нитрата никеля, заключается в образовании термостойких твердых растворов или интерметаллидов с определяемым элементом. Предполагается, что палладий, образующийся при взаимодействии водных растворов с углем, катализирует восстановление соединений аналитов графитом атомизатора при сравнительно низких температурах. Образующийся элемент растворяется в палладии (или никеле) - в результате нет потерь от возгонки летучих соединений (оксидов, хлоридов и проч.) аналита [23]. Помимо всего растет и такой важный параметр как чувствительность определений, рассмотрим на примере наиболее удачного в этой работе палладиевого модификатора. Характеристические массы для As и Se равны 22 и 37 пг соответственно, в то время как при отсутствии химической модификации данные массы намного больше (хуже чувствительность) - 34 и 58 пг [22].

Всё чаще в литературе можно найти информацию о наночастицах какого-либо модификатора. Так в [24] использовали наночастицы золота и палладия для определения ртути в почвах. В качестве подготовки проб наиболее успешными оказались метод суспензии и кислотное выщелачивание царской водкой. Эффективность раствора золота была ниже, чем его наночастиц. Раствор Pd(II) показал удовлетворительные результаты, он связывается с анализируемым веществом, что позволяет избежать потери ртути на стадии пиролиза. Что касается наночастиц золота, то они являются

эффективным модификатором, поскольку усиливают взаимодействие между кластерами, образующимися после пиролиза, и предотвращают потерю ртути.

В [25] определяли кадмий, медь и свинец в различных объектах: почвах, донных отложениях и морской воде. В качестве модификаторов использовали нитрат аммония, палладий и скандий, а также их различное сочетание между собой. На основании максимальных температур пиролиза и оптимальных температур атомизации, профилей аналитического сигнала и наличия фонового поглощения, наиболее предпочтительным является: Sc + Pd + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Температура пиролиза для кадмия выросла до 900 °С, для меди-1350 °С и 1300 °С для Рb. Оптимальные состав смешанного модификатора составлял: 20 мкг Sc + 4 мкг Pd + 8 мкг NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Характеристические массы для элементов: Cd, Cu и Рb составляют 0,6, 5,3 и 15,8 пг соответственно. Пределы обнаружения Cd, Cu и Рb составили 0,08, 0,57 и 0,83 мкг/л соответственно. Также была повышена точность определения аналитов в пробах морской воды.

Без применения модификаторов не обходится и анализ сплавов, так это довольно агрессивная матрица. Так в [59] был разработан надежный метод ETAAS для определения следовых количеств серебра и висмута в никелевых жаропрочных сплавах и сталях. В данной работе использовали в качестве химических модификаторов— гафний и винная кислота для висмута и дигидрофосфат аммония для серебра. Пределы обнаружения составляют 0,06 мкг/л для серебра и 1 мкг/л для висмута. В другой работе [60] был предложен никель-палладиевый модификатор для определения селена и теллура в никеле и сплавах на основе никеля/железа методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Как и в прошлой работе матрицу здесь предварительно не отделяли. Оптимальное соотношение для успешной работы модификатора составило: 3000 мг/л никеля и 100 мг/л палладия. Изучены интерференционные эффекты основных матричных (никель и железо) и второстепенных матричных (хром, кобальт, алюминий, молибден, титан, ниобий и тантал) соединений. Были определены селен и теллур в стандартном

сплаве на основе никеля/железа и пяти сплавах на основе никеля. Относительные стандартные отклонения составили 4,4% для 11,0 мкг/г селена и 4,9% для 2,1 мкг/г теллура. Характеристические массы составляли 19 пг для селена и 17 пг для теллура. Диапазоны линейности составляли 0-60 мкг/л для селена ( $r = 0,9999$ ) и 0-20 мкг/г для теллура ( $r = 0,9993$ ).

Таким образом, приведенные модификаторы являются эффективными и успешно используются в практике атомно-абсорбционного анализа. Но все же они не лишены недостатков, главным из которых является то, что большинство из них не перманентные. Отсюда, следует обратить внимание на те элементы и их соединения которым свойственно образование перманентного покрытия. Как уже было сказано одними из таких являются тантала и цирконий, так как их действующие формы – карбид или оксид, обладают одними из самых высоких температур плавления и кипения.

### **1.5 Получение и применение перманентных химических модификаторов на основе тантала**

Из огромного разнообразия химических модификаторов, модификатор на основе тантала и его сочетание с иридием нашли применение при электротермическом атомно-абсорбционном определении ряда элементов в пробах органического и неорганического состава. К настоящему времени опубликовано небольшое число экспериментальных работ по практическому применению данного модификатора.

Карбид тантала применяли в качестве модификатора при определении галлия в горных породах. Он позволил увеличить чувствительность определения более чем в пять раз, а также улучшить воспроизводимость результатов анализа [26].

В работе [27] применяли карбид тантала при определении кремния в воде при низких концентрациях. Модификацию проводили путем дозирования 2% суспензии  $Ta(OH)_3$  с дальнейшей термической обработкой. Это

обеспечило трехкратное увеличение чувствительности. Предел обнаружения составил 3 мкг/кг (без модификатора- 9 мкг/кг), Сделанные расчеты предполагают, что усиление сигнала может быть благодаря кинетическому, а не термодинамическому эффекту. Срок службы печи – увеличен до 1,5 раз.

В работе [28] авторы исследовали эффективность платформ, покрытых карбидом тантала, по сравнению с платформами из пиролитического графита. В качестве аналитов использовали стандартные растворы Rh, Sn и Se. Мешающими ионами были Cr, Fe, Na, Mg, Zn и At. Заметного изменения чувствительности по отношению к Rh и Sn не обнаружено, однако чувствительность к помехам может быть значительно снижена для Se.

Во многих работах танталовый модификатор сравнивают с другими модификаторами. Так в [29] описан метод прямого определения бериллия в природных водах, особенно поверхностных. Сравнивают две процедуры: с использованием обычной графитовой трубки и матричного модификатора- нитрата магния, и трубки покрытой карбидом тантала, без добавления матричного модификатора. Установлено, что предел обнаружения предлагаемого метода с использованием тантала, составляет 0,02 мкг/л (без модификатора -0,07 мкг/л. Модификацию проводили путем дозирования с помощью автосемплера в графитовую трубку 50 мкл 20% водной суспензии Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в трёх повторениях с последующей термической обработкой. Авторы отмечают, что поверхность полученного модификатора была золотистого цвета, это говорит о карбидной форме тантала. С помощью разработанного метода было определено содержание Be в образцах воды, собранных из сильно загрязненных районов Богемии.

В другой работе [30] модификатор на основе тантала уступил в чувствительности остальным исследуемым модификаторам. Исследовали графитовые трубки из различного материала: три трубки из обычного электрографита (EGT), три из электрографита с пиролитическим покрытием (PGT), три трубки из полностью пиролитического графита (TPGT), и одна электрографитовая трубка с покрытием из карбида тантала (Ta-EGT). Авторы

разработали программу испытаний для определения полезного срока службы каждой трубки и оценки влияния возраста трубки на чувствительность измерения свинца, марганца и ванадия. Было обнаружено, что трубки из пиролитического графита (TPGT) оказались самыми устойчивыми, но срок службы зависит от толщины пиролитического графита. Лучшая из трех трубок имела толщину 720 мкм. Её срок службы был в 2.5 раза дольше чем трубки из PGT, и в 5 раз дольше, чем трубки из EGT. Однако чувствительность определения для данных элементов была минимальная при использовании трубок, покрытых карбидом тантала. Например, для ванадия характеристические массы: 280–440 пг (EGT); 136–360 пг (PGT); 1800 пг (TaC-EGT) и 44 пг (TPGT). Также для этих трубок (TaC-EGT) была замечена максимальная потеря веса (общая и относительная). Было решено не продолжать эксперимент с данными трубками.

Танталовое покрытие не всегда уступает пиролитическому. Например, при определении токсичных металлов в портланд – цементах, два покрытия- PGT и Ta-PGT дали одинаковое незначительное усиление сигнала хрома и меди. Однако, преимущество танталового покрытия было очевидно, оно удвоило срок службы печи и улучшило воспроизводимость результатов на 40% [31].

В работе [32] провели сравнение экспериментально полученных значений характеристических масс, используя платформу из танталовой фольги в графитовой трубке из пиролитического графита. В качестве проб использовали морскую воду и растворы эталонных материалов: свиная печь, пшеничный порошок, лист персика, чайный лист, лист чайного дерева, капуста, угольная зола, геологические образцы. Было установлено, что применяемые кислоты для разложения (азотная и хлорная) не оказывают влияния на поверхность печи, покрытой танталом. Это является особым преимуществом для рутинного анализа биологических, экологических и геологических образцов.

Положительный эффект от применения перманентного модификатора на основе карбида тантала было отмечено при определении лития в образце нанолитра трубчатой жидкости почек крыс. Соотношение сигнал-шум было улучшено за счет использования танталовой фольги на этапе атомизации. Аналитический сигнал по высоте пика увеличился в десять раз, а по площади в четыре раза. Температуру атомизации можно снизить на 300 °С, тем самым увеличить срок службы печи. Снижение температуры могло бы также предотвратить образование термостабильных карбидов лития и в результате отсутствие атомного поглощения на стадии атомизации [33].

Покрытие из карбида тантала применяли при определении содержания селена в сельскохозяйственных образцах, а именно в смешанных кормах, растениях, и тканях животных. Селен является важным элементом живых организмов и его недостаток или избыток пагубно сказывается на животных. Данный метод чувствителен на уровне ppm. Главной проблемой с которой столкнулись авторы данной работы были потери селена на стадии пиролиза при 300 °С, в то время как полное уничтожение матрицы не может быть достигнуто ниже 600 °С. Было принято использовать матричный модификатор-хлорид палладия и перманентный – карбид тантала. В результате термостабилизация селена на стадии пиролиза выросла до 1700 °С. Также было установлено, что покрытие из карбида тантала увеличивает эффективность атомизации более чем в 2 раза. Однако использование карбида тантала для покрытия поверхности печи приводит к эффектам памяти, когда большие количества Se вводят в печь. Модификатор на основе карбида тантала готовили путем дозирования  $Ta_2O_5$  в смеси с глицерином и аравийской камеди с последующей термической обработкой при 2700°С [34].

Для многих элементов, содержащихся в различных органических образцах, покрытие из тантала не так сильно позволяет выиграть в чувствительности. В исследовании [35] методом атомно-абсорбционной спектроскопии определяли содержания хрома в моче. Измерения проводили

на печах с различным покрытием: пиролитическим, карбидом лантана, карбидом тантала. В результате получили экспериментальные данные и оказалось, что наиболее лучшим является пиролитическое покрытие (чувствительность выросла в 3 раза), дальше идет карбид лантана (в 2,2 раза), а самым неудачным покрытием был карбид тантала (всего в 1,3 раза).

При определении свинца в травяных сиропах [36] в качестве модификатора использовали раствор гексафтортантала аммония. Всего в печь было введено 520 мкг модификатора, при этом его наносили на платформу Львова, и обрабатывали по температурной программе. Температуру пиролиза удалось увеличить с 700 °С до 1200 °С. Использование тантала обеспечило адекватную чувствительность и коррекцию фона для сложной матрицы сиропа.

Обобщая литературные данные можно сделать вывод, что использование тантала в качестве перманентного модификатора ведёт к увеличению температуры пиролиза, чувствительности, срока службы графитовой печи, снижению пределов обнаружения, а также устранению матричных эффектов.

## **1.6 Получение и применение перманентных химических модификаторов на основе циркония**

Модификаторы на основе циркония успешно применяются в практике атомно-абсорбционного анализа. В каждой работе перманентное покрытие готовят по-разному. Так в [37] графитовые трубки на основе циркония обрабатывали несколькими способами: путем дозирования модификатора с помощью автосемплера в печь и путем пропитки при пониженном давлении. Оба метода обработки дают сходные аналитические характеристики. Методика, основанная на введении образца и последующей термической обработкой является более простой, быстрой и воспроизводимой. Обработка проводилась таким методом: вводили 50 мкл раствора циркония и высушивали

при 100 °С в течении 55с, повышали до 1200 °С и выдерживали 20с, далее повышали до 2500 °С и выдерживали 6с. Данную процедуру повторяли до тех пор, пока масса модификатора не достигнет 200-300мкг. Температуры накопления селена для графитовых трубок покрытых цирконием составили 300 °С-600 °С (без модификатора – выше 600 °С). Модификатор показал хорошую стабильность до 300 циклов нагрева. Также в данной работе [37] проводились электронномикроскопические исследования. Они показали, что при обработке при пониженном давлении частицы циркония крупные, по сравнению с обычной обработкой. Также не было замечено образования кубической структуры карбида тантала. Авторы пришли к выводу, что наиболее вероятный состав покрытия -это оксид циркония, который восстанавливается углеродом печи, образуя «загрязненный» карбид начиная с 950 °С. А при комнатной температуре снова переходит в оксид. Таким образом, состав покрытия на стадиях пиролиза и атомизации состоит из смеси оксида и карбида циркония.

С помощью перманентного модификатора на основе циркония определяли As в морской воде [38]. Гидроксид циркония обрабатывали соляной кислотой, полученный раствор дозировали в печь с последующей термической обработкой. Термостабилизация мышьяка выросла до 1400°С, а аналитический сигнал был увеличен в 4 раза. В другой работе [39] на модельных растворах исследовали влияние модификатора при определении фтора. Для модификации графитовых платформ использовали раствор  $ZrOCl_2$ , а также оксид циркония в виде суспензии наночастиц. Доказательств образования карбида циркония не было. Аналитический сигнал при определении фтора был увеличен в 11 раз по сравнению с использованием графитовой печи без модификатора. Модификатор в данном варианте работает как гетерогенный катализатор.

В [40] проводили атомно-абсорбционный анализ на содержание Al в увлажняющих лосьонах. Исходный раствор, содержащий 1000мг/л Zr, использовали для покрытия платформы. Всего дозировали 10 раз по 40 мкл, с

последующей четырехступенчатой температурно-временной программой. Температура пиролиза была около 1500 °С. Химический модификатор, помимо обеспечения более высокой чувствительности, также улучшает профиль сигнал поглощения и полностью исключает двойной пик.

Можно заметить, что по-разному авторы пишут о тенденции образования карбидов циркония, что говорит о недостаточной изученности данного вопроса. Например, в [41] определяли Li в донных отложениях. Графитовую трубку покрывали 500мкг азотнокислого цирконида. Температура пиролиза и атомизации составили соответственно 1300 °С и 2300 °С. Покрытая Zr платформа позволила с высокой точностью определять литий после 480 циклов нагрева. Авторы сделали выводы, что покрытие все же не однородное, часть соли циркония проникает внутрь платформы, а сам цирконий имеет тенденцию образовывать карбиды.

В работе [42] описан адекватный метод стабилизации трех форм серы (ионной, насыщенной и ненасыщенной) с различными химическими модификаторами (Zr, Pd и Ca). Мониторинг CS при 258,0560 нм обеспечивал одинаковую чувствительность и термическую стабильность для всех тестируемых видов серы, используя 10 мкл Ca (1 г/л) и 2 мкл Pd (10 г/л) и покрывая платформу Zr (400 мкг). Было установлено, что оптимальные температуры пиролиза и атомизации составляют 600 °С и 2300 °С соответственно. Разработанный метод использовался для прямого определения S в различных образцах, а также в тех, которые были получены с помощью процедуры расщепления с помощью микроволнового излучения.

Цирконий в качестве модификатора часто используют совместно с элементами платиновой группы. Так, в [43] иридий наносили на обработанные цирконием или вольфрамом платформы поперечно нагретого графитового атомизатора. Были проведены серии экспериментов, такие как сканирующая электронная микроскопия (SEM), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS или ESCA) и рентгеновская флуоресценция (XRF), а также электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия для

выделения иридия из немодифицированной и различных других модифицированных платформ из пиролитического графита. Процессы потерь иридия во время пиролиза и атомизации и выравнивания максимума пика зависят от количества иридия, нанесенного на покрытые пиролитическим графитом платформы в присутствии азотной кислоты. Циркониевая обработка платформы приводит к изменению пространственного распределения иридия и, следовательно, к его испарению. Температура испарения достигала 2100 °С, и был получен первый порядок реакции образования атомов. Различное химическое поведение вольфрама и циркония было также подтверждено исследованиями XPS. В случае с вольфрамом были обнаружены признаки связывания как W-C, так и W-O, в то время как цирконий, напротив, показывает только связь Zr-O и никаких доказательств карбидной связи. СЭМ выявила высокодисперсное распределение точечных объектов, наименьший средний диаметр которых был порядка 0,1 мкм. Стоит отметить, что структура платформы сохранилась и после 400 циклов нагрева, имитирующих стадию атомизации при 1900 °С, несмотря на довольно очевидное разрушение поверхности графита, что подтверждает превосходную долговечность этого модификатора.

Цирконий успешно применяют в сочетании с матричными модификаторами- нитрата палладия и нитрата магния. Так в [44] разработан метод определения содержания свинца (Pb) в пищевых добавках с использованием прямого отбора проб твердых частиц и атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения. Платформу покрывали ZrCl<sub>4</sub>, вводя 20мкл раствора циркония с концентрацией 1г/л и обрабатывали по температурной программе. Процедуру повторяли 25 раз, чтобы получить как минимум 500мкг перманентного покрытия. Температура пиролиза составила 1300 °С, а атомизации 2100 °С. Характеристическая масса -15.2 пг.

Почвы вокруг угольных теплоэлектростанций, основанные на сжигании угля, могут содержать высокие концентрации мышьяка. Этот факт напрямую влияет на пищевую цепочку. Мышьяк может поглощаться растениями через

почву, которая затем будет служить пищей для различных животных. Так в [45] был разработан метод с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения (HR-CS GFAAS) для прямого определения мышьяка в образцах твердой почвы. Различные химические модификаторы были испытаны для подавления наблюдаемых эффектов матрицы. Среди них модификатор, который показал лучшие результаты, был Zr, который использовался как перманентный. Его готовили таким образом: 40 мкл раствора с концентрацией 1 г/л дозировали в графитовую печь десять раз, для образования 400 мкг покрытия. Оптимизированные температуры пиролиза и атомизации составляли 1000 и 2200 °С соответственно. Характеристическая масса и предел обнаружения составляли 22 пг и 73 пг по высоте и площади соответственно. Концентрация As находилась в диапазоне от 3,4 мг до 1,7 мг/кг, что находится в пределах, разрешенных законодательством Бразилии.

Как уже было сказано циркониевый модификатор часто применяется при анализе серы и сульфидов. В [46] авторы проанализировали линии поглощения сульфидов четвертой группы: SiS (282,910 нм), GeS (295,209 нм), SnS (271,578 нм) и PbS (335,085 нм) для оптимизации конкретных экспериментальных условий, касающихся определения серы. Платформы покрывали хлорокисью циркония в растворе этанола (0,5 % Zr). Температуры пиролиза для вышеуказанных сульфидов были около 500-600 °С, а атомизации: 2200 °С (SiS) 1300 °С (GeS, SnS) 1600 °С (PbS). Достигнутые характеристические массы для серы составляют 12 нг (CS), 15,7 нг (SiS), 9,4 нг (GeS), 20 нг (SnS) и 220 нг (PbS). Первые четыре сульфида обеспечивают аналитическую чувствительность примерно на одном и том же уровне, но молекула GeS обеспечивает наилучшую с точки зрения аналитической чувствительности и гибкости в управлении молекулярным образованием. Молекула PbS обеспечивает самую низкую аналитическую чувствительность, и вместе с ее низкой прочностью связи она не рекомендуется для определения серы.

Выбор модификатора зависит как от определяемого аналита, так и от объекта. Так в [47] предложена методика определения кадмия, хрома и свинца в взвесах морских осадков с помощью электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Суспензию готовили путем смешивания 10 мг измельченного образца с размером частиц менее 50 мкм с 3% азотной кислотой и 10% раствором перекиси водорода. Для кадмия наилучшие результаты были получены при использовании перманентного модификатора на основе иридия с оптимальными температурами пиролиза и атомизации 400 и 1300 ° С соответственно, с характеристической массой равной 2,3 пг (рекомендуется 1 пг). Без использования модификаторов или с использованием ХМ на основе циркония, рутения и родия данный показатель составил 4,8, 3,4, 4,1 и 4,6 пг соответственно. Что касается хрома, то наиболее лучшие результаты были получены при использовании перманентного покрытия с цирконием. Оптимальными температурами пиролиза и атомизации в этом случае составили 1500 и 2500 ° С, характеристическая масса -6,6 пг (рекомендуется 5,5 пг); без использования модификатора-8,9пг, родий-7,3, иридий-8,8 и рутений -8,9 пг. Для свинца лучшим модификатором был также цирконий, характеристическая масса - 8,3 пг, оптимальные температуры пиролиза и атомизации -600 и 1400 ° С соответственно. Модификаторы на основе иридия, рутения и родия показали меньшую чувствительность -14,7, 15,5 и 16,5 пг соответственно.

В другой работе [48] определяли мышьяк и проводили наглядное сравнение модификаторов по отношению к сложной матрице фильтра. Из всех представленных модификаторов (Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Mg, палладий-магниевый, лимонная кислота, иридий-магниевый, перманентный цирконий-иридиевый) перманентный модификатор оказался самым эффективным. Он повысил температуру пиролиза мышьяка до 1100 °С и заметно снизил фоновое поглощение. Модификатор состоял из 200 мкг Zr и 20 мкг Ir. Но всё же коэффициенты наклона градуировочных зависимостей, построенными по

стандартным растворам и стандартным растворам с матрицей статистически различались.

Модификаторы на основе циркония нашли свое применение и в анализе различных сплавов. Так в работах [49] и [50] определяли содержание бора в сплавах на основе кобальта, никеля и железа. Модификатор в обеих работах получали пропитыванием графитовой трубки в растворе циркония (10г/л)-перманентный модификатор, либо добавление в модификаторов непосредственно в раствор ( для сплавов, не содержащих Ni : в колбу добавляли 3 мл раствора Ni и 2 мл раствора Zr; для сплавов, содержащих Ni: в колбу добавляли 2 мл раствора Zr )-матричный модификатор. Бор в четырех сплавах на основе кобальта определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии в графитовой печи с использованием предложенного модификатора матрицы и обработанной графитовой трубки без предварительного разделения матрицы. Относительное стандартное отклонение составило 3,3% для 0,048% бора. Характеристическая масса составляла 500 пг. Относительное стандартное отклонение для определения 0,013% бора в сплаве на основе никеля составило 5,6% (n = 8). Характеристическая масса также 500пг.

В [61] новые графитовые трубки, находящиеся в специальной виале пропитывали в 1% спиртовом растворе хлорокиси циркония в течении 12 часов. Такую виалу переносили в эксикатор на 15 мин под пониженным давлением. Далее атмосферное давление восстанавливали. Такую процедуру повторяли три раза. Трубки сушили 3 часа при 105 °С. Далее графитовую печь зажимали электродами и нагревали в течении 60с до 1600 °С и выдерживали 15с при 2600 °С. Авторы отмечают, что спустя 80 циклов нагрева теряется чувствительность и процедуру необходимо повторять. В [62,63] авторы также подтверждают информацию о потери модификатора на основе карбида с увеличением циклов нагрева. Поэтому прибегают к дополнительным процедурам [61,64]. Например, во многих работах, дополнительно добавляют соль модификатора к определяемому анализу в раствор, для компенсации

потери перманентного покрытия [63,65]. В [66] такая процедура повысила чувствительность определения фосфора. А в работе [67] подобную процедуру проводили несколько иным методом, цирконий содержащий материал добавляли не в анализируемый раствор, а перед дозированием аналита, вводили в графитовую печь, покрытую карбидом этого элемента и сушили.

### **1.7 Выводы к аналитическому обзору**

Для улучшения метрологических характеристик результатов определения легколетучих элементов в методе электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии используют химические модификаторы. Они помогают устранить погрешности, связанные с преждевременным испарением легколетучих элементов на стадии термической обработки и влиянием компонентов матрицы.

Существуют различные способы получения перманентных химических модификаторов на основе тугоплавких карбидов. Как уже было сказано ранее, основными способами являются обработка при атмосферном давлении, при пониженном давлении и метод плазменного напыления. Активированный уголь обладает более сильными восстановительными и стабилизирующими свойствами, чем графитовый порошок, сажа и материал печи, а его сорбционные свойства эффективно решают задачу концентрирования газообразных гидридов элементов. Однако, в многих работах растворы циркония или тантала дозируют в графитовую печь без угля и обрабатывают по температурной программе. При этом получается перманентное покрытие, массой от 200 до 500 мкг и этого покрытия хватает более чем на 300 циклов нагрева. Во большинстве приведенных работ, где применяют перманентные модификаторы на основе циркония и тантала или различные их смеси наблюдается термостабилизирующий эффект, увеличение чувствительности и увеличение циклов нагрева графитовой трубки.

Поэтому целесообразным представляется разработка перманентных модификаторов на основе тантала и циркония как на карбонизированной основе, так и в виде оксидной формы.

Учитывая перспективные физико-химические свойства соединений тантала и циркония (их оксидов и карбидов), хорошо соответствующие требованиям к перманентным модификаторам целью моей работы являлась разработка и исследование перманентных ХМ на основе тантала и циркония (оксидная и карбидная форма), для целей ЭТААС определения легколетучих элементов (As, Cd, Sb, Se, Pb) в сложных неорганических матрицах. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Изучить возможность получения перманентных химических модификаторов на основе тантала и циркония (оксидная и карбидная форма), а также смешанных модификаторов. Получить электронно-микроскопические изображения полученных ХМ.

- Оценить термостабилизирующую эффективность полученных ХМ при ЭТААС-определении легколетучих элементов.

- Изучить влияние медной матрицы на рабочий ресурс графитовой печи. Исследовать закономерности формирования АС As, Cd, Pb, Sb и Se в присутствии большого избытка матричных компонентов, с перманентными химическими модификаторами и без них.

- Оптимизировать условия измерений в присутствии разработанных перманентных модификаторов, позволяющие достичь одинаковую чувствительность для систем с максимальным избытком матричного компонента и без него.

- Апробировать разработанные модификаторы при определении токсичных элементов в пробах водопроводной и морской воды.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Приборы и реактивы

При выполнении экспериментальной части использовались следующие приборы и реактивы:

- Атомно-абсорбционный спектрометр АА-6800 с дейтериевой коррекцией неселективного поглощения, блоком электротермической атомизации GFA-EX7 и автодозатором ASC-610(Shimadzu, Япония);
- лампы с полым катодом, источники резонансного излучения Cd, As, Pb, Bi, Sb («Shimadzu», Япония);
- графитовые трубки с пиролитическим покрытием (VEB Eektrokolhe Lichtenberg, Германия);
- атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения с источником сплошного спектра и автодозатором ContrAA800 (Analytic Jena, Германия);
- графитовые трубки с пиролитическим покрытием с поперечным нагревом (Analytic Jena, Германия);
- мельница планетарного типа Fritsch (Германия);
- сушильный шкаф (СССР);
- печь электрическая Искорка (Россия);
- стаканчики объёмами 50 мл;
- пипетки объёмом 10 мл;
- весы аналитические лабораторные WA-34 (Польша), погрешность взвешивания  $\pm 0,00005$ г.;
- колбы мерные К 1-10-2, 1-25-2, К 1-50-2, К 1-100-2 по ГОСТ 1770-74;
- дозаторы PLASTOMED объёмами 10-100 мкл, 100-1000 мкл, 1-5 мл;
- аргон классификации сорт высший;
- кислота азотная, о.с.ч. ГОСТ 11125-84;
- вода бидистиллированная;

- стандартный раствор Ir (1 г/л);
- стандартный раствор As (0,1 г/л);
- стандартный раствор Cd (1 г/л);
- стандартный раствор Bi (1г/л);
- стандартный раствор Sb (1г/л);
- стандартный раствор Pb (1г/л);
- уголь кокосовый;
- оксид тантала, о.с.ч.
- хлорокись циркония, х.ч.
- спирт этиловый
- медь катодная марки М00к (ПАО «ГМК «Норильский никель», Москва);

## **2.2 Реагенты и процедуры приготовления растворов и образцов**

Все растворы были приготовлены с использованием высокочистых аналитических реагентов либо государственных стандартных образцов, азотной кислоты (70%), бидистиллированной воды. Рабочие растворы As (25 мкг/л), Cd (0,5 мкг/л), Bi (40 мкг/л), Pb (10 мкг/л), Sb (40 мкг/л) готовились в день их использования. Для этого брали рассчитанные объемы растворов ГСО элементов, азотной кислоты, и доводили до метки в колбе бидистиллированной водой.

Раствор меди необходимой концентрации (60г/л) готовили растворением навески чистого металла в концентрированной азотной кислоте (1:1). Упаривали до влажных солей для избавления от избытка кислоты. Остаток переносили в колбу и доводили до метки бидистиллированной водой.

Растворы с избытком матрицы меди, готовили добавлением рассчитанного количества меди (в зависимости от избытка) в рабочий раствор элемента.

Пробы морской и водопроводной воды консервировали азотной кислотой (2%). Содержание элементов определяли с помощью метода добавок.

### 2.3 Методика модифицирования графитовых печей

Для получения модификаторов на основе тантала прокаливали танталовую фольгу с целью получения оксида тантала, который в последующем, для получения карбидной формы, смешивался с активированным углем. Для эффективной гомогенизации и измельчения, данную смесь помещали в мельницу.

Техника обработки графитовой печи модификатором на основе карбида тантала заключалась в следующем: из подготовленной смеси активированного угля и оксида тантала (V) в соотношении 1:1, брали навеску 5 мг и помещали в 1 мл бидистиллированной воды. Таким образом, готовили суспензию, содержащую танталовый модификатор. Суспензию, содержащую смесь танталового и иридиевого модификатора готовили следующим образом: брали навеску 5 мг и помещали в 1 мл раствора иридия, с концентрацией 1 г/л. Оксидную форму модификатора на основе тантала готовили точно также, только при полном отсутствии активированного угля (5 мг оксида в 1 мл бидистиллированной воды).

Для получения модификаторов на основе циркония брали хлорокись циркония, которая при повышении температуры начинает терять кристаллическую воду и при достижении температуры 210 °С становится безводным оксихлоридом. В случае дальнейшего повышения температуры разлагается на гидрохлорид и двуокись циркония. Оксид для получения карбидной формы модификатора также смешивали с активированным углем и отправляли в мельницу. Для оксидной формы модификатора готовили водную суспензию оксида: 5 мг  $ZrO_2$  в 1 мл бидистиллированной воды.

Для получения модификатора на основе карбида тантала в растворе циркония, необходимо было приготовить раствор циркония. Для этого навеску хлорокиси циркония 1,3-1,4 г растворяли в 5-8 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты (C=1,5 моль/дм<sup>3</sup>) в химическом стакане. Раствор переводили в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводили до метки бидистиллированной водой и перемешивали.

Формирование модифицирующего покрытия для всех модификаторов производилась следующим образом: дозировали 50 мкл полученной суспензии, содержащей оксид тантала, в графитовую печь с последующим высушиванием и пиролизом: 110 °С (5 сек – подъем температуры + 25 сек – выдерживание при данной температуре), 130 °С (10+30 сек), 600 °С (20+15 сек) и 1000 °С (10+15сек). Данный цикл повторяли 10 раз, таким образом в общем в графитовую печь было отдозировано 500 мкл приготовленной суспензии. Далее осуществляли высокотемпературное формирование покрытия перманентного модификатора. Осуществлялось оно по следующей программе: 1100 °С (1сек–подъем температуры + 10сек – выдерживание при данной температуре), 1400 °С (10+10 сек), 1500 °С (3+5 сек), 1600 °С (1+2 сек), 1700 °С (1+2 сек), 1800 °С (1+2 сек), 1900 °С (1+2сек), 2000 °С (1+5 сек). Данную процедуру повторяли 5 раз. Таким образом, производили модифицирование графитовых печей [51].

## **2.4 Приборы и параметры их работы**

Атомно-абсорбционный спектрометр Shimadzu AA-6800 с дейтериевой коррекцией неселективного поглощения, блоком электротермической атомизации GFA-EX7 и автодозатором ASC-6100. Во всех измерениях использовались графитовые трубки с платформой и пиролитическим покрытием (VEB Eektrokolhe Lichtenberg, Германия) и лампы с полым катодом в качестве источников резонансного излучения As, Cd, Bi, Pb, Sb

(«Hamamatsu», Япония) со следующими параметрами работы (длина волны, нм/ширина щели, нм /рабочий ток лампы, мА): As (193,7/0,5/10), Cd (228,8/0,5/15), Se (196,03/0,5/15), Sb(217,6/0,5/10), Pb (283,3 /0,5/8).

В качестве защитного газа при атомно-абсорбционных измерениях использован аргон «повышенной чистоты». Режим работы атомно-абсорбционного спектрометра представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Температурно-временная программа работы прибора

Стадия	Время стадии, сек	Температура стадии, °С	Поток защитного газа, л/мин
Высушивание	65	105	0,5
Пиролиз	20	оптимизирована	0,2
Атомизация	3	оптимизирована	0
Очистка печи	2	2600	1,5

Приготовленные модельные растворы, содержащие аналит, дозировали в графитовую печь автодозатором по 10 мкл.

## **2.5 Методики исследования**

### **2.5.1 Оценка термостабилизирующей эффективности перманентных химических модификаторов на основе тантала и циркония**

Методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии проводилось количественное определение содержания As, Cd, Se, Pb и Sb в модельных водных растворах данных элементов. На основе полученных данных оценивалась термостабилизирующая эффективность химических модификаторов на основе карбидов/оксидов тантала и циркония путём построения кривых пиролиза и атомизации. Отмечали максимально допустимую температуру стадии пиролиза и оптимальную температуру стадии атомизации. Также оценивали чувствительность определения вышеуказанных элементов с применением графитовых печей без модификатора, и печей, обработанных модификаторами на основе тантала и циркония. Для оценки чувствительности проводился расчет характеристических масс. Также проводили сравнение получаемых аналитических сигналов As, Cd, Se, Pb и Sb на графитовых печах без химического модификатора и с перманентными модификаторами на основе тантала и циркония. Оценку эффективности для смешанных химических модификаторов проводили аналогичным образом.

### **2.5.2. Оптимизация условий измерения АС легколетучих элементов с применением ПХМ в присутствии избытка медной матрицы**

Для оценки влияния металлической матрицы на рабочий ресурс графитовой трубки проводили ряд измерений аналитического сигнала свинца в присутствии максимального избытка медной матрицы. Важным фактором была сходимость результатов измерений. Отмечали момент падения

аналитического сигнала свинца спустя какое-то количество измерений. (строили график зависимости абсорбции от количества циклов нагрева графитовой печи). Для установления падения чувствительности определения свинца рассчитывали характеристические массы вначале и конце эксперимента.

Изучение закономерности формирования сигнала элемента в присутствии избытка медной матрицы проводили сопоставлением аналитических сигналов водного раствора элемента и раствора элемента с добавлением избытка металлической матрицы, полученных в одинаковых условиях.

Подбор оптимальных условий определения элемента в присутствии матрицы проводили путем варьирования температур пиролиза и атомизации. Важным фактором являлось достижение одинаковой чувствительности определения элемента для водного раствора и раствора с избытком матрицы.

Также было исследовано влияние медной матрицы на параметры градуировочных зависимостей. Для этого были построены градуировочные графики по стандартным растворам и по стандартным растворам с максимальным избытком медной матрицы. Критерием оптимизации условий определения являлось совпадение коэффициентов наклонов градуировочных графиков.

### **2.5.3 Определение токсичных элементов в пробах водопроводной и морской воды с использованием разработанных модификаторов**

В ходе выполнения работы проводили анализ влияния перманентных модификаторов на основе тантала на определение токсичных элементов в пробах водопроводной и морской воды методом ЭТААС.

Пробы водопроводной и морской воды перед анализом фильтровали и консервировали концентрированной азотной кислотой, содержание которой в итоговом растворе составляло 2%. Содержание элементов определяли по методу добавок. Для этого измеряли (не менее пяти раз) сигнал пробы, пробы с добавкой и добавку. В случае с морской водой, также подбирали оптимальное разбавление. С водопроводной водой разбавление не потребовалось, ввиду менее агрессивной матрицы и положительного эффекта модификатора.

Для всех элементов готовили градуировочные растворы для построения градуировочных зависимостей. В ходе выполнения эксперимента была подобрана оптимальная температурная программа определения элемента в пробе воды с применением модификатора на основе карбида тантала и его смеси с иридием. Оптимальные температуры пиролиза и атомизации для всех случаев соответствовали оптимальным параметрам, установленным для стандартных растворов.

По результатам определения элементов пробах рассчитывали пределы обнаружения и определения, а также характеристические массы.

### **3 Результаты и обсуждение**

Исследование с применением метода атомно-абсорбционной спектрометрии проведено построением кривых пиролиза и атомизации. Оценены максимально допустимые температуры пиролиза и оптимальные температуры атомизации при определении As, Cd, Se, Sb, Pb без химического модификатора, с химическими модификаторами на основе оксидов и карбидов циркония и тантала, на основании этого рассчитаны характеристические массы определения данных элементов без химического модификатора и с химической модификацией. Проведена оценка термостабилизирующей эффективности смешанных перманентных модификаторов. Изучено влияние металлической матрицы на графитовую печь. Подобраны оптимальные параметры определения легколетучих элементов в присутствии максимального избытка металлической матрицы с использованием перманентной химической модификации. Разработана и апробирована методика ЭТААС определения легколетучих элементов в природных водах с применением танталового модификатора.

#### **3.1 Оценка термостабилизирующей эффективности перманентных химических модификаторов на основе оксидов/карбидов тантала и циркония при определении As, Cd, Se, Sb, Pb**

##### **3.1.1 Оценка термостабилизирующей эффективности перманентных химических модификаторов на основе тантала и циркония при определении As**

Оценка эффективности действия перманентных химических модификаторов на основе тантала и циркония была произведена по термостабилизирующей эффективности при определении As. Полученные

данные сравнивали с пиролизными и атомизационными кривыми As без применения модификатора. На рисунке 1 представлены кривые пиролиза As без использования модификатора и с использованием модификаторов на основе тантала и циркония.

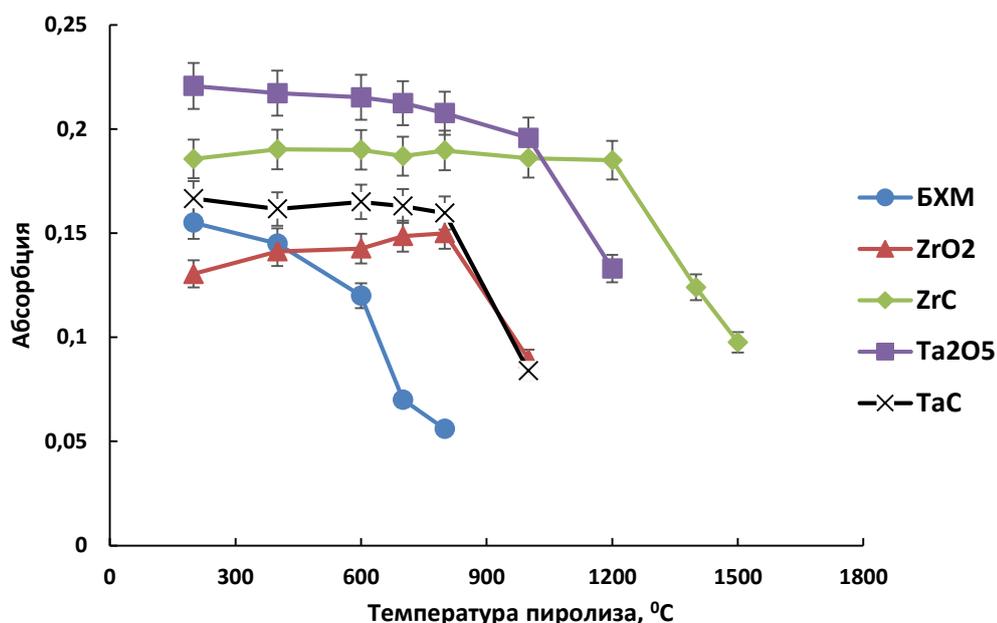


Рисунок 1 – Зависимость аналитического сигнала мышьяка от температуры пиролиза

Как видно из представленных кривых, максимально допустимая температура пиролиза As без применения химической модификации составляет 400 °C. При увеличении данного параметра до 600 °C наблюдается снижение аналитического сигнала по высоте пика на 20%. В свою очередь использование химической модификации позволяет повысить максимально допустимую температуру пиролиза до 1200 °C в случае использования карбида циркония в качестве модификатора. Модификатор на основе тантала (карбидная и оксидная форма) позволяет достичь более скромных температур пиролиза: 800 °C и 1000 °C. При этом стоит отметить улучшение чувствительности при использовании всех вариантов химической модификации (таблица 2). Вышеуказанные закономерности

термостабилизации As и чувствительности его определения характерны и для всех рассмотренных случаев если в качестве аналитического сигнала использовать площадь пика. Можно заметить, что модификатор на основе карбида тантала, синтезированный и успешно примененный авторами в работе [52] позволяет достичь более высоких температур пиролиза, вплоть до 1400 °С. Но все же в этих работах заметный проигрыш в чувствительности, о чем говорят довольно большие характеристические массы.

На рисунке 2 представлены кривые атомизации As для различных вариантов химической модификации и без неё. Данный эксперимент позволил определить оптимальные параметры атомизации для данного элемента.

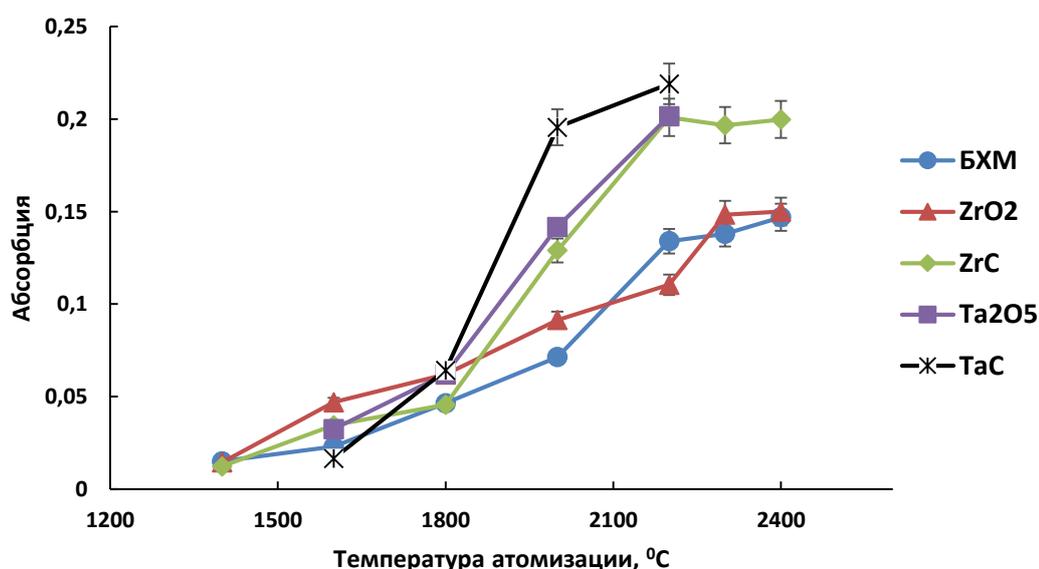


Рисунок 2 – Зависимость аналитического сигнала мышьяка от температуры атомизации

При измерении аналитического сигнала по высоте пика оптимальными температурами атомизации стали значения 2200 °С в случае использования графитовой печи без модификатора и 2000-2400 °С при использовании графитовых печей, обработанными химическими модификаторами на основе циркония и тантала. Такие высокие температуры обусловлены тем, что мышьяк в присутствии модификаторов на основе тантала или циркония

термостабилизируется конденсированной системой (мелокодисперсная графитовая основа+карбид тантала(циркония)). Взаимодействие этой системы с определяемым элементом ведет к повышению температуры появления АС и увеличению энергии активации. В случае использования площадей пика данные параметры составили 1800-2500 °С и 2100-2400 °С. Оптимальные температуры при измерении высоты и площади пика обусловлены прежде всего выходом на плато аналитического сигнала. Таким образом, при определении мышьяка наиболее оптимальным вариантом является использование модификатора на основе оксида циркония и его смеси с активированным углем, данный модификатор позволяют увеличить максимальные допустимые температуры пиролиза до 1200°С при одновременном улучшении чувствительности. В таблице 2 представлены оптимальные параметры определения мышьяка с использованием перманентных модификаторов, видно, что наибольшая чувствительность характерна при использовании оксида тантала и карбидов циркония и тантала.

Таблица 2 – Оптимальные параметры и чувствительность определения мышьяка при использовании перманентных модификаторов на основе тантала и циркония и без химической модификации

ХМ	$T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{атм}}, ^\circ\text{C}$	$m_x, \text{пг}$
<b>Без ХМ</b>	400	2200	9
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	800	2300	7
<b>ZrC</b>	1200	2200	6
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1000	2200	5
<b>TaC</b>	800	2200	6

### 3.1.2 Оценка термостабилизирующей эффективности перманентных химических модификаторов на основе тантала и циркония при определении Cd

Путем сравнения чувствительности определения кадмия в водном растворе, а также сравнения максимально допустимых температур пиролиза и оптимальных температур атомизации относительно эксперимента без применения химического модификатора была проведена оценка эффективности действия перманентных химических модификаторов на основе тантала и циркония. Зависимости аналитического сигнала кадмия от температуры пиролиза при использовании химической модификации и без неё представлены на рисунке 3.

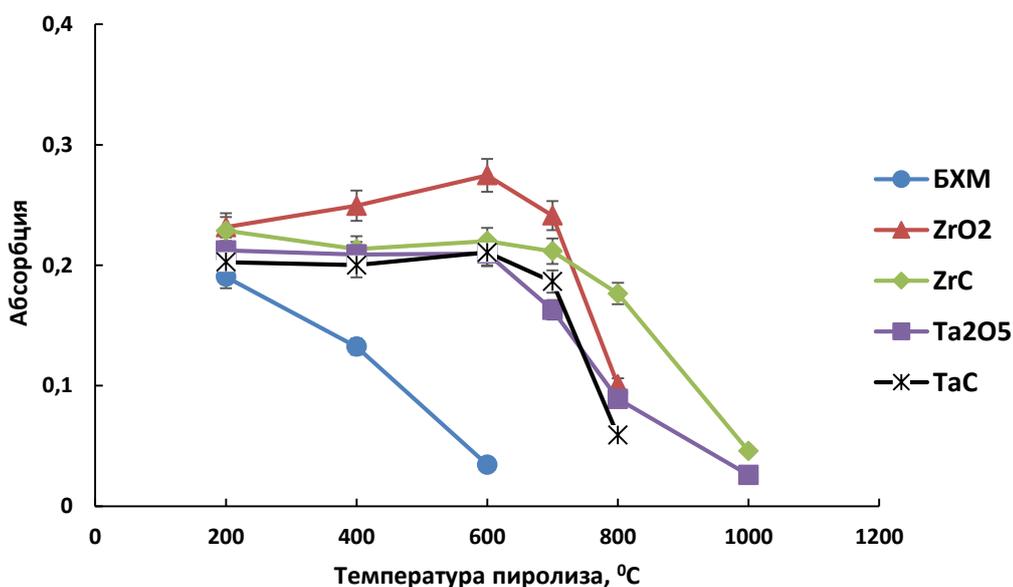


Рисунок 3 – Зависимость аналитического сигнала кадмия от температуры пиролиза

По приведенным на рисунке данным видно, что применение химических модификаторов значительно увеличивает максимальные температуры пиролиза при определении кадмия. Так, например, максимальная температура пиролиза для данного элемента без использования химической модификации

составляет 300°C. А с применением карбида тантала или карбида циркония в качестве модификатора повышается до 700 °С. Подобная картина наблюдается при регистрации аналитического сигнала по площади пика. На рисунке 4 приведены кривые атомизации кадмия.

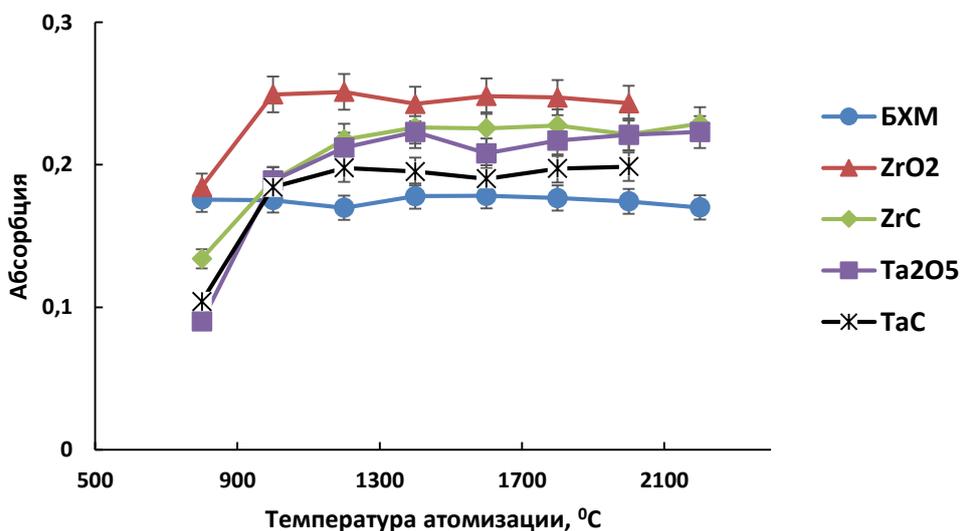


Рисунок 4— Зависимость аналитического сигнала кадмия от температуры атомизации

При определении кадмия в варианте без химической модификации постепенный выход аналитического сигнала наблюдается начиная с температуры 600 °С при регистрации сигнала как по высоте, так и по площади пика. Выход на плато наблюдается уже при 800 °С. В случае использования танталового модификатора выход на плато наблюдается начиная с 1200 °С, а в случае циркониевого 1000 °С. Таким образом, оптимальным диапазоном температуры атомизации для первого случая 1200-2400 °С, а в случае с цирконием - 1000-2400 °С.

В таблице 3 представлены компромиссные температуры пиролиза и атомизации кадмия, а также характеристические массы. Исходя из представленных данных видно, что каждый модификатор позволяет как увеличить температуру пиролиза, так и увеличить чувствительность определения данного элемента.

Таблица 3 – Оптимальные параметры и чувствительность определения кадмия при использовании перманентных модификаторов на основе тантала и циркония и без химической модификации

ХМ	$T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{атм}}, ^\circ\text{C}$	$m_x, \text{пг}$
Без ХМ	300	800	0,15
ZrO <sub>2</sub>	700	900	0,08
ZrC	700	1200	0,09
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	600	1200	0,1
TaC	700	1000	0,1

### 3.1.3 Оценка термостабилизирующей эффективности перманентных химических модификаторов на основе тантала и циркония при определении Pb

Эффективность действия химических модификаторов на основе тантала и циркония при определении Pb была исследована путем сравнения полученных данных, представленных на рисунках 5-6.

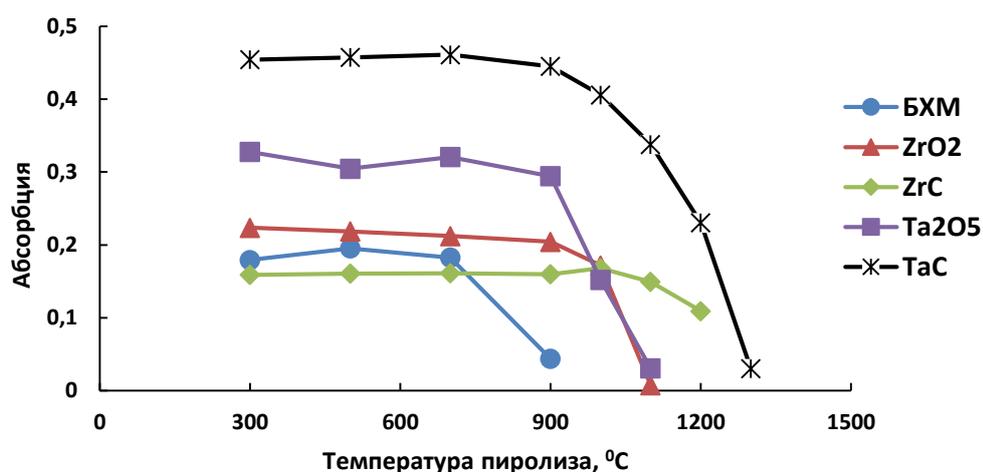


Рисунок 5 – Зависимость аналитического сигнала свинца от температуры пиролиза

По экспериментальным данным можно заключить, что использование химической модификации существенно повышает максимально допустимые температуры пиролиза (с 600 °С до 900 °С), что говорит о высокой термостабилизирующей способности рассматриваемых систем по отношению к свинцу. Данная картина справедлива для обоих вариантов регистрации сигнала.

На рисунке 6 представлены кривые атомизации Pb для различных вариантов химической модификации и без неё. Данный эксперимент позволил определить оптимальные параметры атомизации для данного элемента.

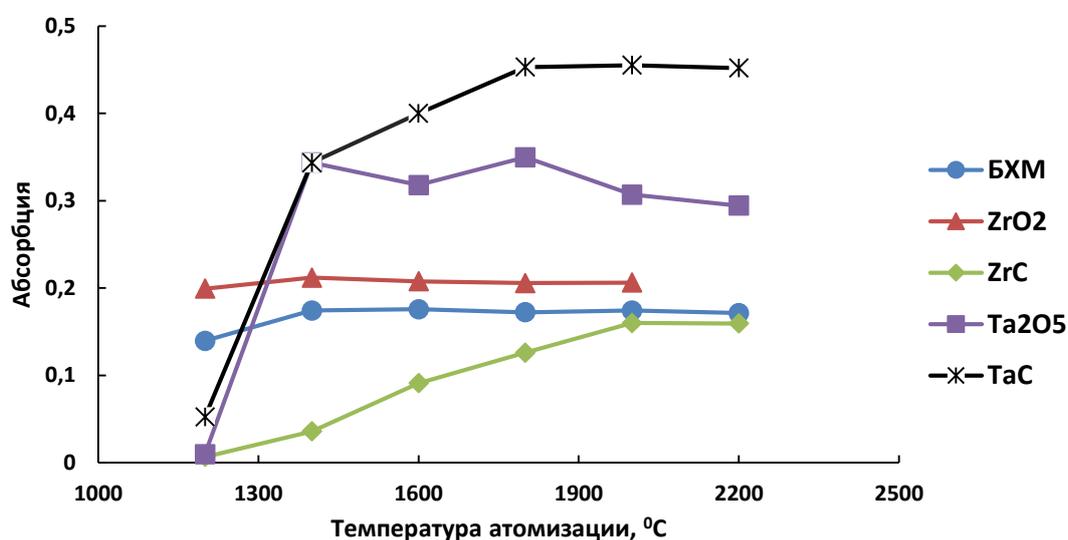


Рисунок 6 – Зависимость аналитического сигнала свинца от температуры атомизации

Из представленных данных видно, что выход на плато аналитического сигнала с использованием карбидных и оксидных форм тантала и циркония имеет большой разброс. Как видим, карбидная форма имеет более высокие оптимальные температуры атомизации свинца: 1800 °С (TaC) и 2000 °С (ZrC). Это объясняется тем, что конденсированная система (мелкодисперсная графитовая основа + карбид тантала (циркония)) термостабилизируют аналит. Взаимодействие этой системы с определяемым элементом ведет к повышению температуры появления АС и увеличению энергии активации. Оксидные формы данных модификаторов имеют более низкие оптимальные

температуры атомизации ( $1000\text{ }^{\circ}\text{C}-\text{ZrO}_2$ ) схожие с температурой атомизации когда химический модификатор отсутствует ( $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). В этом случае есть тоже положительный эффект: можно отделить пик высокотемпературного и низкотемпературного испарения.

В таблице 4 представлены характеристические массы и оптимальные параметры температурно-временной программы при определении Pb. Карбид циркония дает наибольшую температуру пиролиза, а карбид тантала наибольшую чувствительность определения, относительно варианта без химической модификации.

Таблица 4 – Оптимальные параметры и чувствительность свинца при использовании перманентных модификаторов на основе тантала и циркония и без химической модификации

ХМ	$T_{\text{пир}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{атм}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$m_x, \text{ пг}$
<b>Без ХМ</b>	600	1400	4
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	900	1000	4,1
<b>ZrC</b>	1100	2000	4,5
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	900	1400	3,7
<b>TaC</b>	900	1800	2,8

### **3.1.4 Оценка термостабилизирующей эффективности перманентных химических модификаторов на основе тантала и циркония при определении Se**

Оценка эффективности действия перманентных химических модификаторов на основе тантала и циркония была произведена по термостабилизирующей эффективности при определении Se. Полученные данные сравнивали с пиролизными и атомизационными кривыми Se без применения модификатора. На рисунке 7 представлены кривые пиролиза Se

без использования модификатора и с использованием модификаторов на основе тантала и циркония.

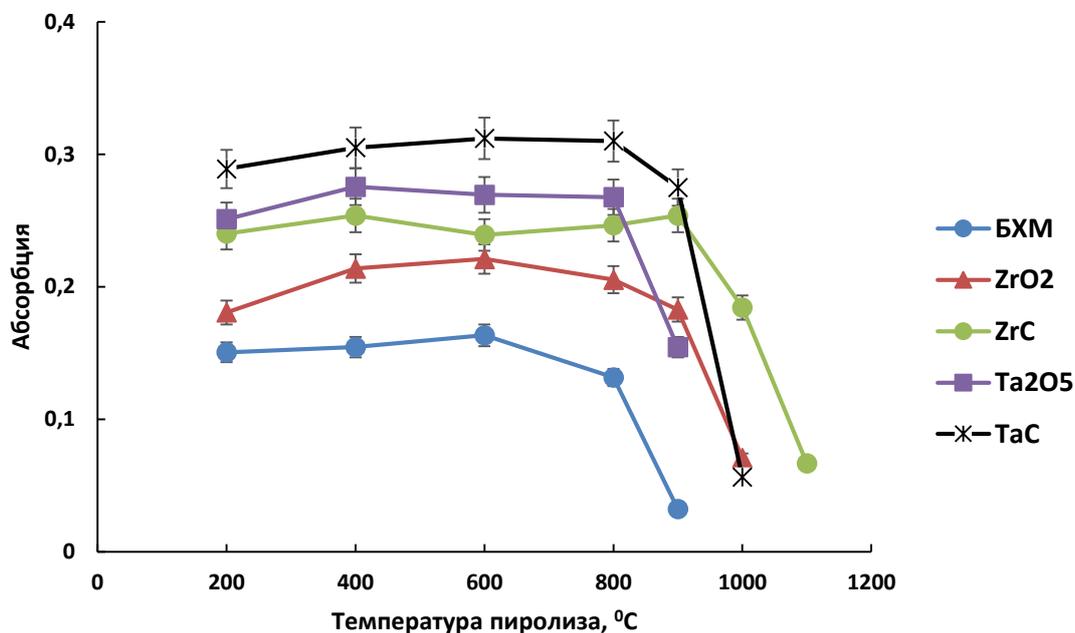


Рисунок 7– Зависимость аналитического сигнала селена от температуры пиролиза

Как видим, максимальная температура пиролиза без использования модификаторов составляет не более 600 °C, что является недостаточным для удаления матрицы, но использование модификаторов улучшает данный показатель вплоть до 900-1000 °C, эффективность модификаторов в данном случае примерно одинаковая. На рисунке 8 представлены кривые атомизации селена.

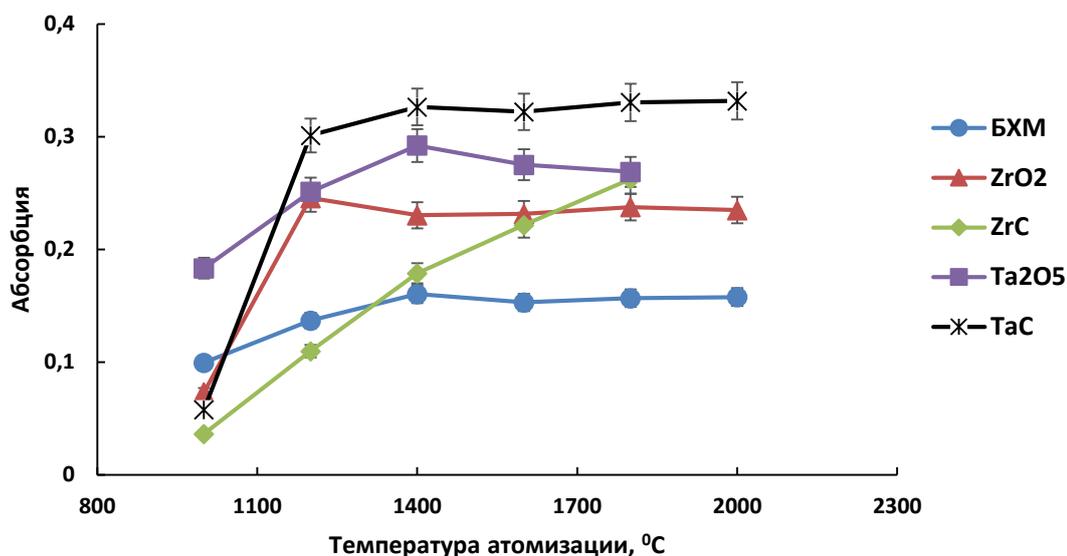


Рисунок 8 – Зависимость аналитического сигнала селена от температуры атомизации

Кривые атомизации селена говорят о различном механизме. Например, сильно разнятся оптимальные температуры атомизации с использованием карбида циркония и оксида циркония в качестве модификатора – 2000 °C и 1200 °C. Опять же, как и было сказано, это связано с термостабилизацией аналита, а также с взаимодействием карбидной системы с селеном. В случае тантала, эта зависимость имеет противоположный эффект, но разница всего 200 °C: TaC-1200 °C, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-1400 °C. Оптимальная температура атомизации в первую очередь обусловлена выходом сигнала на плато.

В таблице 5 представлены наиболее оптимальные параметры определения селена с использованием перманентной химической модификации. Для селена оптимальным вариантом является использование карбида тантала в качестве модификатора, т.к он показывает наименьшую характеристическую массу и достаточную температуру пиролиза для термостабилизации аналита.

Таблица 5 – Оптимальные параметры и чувствительность определения селена при использовании перманентных модификаторов на основе тантала и циркония и без химической модификации

ХМ	$T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{атм}}, ^\circ\text{C}$	$m_x, \text{пг}$
Без ХМ	600	1400	10,4
ZrO <sub>2</sub>	900	1200	7,5
ZrC	1000	2000	6,7
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	800	1400	6,1
TaC	900	1200	5,3

### 3.1.5 Оценка эффективности перманентных химических модификаторов на основе тантала и циркония при определении Sb

Эффективность действия химических модификаторов на основе тантала и циркония при определении Sb была исследована путем сравнения полученных данных, представленных на рисунках

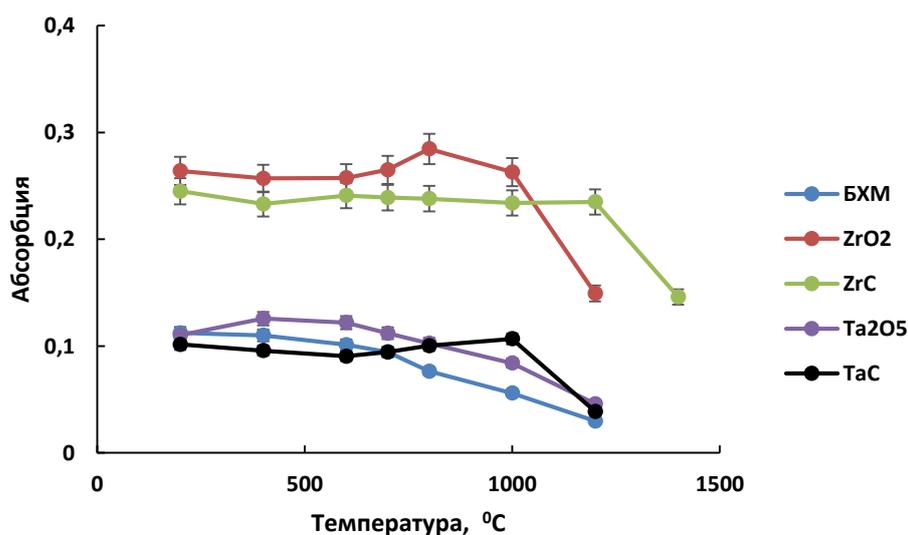


Рисунок 9 – Зависимость аналитического сигнала сурьмы от температуры пиролиза

Как видно из кривых пиролиза, модификаторы на основе циркония являются наиболее оптимальными, так как обеспечивают наибольший аналитический сигнал и оптимальные температуры пиролиза не менее 1000 °С. Карбид тантала также позволяет использовать высокие температуры пиролиза, но чувствительность измерения с данным ПМ ниже, чем с цирконием. Температуры пиролиза и атомизации для варианта без химической модификации успешно согласуются с литературными данными [53]. На рисунке ниже представлены кривые атомизации сурьмы.

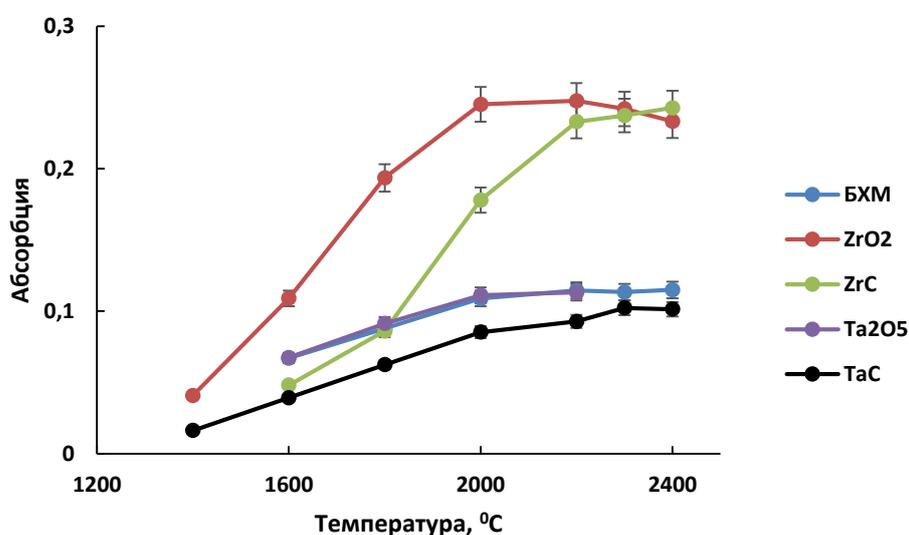


Рисунок 10 – Зависимость аналитического сигнала сурьмы от температуры атомизации

Как видим, выход на плато аналитического сигнала с использованием модификаторов на основе оксидов и без применения химической модификации начинается с 2000 °С, а с использованием карбонизированной основы не менее, чем 2200 °С.

Оптимальные параметры и рассчитанные характеристические массы представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Оптимальные параметры и чувствительность определения сурьмы при использовании перманентных модификаторов на основе тантала и циркония и без химической модификации

ХМ	$T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{атм}}, ^\circ\text{C}$	$m_x, \text{пг}$
Без ХМ	400	2000	11,5
$\text{ZrO}_2$	1000	2000	7,2
$\text{ZrC}$	1200	2200	7,3
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	900	2000	7,8
$\text{TaC}$	1000	2200	8,5

### 3.2 Оценка эффективности смешанных перманентных химических модификаторов на основе тантала, циркония и иридия при определении легколетучих элементов.

Помимо оксидных и карбидных форм были также разработаны смешанные модификаторы. За основу взят карбид тантала, обладающий наивысшей температурой плавления и вместо бидистиллированной воды, смесь оксида тантала и активированного угля помещалась в раствор циркония или иридия. В отличие от модификаторов, разработанных выше, данные химические модификаторы являются смешанными, сочетают в себе свойства карбидов (термостойкость) и благородных металлов (каталитическая активность).

На рисунке 11 представлены кривые пиролиза и атомизации Рb. Как видим, вариант без химической модификации предполагает использование температур пиролиза не более  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Модификаторы на основе смеси карбида тантала в растворе циркония и послойный модификатор ( $\text{TaC}+\text{ZrC}$ ) позволяют увеличить этот параметр до  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , а смесь карбида тантала с иридием до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

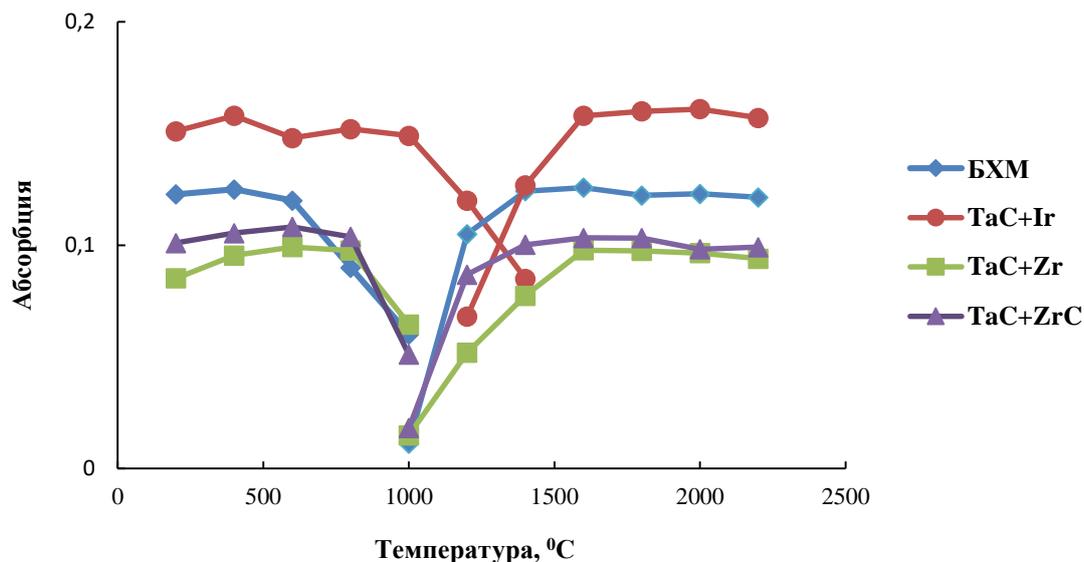


Рисунок 11 – Зависимость аналитического сигнала Рb от температуры пиролиза и атомизации

Если посмотреть на кривые атомизации, то выход на плато для варианта без химической модификации и послыного модификатора начинается с 1400 °С, а для карбида тантала в растворе иридия или циркония этот параметр составляет 1600 °С.

На рисунке 12 изображены кривые пиролиза и атомизации для кадмия.

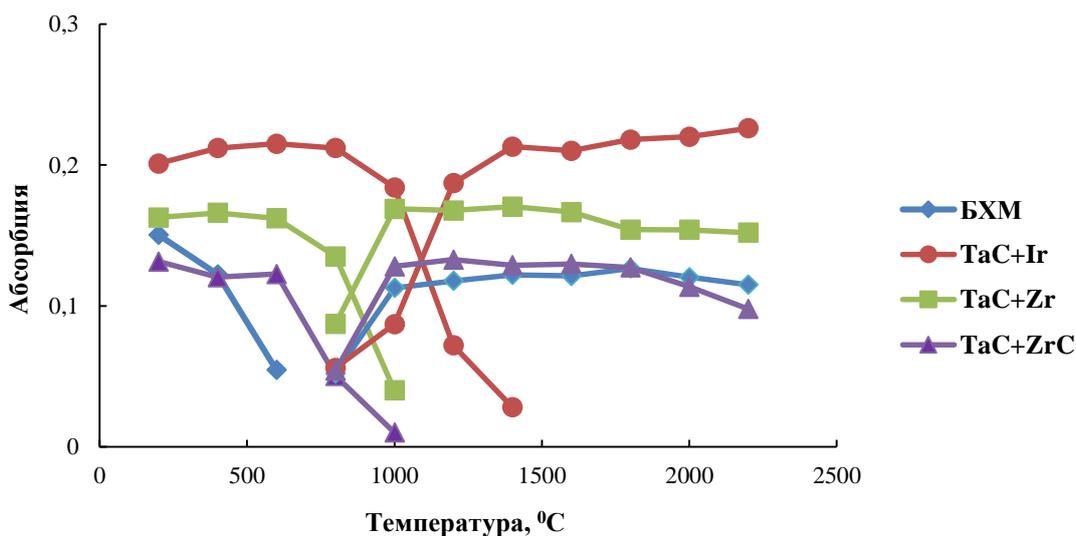


Рисунок 12 – Зависимость аналитического сигнала Cd от температуры пиролиза и атомизации

Применение смешанного перманентного модификатора на основе смеси карбида тантала в растворе иридия позволяет использовать температуры пиролиза вплоть до 800 °С. В то время как, модификаторы на основе карбида тантала с добавкой циркония позволяют увеличить температуру этой стадии только до 600 °С. Оптимальная температура атомизации для большинства исследуемых систем-1000 °С, в случае карбида тантала в растворе иридия этот параметр увеличивается на 200 °С. Как уже было сказано ранее, это связано с механизмом взаимодействия аналита с модифицирующей основой.

На рисунке 13 представлены кривые пиролиза и атомизации для мышьяка.

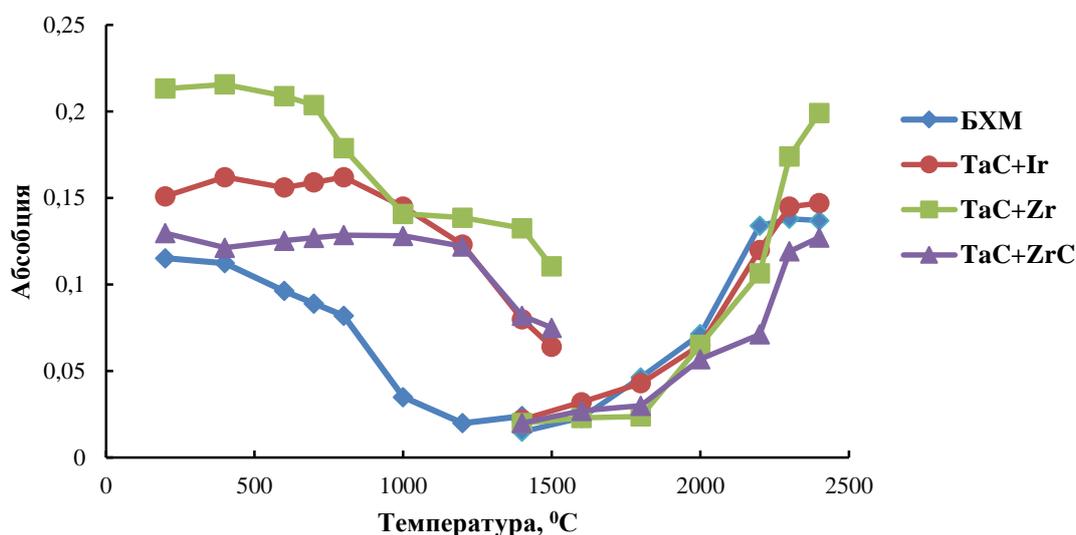


Рисунок 13 – Зависимость аналитического сигнала As от температуры пиролиза и атомизации

Из всех исследуемых систем, наибольшим термостабилизирующим эффектом обладает послойный смешанный модификатор. Температура пиролиза мышьяка в этом случае равна 1200 °С. Карбид тантала в растворе иридия позволяет использовать температуру не более 800 °С.

Выход на плато аналитического сигнала для большинства разработанных перманентных модификаторов начинается с 2300 °С.

В таблице 7 представлены оптимальные параметры и чувствительность определения кадмия, мышьяка и свинца с применением разработанных смешанных модификаторов

Таблица 7 – Оптимальные параметры и чувствительность определения As, Cd и Pb при использовании смешанных перманентных модификаторов на основе тантала, иридия и циркония и без химической модификации

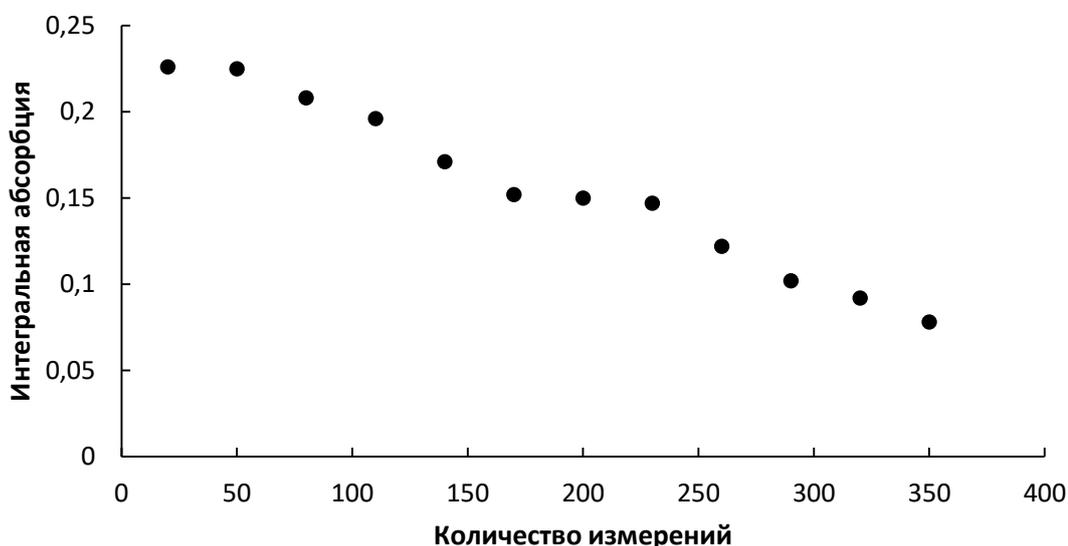
ХМ	Cd			As			Pb		
	T <sub>пир</sub> , °C	T <sub>атм</sub> , °C	m <sub>х</sub> , пг	T <sub>пир</sub> , °C	T <sub>атм</sub> , °C	m <sub>х</sub> , пг	T <sub>пир</sub> , °C	T <sub>атм</sub> , °C	m <sub>х</sub> , пг
<b>Без ХМ</b>	300	800	0,15	400	2200	9	600	1400	4,5
<b>TaC+Ir</b>	800	1200	0,1	800	2300	6,8	1000	1600	2,7
<b>TaC+Zr</b>	600	1000	0,13	700	2400	5,1	800	1600	4,1
<b>TaC+ZrC</b>	600	1000	0,16	1200	2300	8,5	800	1400	3,7

Для модификатора на основе карбида тантала в растворе иридия максимальная температура атомизации является 2200 °C, ввиду испарения иридия при более высоких температурах. [55,58].

### 3.3 Изучение влияния медной матрицы на рабочий ресурс графитовой печи

Анализ образцов со сложной неорганической матрицей (медные или никелевые сплавы) приводит к ряду проблем. Одна из главных это негативное влияние на материал графитовой печи, за счёт агрессивного воздействия при частом дозировании матричных компонентов. Результатом является уменьшение срока службы графитовой трубки, а также уменьшение чувствительности измерений. Таким образом, было необходимо изучить влияние матрицы на количество циклов нагрева графитовой печи.

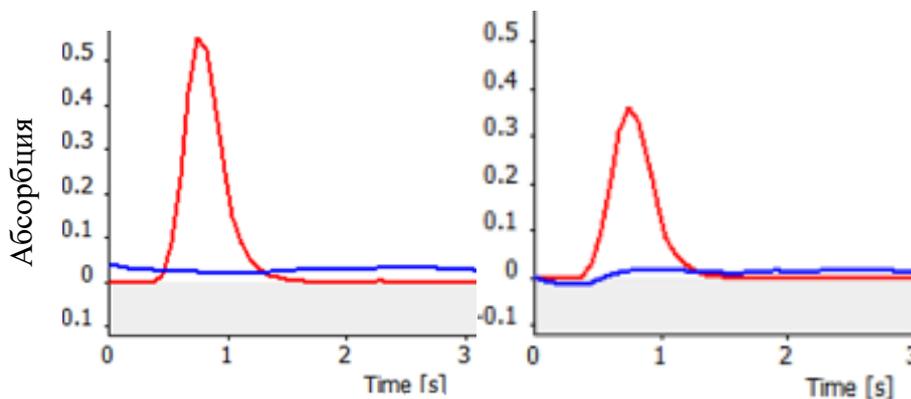
Для этого в графитовую печь при каждом измерении вводили одну и ту же концентрацию свинца (20 мкг/л) вместе с медной матрицей (2г/л). Выбор именно этого элемента обусловлен низким влиянием матрицы на селективный сигнал, таким образом удается получать воспроизводимые результаты. Всего было сделано около 300-350 измерений. Результаты представлены на рисунке 14.



\*С(Pb)=20 мкг/л; С (Cu)=2 г/л

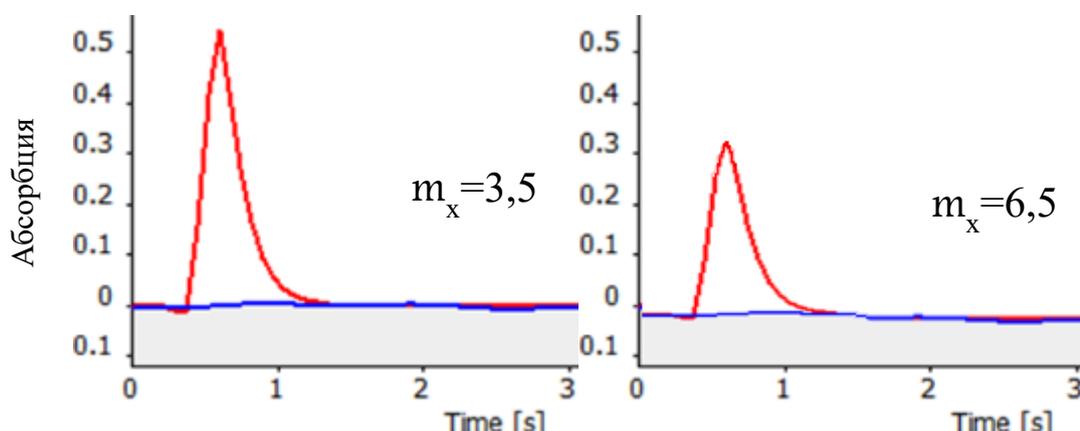
Рисунок 14 – Зависимость аналитического сигнала свинца от количества проведенных измерений на одной и той же графитовой печи

Как видно из графика, аналитический сигнал (интегральная абсорбция) свинца в присутствии медной матрицы после 50– 100 циклов нагрева начинает падать. По всей видимости, это связано с изменением структуры и состава стенок печи.



1- с использованием новой графитовой печи; 2-с использованием графитовой печи после 200 циклов нагрева

Рисунок 15– Аналитические сигналы свинца в присутствии медной матрицы



1- с использованием новой графитовой печи; 2-с использованием графитовой печи после 200 циклов нагрева

Рисунок 16 – Аналитические сигналы свинца без матрицы

Из представленных аналитических сигналов свинца с матрицей и без нее в начале эксплуатации графитовой трубки и после 200 циклов нагрева можно сделать вывод, что аналитический сигнал свинца уменьшился более чем в 1,5 раза. Рассчитанные характеристические массы также показывают об ухудшении чувствительности определения свинца по сравнению с новой

графитовой печью. Исследования с использованием разработанных ПХМ показали, об увеличении циклов нагрева графитовой печи в присутствии металлической матрицы до 300 без потери чувствительности определения.

Таким образом, представленные экспериментальные данные подтверждают негативное влияние медной матрицы на графит. Выходом из этой ситуации на наш взгляд является применение перманентного покрытия, которое защитит внутреннюю поверхность печи и увеличит ее срок службы без потери чувствительности результатов определения.

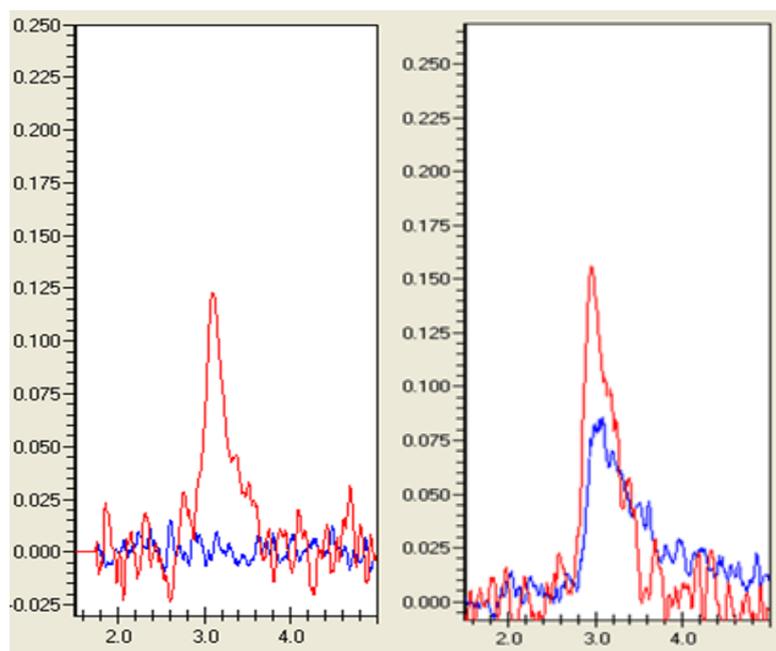
### **3.4 Оптимизация условий определения легколетучих элементов в присутствии медной матрицы с использованием перманентных модификаторов на основе тантала и циркония**

#### **3.4.1 Оптимизация условий определения As в присутствии медной матрицы с использованием перманентных модификаторов на основе тантала и циркония**

Нитраты меди или никеля являются распространенными химическими модификаторами, но их избыточное содержание приводит к негативному влиянию на результаты определения элементов. Применение перманентной модификации способно нивелировать данный эффект. Было предложено использовать модификаторы на основе оксида циркония, карбида циркония и карбида тантала. Оксид тантала не использовался ввиду низких температур плавления. Смешанные модификаторы обладают такими же термостабилизирующими свойствами и усложнение анализируемой системы не является разумным.

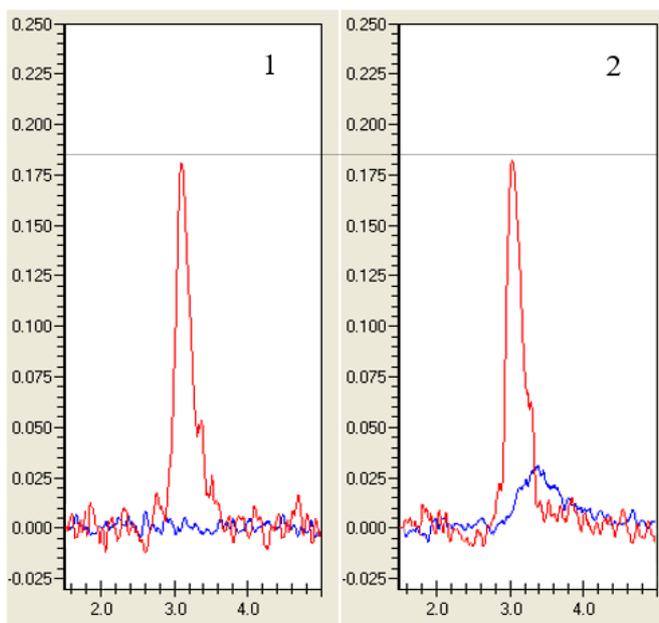
Предварительно нанесённый модификатор, препятствует контакту металлической матрицы и стенок графитовой печи. Он позволяет увеличить температуру пиролиза или уменьшить температуру атомизации. Таким

образом, при регистрации сигнала может вообще не наблюдаться неселективное поглощение. Исходя из этого, можно сделать вывод, что существует возможность исключения влияния матрицы, если оптимизировать условия атомно-абсорбционного анализа. Поэтому необходимо изучить закономерности формирования сигналов определяемых элементов в присутствии перманентных модификаторов, а также максимального избытка медной матрицы.



1 – стандартный раствор (20 мкг/л As); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л As +2 г/л Cu)

Рисунок 17 – Аналитические сигналы As без применения модификаторов

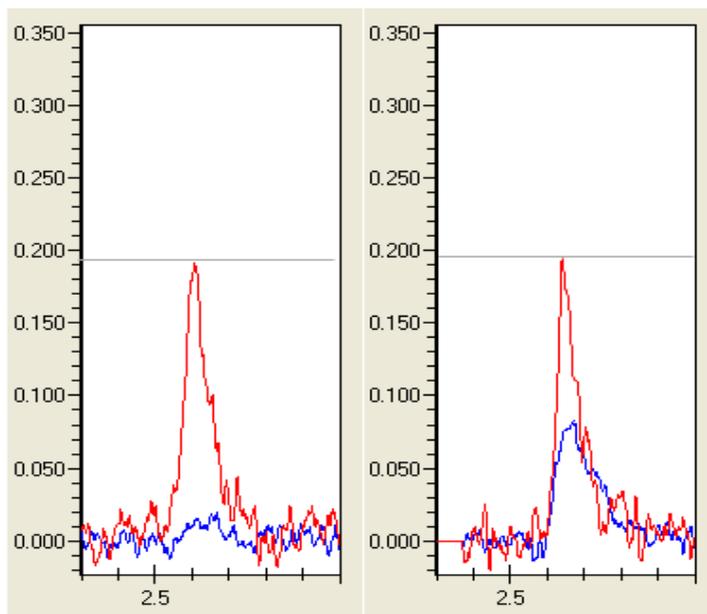


1 – стандартный раствор (20 мкг/л As); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л As +2 г/л Cu)

Рисунок 18 – Аналитические сигналы As в присутствии модификатора –TaC

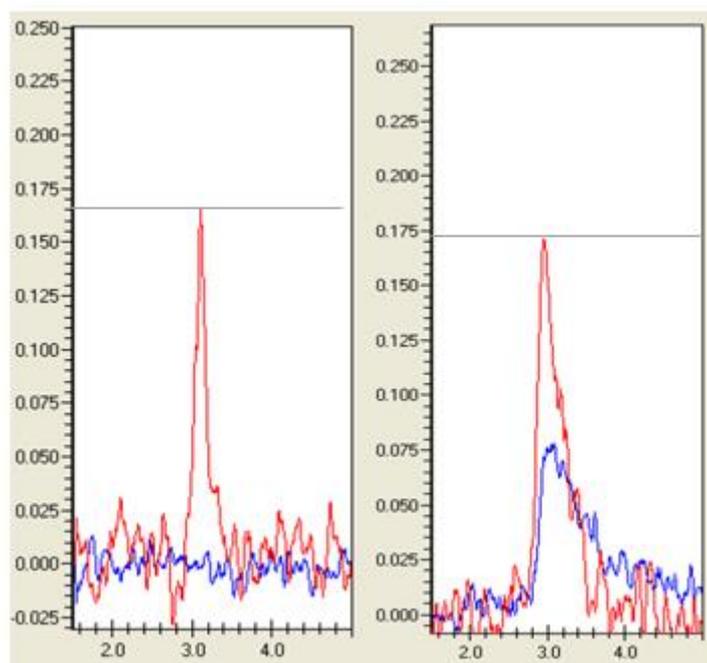
Как видим для мышьяка присутствие модификатора в графитовой печи, а также оптимизация температур пиролиза и атомизации позволило получить одинаковые чувствительности измерений для водного раствора образца и раствора с максимальным содержанием медной матрицы. Оптимальные параметры представлены в таблице 8.

По мимо карбида тантала применялись также и другие модификаторы. Ниже на рисунках 19-20 представлены результаты с применением оксида и карбида циркония.



1 – стандартный раствор (20 мкг/л As); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л As +2 г/л Cu)

Рисунок 19– Аналитические сигналы As в присутствии модификатора –ZrC



1 – стандартный раствор (20 мкг/л As); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л As +2 г/л Cu)

Рисунок 20- Аналитические сигналы As в присутствии модификатора –ZrO<sub>2</sub>

Таблица 8 – Оптимальные параметры определения As в присутствии избытка медной матрицы и без неё с применением перманентных модификаторов

ХМ	$T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{атом}}, ^\circ\text{C}$	$m_x, \text{пг}$	$V, \text{мкл}$
<b>TaC</b>	800	2200	4,7	10
<b>ZrC</b>	600	2200	4,5	10
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	700	2400	5,3	10

Можем заметить, что модификаторы на основе циркония в меньшей степени помогают избавиться от неселективного поглощения в отличие от карбида тантала. Однако, чувствительность измерений водного раствора и с медной матрицей также примерно одинакова. ХМ на основе карбида циркония предполагает использование невысоких температур пиролиза и атомизации (таблица 8) и обращая внимание на характеристическую массу он обладает наивысшей чувствительностью.

На рисунках 21–22 представлены градуировочные зависимости мышьяка без матрицы меди и в присутствии максимального избытка меди. Как видим, коэффициенты градуировочных зависимостей, построенных по стандартным растворам и растворам, содержащим избыток медной матрицы в случае без применения химической модификации сильно разнятся. Применение перманентной химической модификации позволяет получить схожие коэффициенты наклона, что говорит о положительном эффекте карбида тантала и циркония.

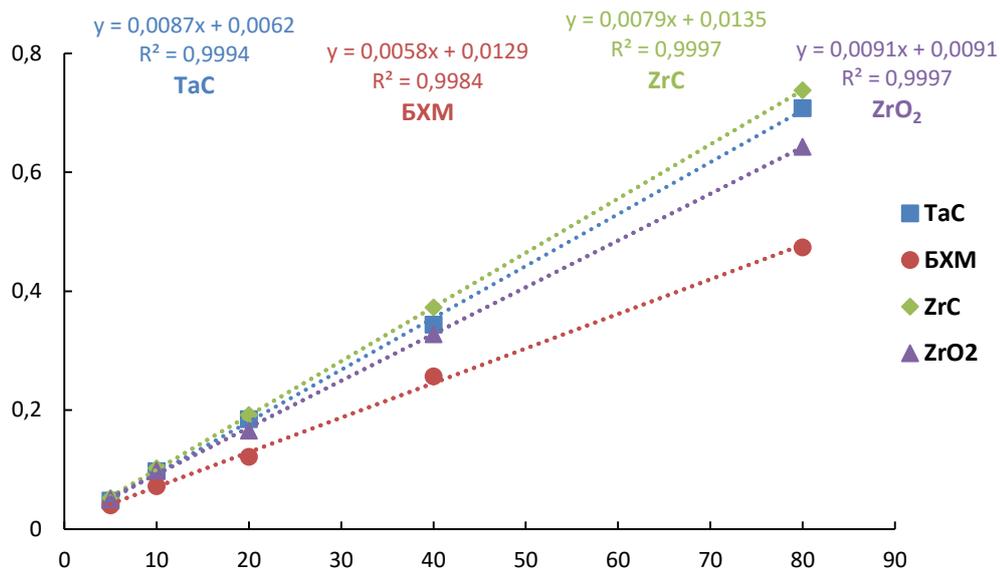


Рисунок 21 – Градуировочные зависимости ЭТААС определения As с ПХМ (без матрицы меди)

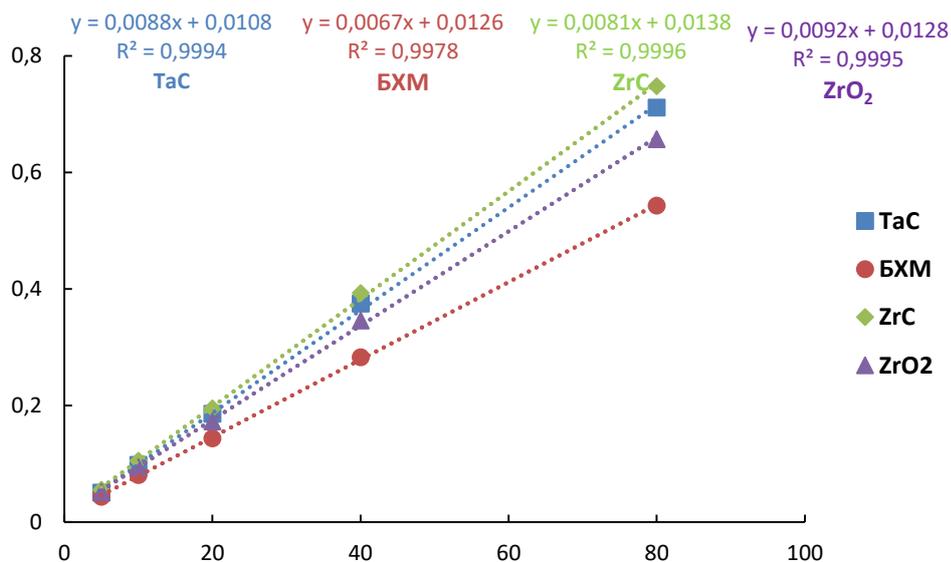
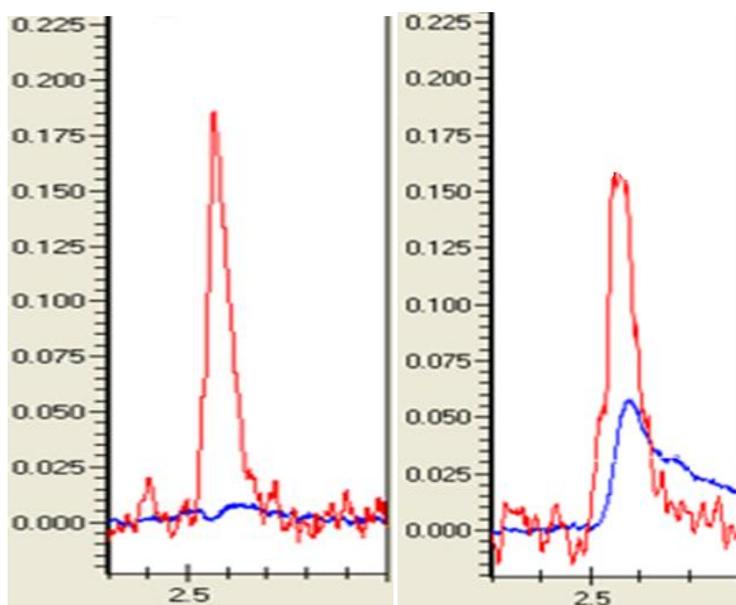


Рисунок 22 – Градуировочные зависимости ЭТААС определения As с ПХМ в присутствии избытка медной матрицы

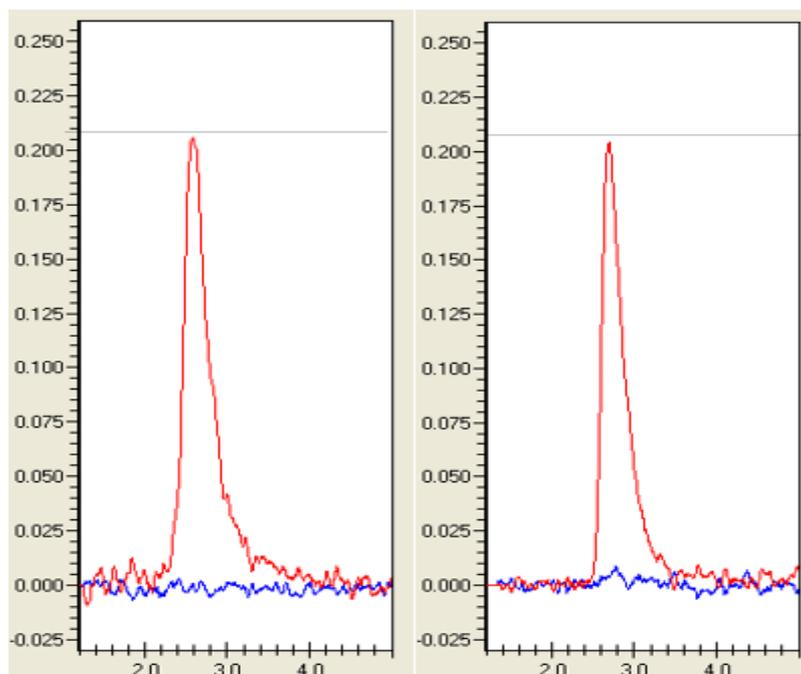
### 3.4.2 Оптимизация условий определения Cd в присутствии медной матрицы с использованием перманентных модификаторов на основе тантала и циркония

Определение кадмия характеризуется применением невысоких температур пиролиза ввиду его летучести. Как было установлено ранее, также применяются невысокие температуры атомизации, из-за возможного падения аналитического сигнала, вышедшего на плато. На рисунке 7 представлены аналитические сигналы кадмия стандартного раствора и раствора той же концентрации, но с избытком медной матрицы без применения химической модификации. Как видим, чувствительность измерений ввиду неселективного поглощения разная, получаем занижение сигнала аналита из-за основы матрицы



1 – стандартный раствор (0,5 мкг/л Cd); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (0,5 мкг/л Cd+0,05 г/л Cu)

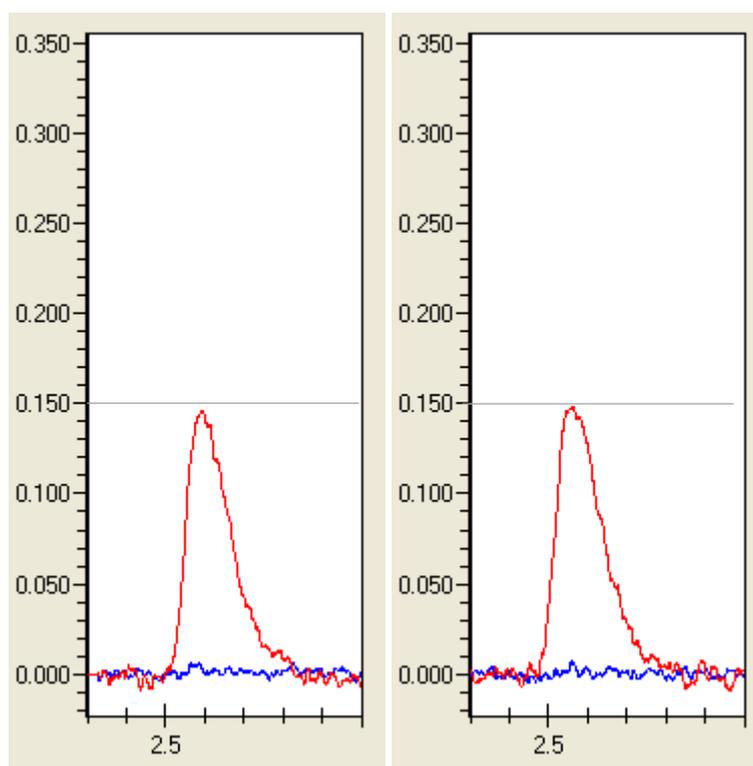
Рисунок 23 – Аналитические сигналы Cd в отсутствии модификаторов



1 – стандартный раствор (0,5 мкг/л Cd); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (0,5 мкг/л Cd+0,05 г/л Cu)

Рисунок 24 – Аналитические сигналы Cd в присутствии модификатора-  $ZrO_2$

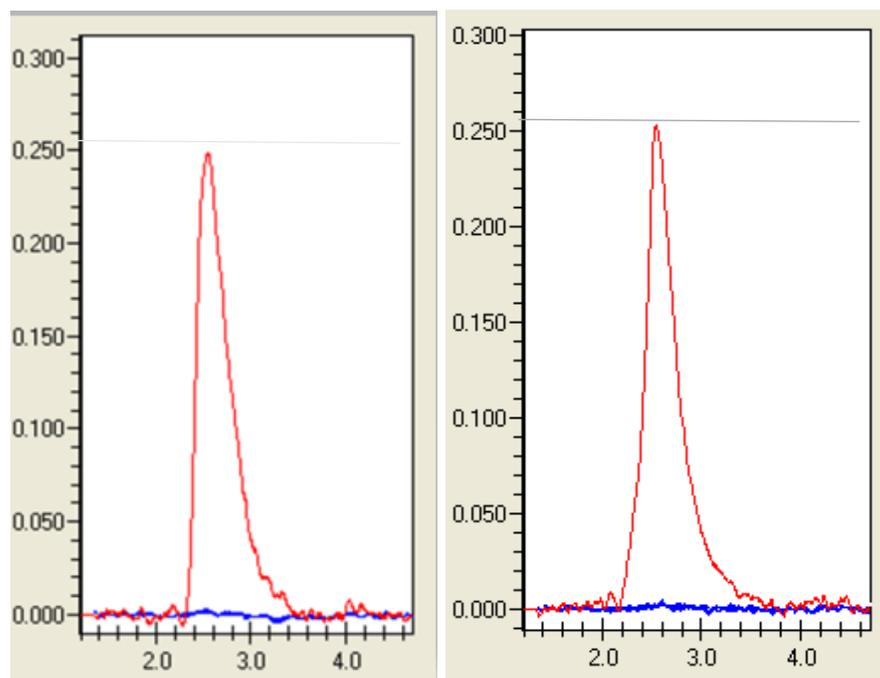
Перманентный модификатор на основе оксида циркония помогает представить совсем другую картину, сигналы похожи по форме и одинаковы по высоте. В таблице 9 представлены оптимальные параметры определения.



1 – стандартный раствор (0,25 мкг/л Cd); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (0,25 мкг/л Cd+0,025 г/л Cu)

Рисунок 25– Аналитические сигналы Cd в присутствии модификатора- ZrC

На кадмий с применением химических модификаторов можно заметить, что практически не влияет металлическая матрица, это связано как с положительным действием самих модификаторов, так и с тем, что оптимизация параметров в присутствии их позволяет выбрать такие температуры атомизации, при которых атомизация аналита происходит раньше ввиду разной температуры кипения аналита и матрицы.



1 – стандартный раствор (0,5 мкг/л Cd); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (0,5 мкг/л Cd+0,05 г/л Cu)

Рисунок 26 – Аналитические сигналы Cd в присутствии модификатора- TaC

Таблица 9 – Оптимальные параметры определения Cd в присутствии избытка медной матрицы и без неё с применением ПХМ

ХМ	$T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{атом}}, ^\circ\text{C}$	$m_x, \text{пг}$	$V, \text{мкл}$
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	600	1200	0,11	10
<b>ZrC</b>	400	1200	0,15	10
<b>TaC</b>	600	1200	0,08	10

Сравнивая характеристические массы, можно заметить, что при одной и той же концентрации карбид тантала из всех модификаторов обладает наивысшей чувствительностью.

На рисунках 27-28 представлены градуировочные зависимости кадмия без и с металлической матрицей. Сравнивая коэффициенты градуировочных зависимостей, построенных по стандартным растворам и растворам, содержащим избыток медной матрицы, можно сделать вывод, что без применения химической модификации коэффициенты наклона зависимостей значительно отличаются. Это означает, что в последствии при определении

легколетучих элементов в сплавах будет невозможно проводить расчет по градуировочным зависимостям построенным по стандартным растворам. Но с применением перманентной химической модификации удастся добиться практически одинаковых коэффициентов наклона.

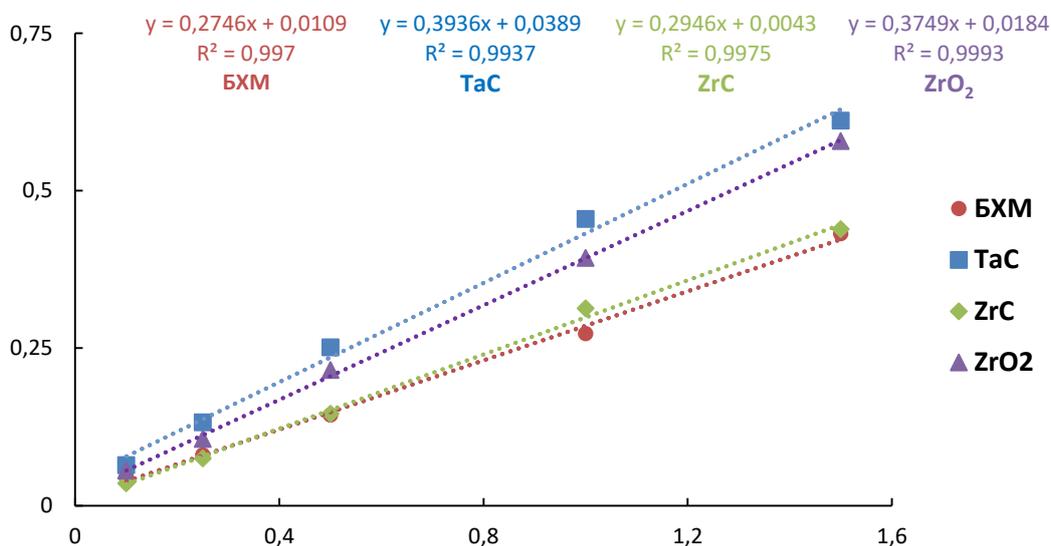


Рисунок 27 – Градуировочные зависимости ЭТААС определения Cd (без матрицы)

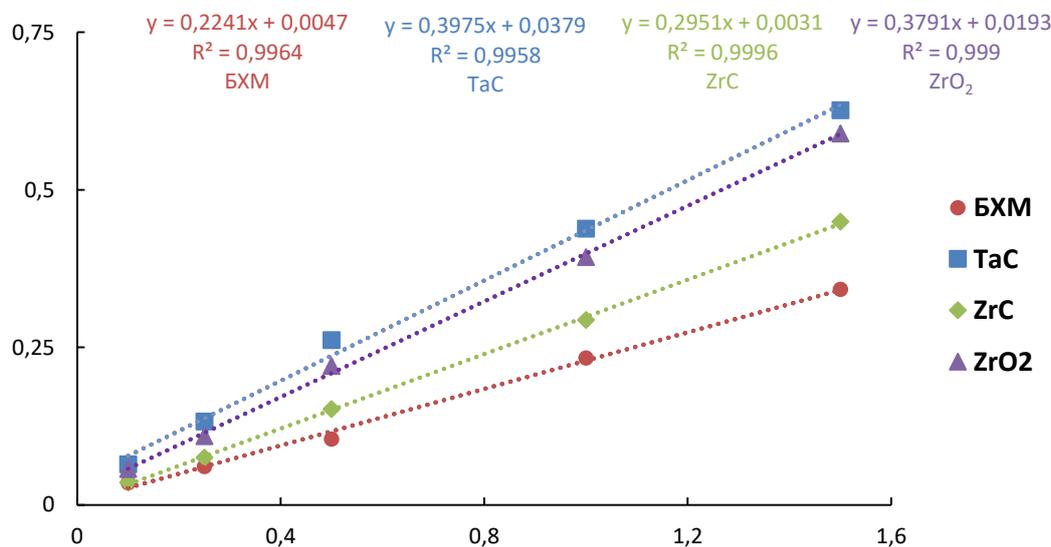
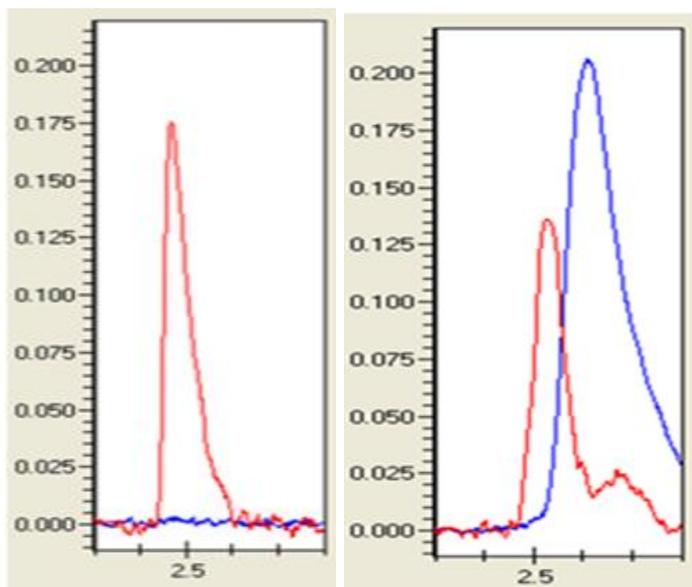


Рисунок 28 – Градуировочные зависимости ЭТААС определения Cd в присутствии медной матрицы

### 3.4.3 Оптимизация условий определения Se в присутствии медной матрицы с использованием перманентных модификаторов на основе тантала и циркония

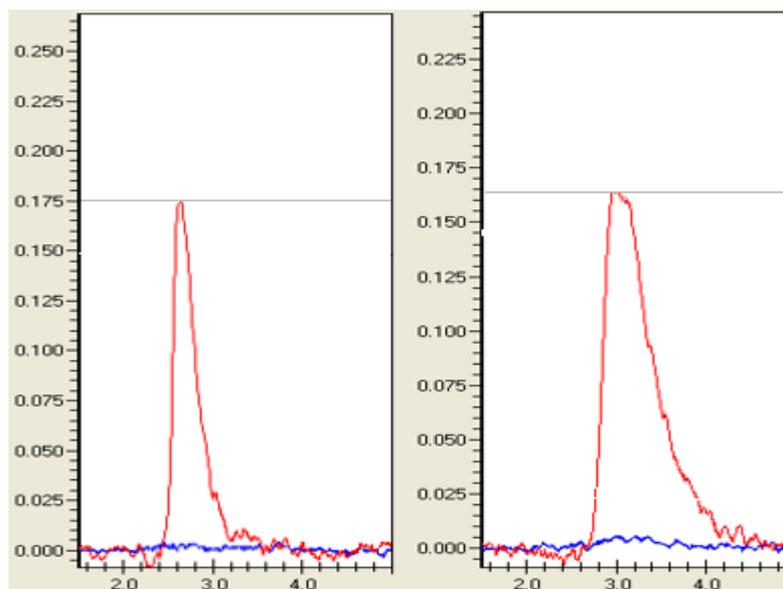
Определение селена в присутствии металлической матрицы характеризуется высоким неселективным сигналом. На рисунке 29 представлены АС селена без применения химической модификации.



1 – стандартный раствор (20 мкг/л Se); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л Se+2 г/л Cu)

Рисунок 29 – Аналитические сигналы Se в отсутствии перманентных модификаторов

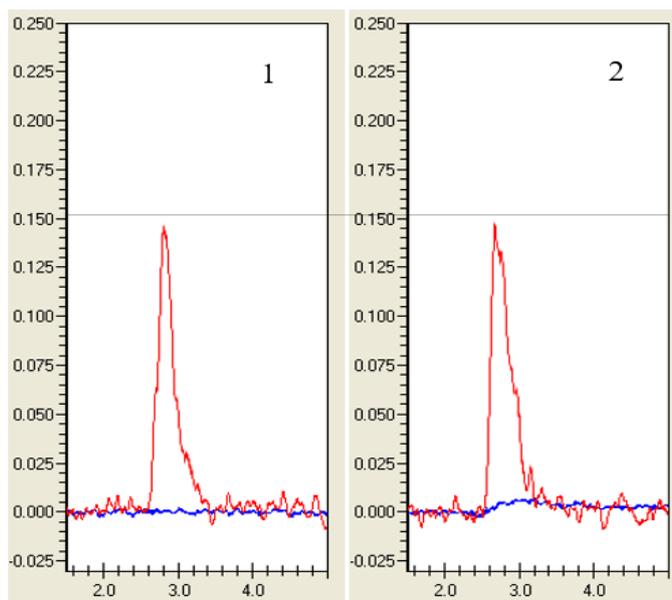
Неселективный сигнал превышает сигнал пробы. Поэтому определять селен без применения химической модификации нецелесообразно. Ниже представлены результаты определения и подбор оптимальных условий определения селена с применением перманентного модификатора на основе оксида циркония. Чувствительность обоих измерений совпадает. Модификатор позволяет использовать невысокую температуру атомизации.



1 – стандартный раствор (20 мкг/л Se); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л Se+2 г/л Cu)

Рисунок 30 – Аналитические сигналы Se в присутствии модификатора-ZrO<sub>2</sub>

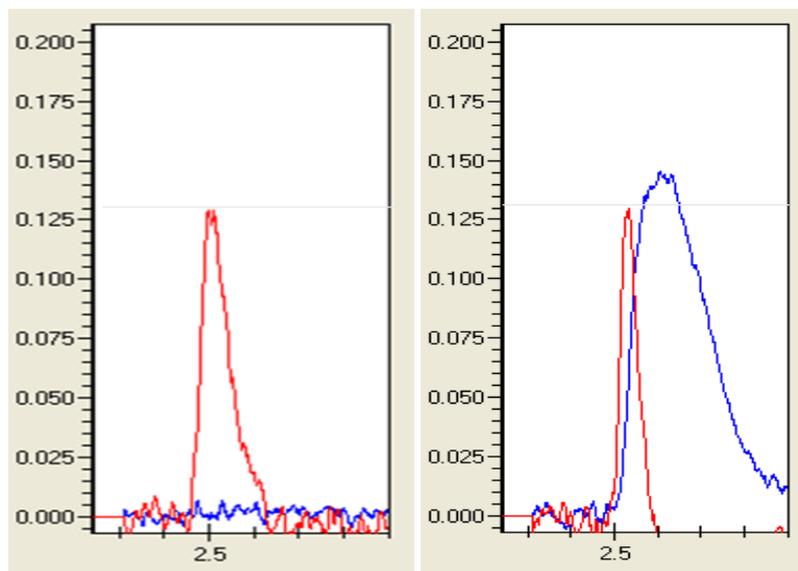
Карбид тантала показывает аналогичные результаты. Однако оптимальные параметры несколько выше и чувствительность измерения по сравнению с оксидом циркония меньше :5,1 пг и 5,7 пг.



1 – стандартный раствор (20 мкг/л Se); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л Se+2 г/л Cu)

Рисунок 31 – Аналитические сигналы Se в присутствии модификатора-TaC

Применение карбида циркония, не позволяет избавиться от неселективного поглощения. По всей видимости это связано с механизмом атомизации аналита. Температуру атомизации не удалось понизить, ввиду падения селективного сигнала.



1 – стандартный раствор (20 мкг/л Se); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л Se+2 г/л Cu)

Рисунок 32 – Аналитические сигналы Se в присутствии модификатора –ZrC

В таблице 10 представлены оптимальные параметры определения селена.

Таблица 10 – Оптимальные параметры определения Se в присутствии избытка медной матрицы и без неё с применением ПХМ

ХМ	$T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{атом}}, ^\circ\text{C}$	$m_x, \text{пг}$	$V, \text{мкл}$
<b>ZrC</b>	600	1800	7	10
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	600	1400	5,1	10
<b>TaC</b>	800	1600	5,7	10

На рисунках 33-34 представлены градуировочные зависимости селена без с матрицы меди и в присутствии максимального избытка меди. Как видим коэффициенты градуировочных зависимостей, построенных по стандартным

растворам и растворам, содержащим избыток медной матрицы в случае без применения химической модификации и частично карбида циркония довольно сильно отличаются. Перманентные химические модификаторы на основе карбида тантала и оксида циркония позволяют получать практически одинаковые коэффициенты градуировочной зависимости.

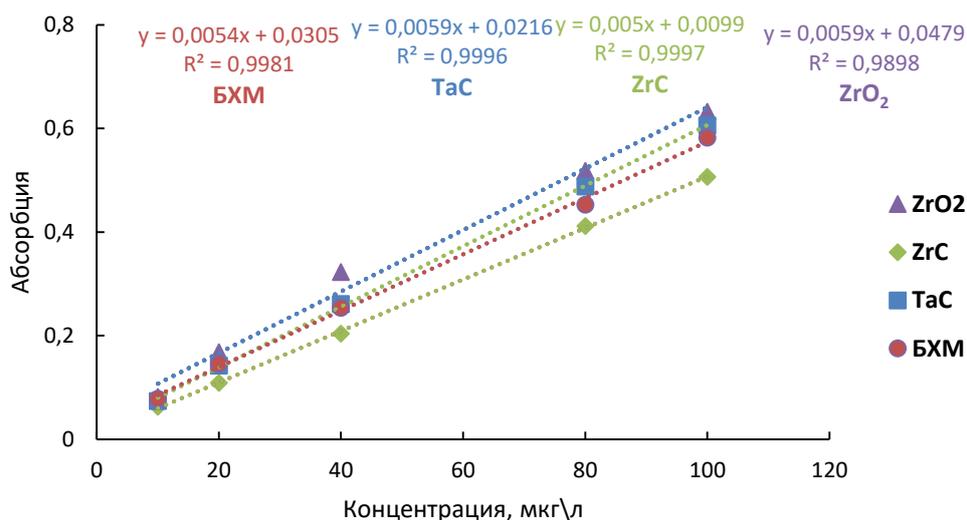


Рисунок 33 – Градуировочные зависимости ЭТААС определения Se (без матрицы)

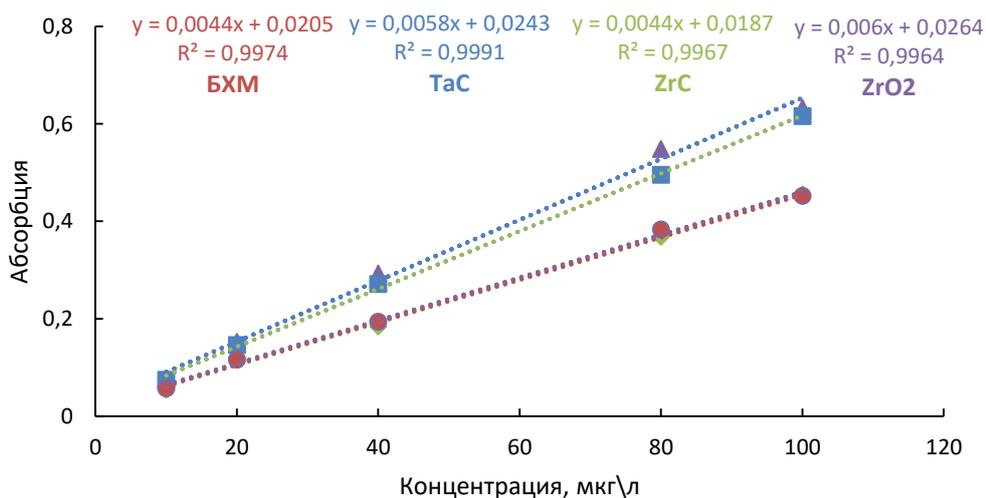
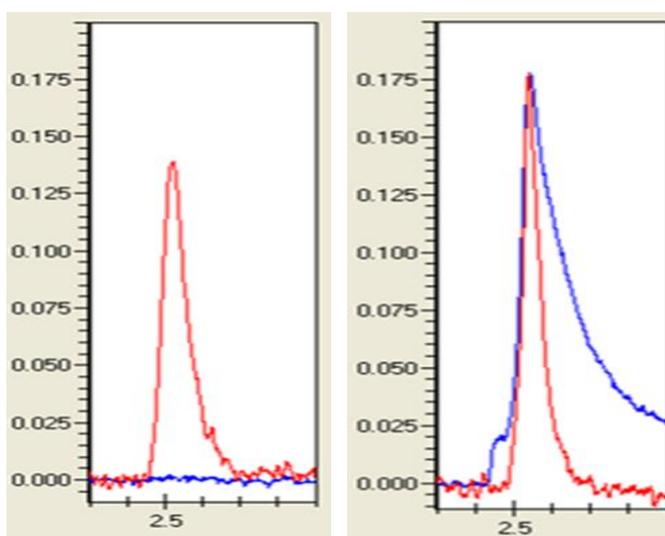


Рисунок 34 – Градуировочные зависимости ЭТААС определения Se в присутствии медной матрицы

### 3.4.4 Оптимизация условий определения Sb в присутствии медной матрицы с использованием перманентных модификаторов на основе тантала и циркония

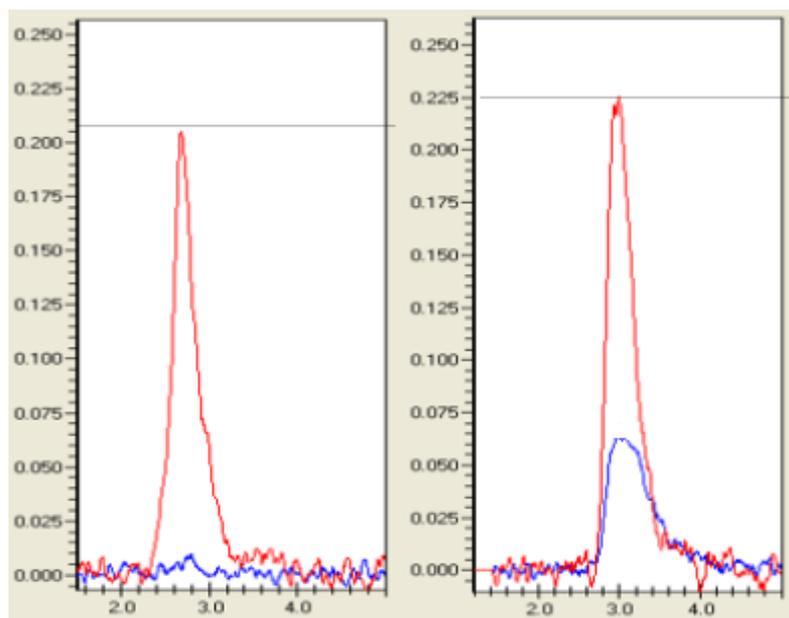
На рисунке 35 представлены аналитические сигналы сурьмы стандартного раствора и стандартного раствора с избытком меди без применения химической модификации. Как видим, появляется большой неселективный сигнал, и оба селективных сигнала отличаются по высоте.



1 – стандартный раствор (20 мкг/л Sb); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л Sb+2 г/л Cu)

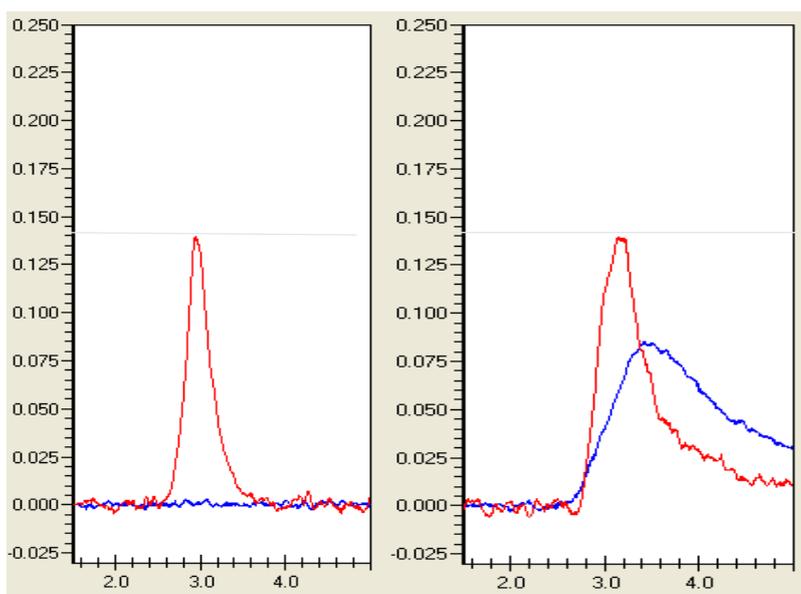
Рисунок 35 – Аналитические сигналы Sb без применения модификаторов

Применение модификаторов на основе карбида тантала и оксида циркония, а также оптимизация температур пиролиза и атомизации, несмотря на появление неселективного сигнала, позволяет получить одинаковые чувствительности измерений для водного раствора и для раствора с максимальным содержанием медной матрицы (рисунки 36-37).



1 – стандартный раствор (20 мкг/л Sb); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л Sb+2 г/л Cu)

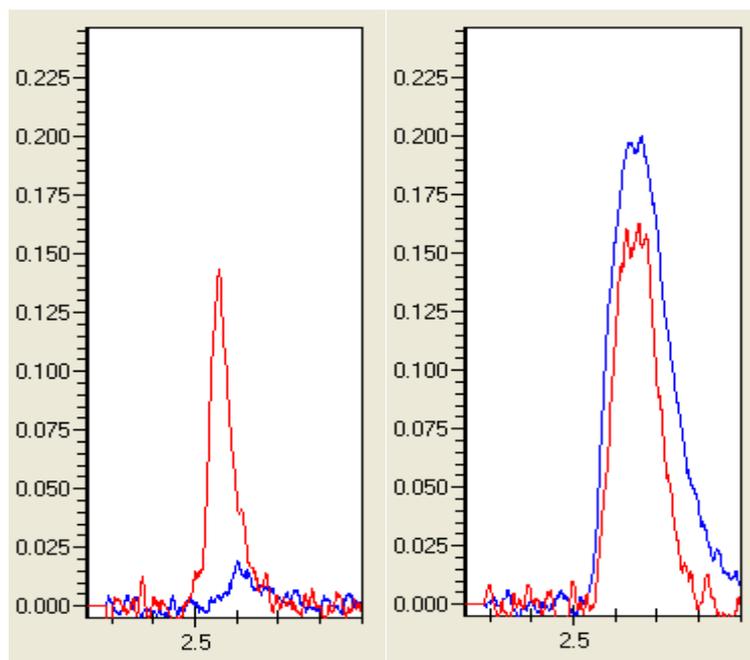
Рисунок 36 – Аналитические сигналы Sb в присутствии модификатора –  $ZrO_2$



1 – стандартный раствор (20 мкг/л Sb); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л Sb+2 г/л Cu)

Рисунок 37 – Аналитические сигналы Sb в присутствии модификатора-TaC

Перманентный модификатор на основе карбида циркония не позволил избавиться от неселективного поглощения матрицы. Как видим сигналы отличаются не только по высоте, но и по форме.



1 – стандартный раствор (20 мкг/л Sb); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л Sb+2 г/л Cu)

Рисунок 38 – Аналитические сигналы Sb в присутствии модификатора- ZrC

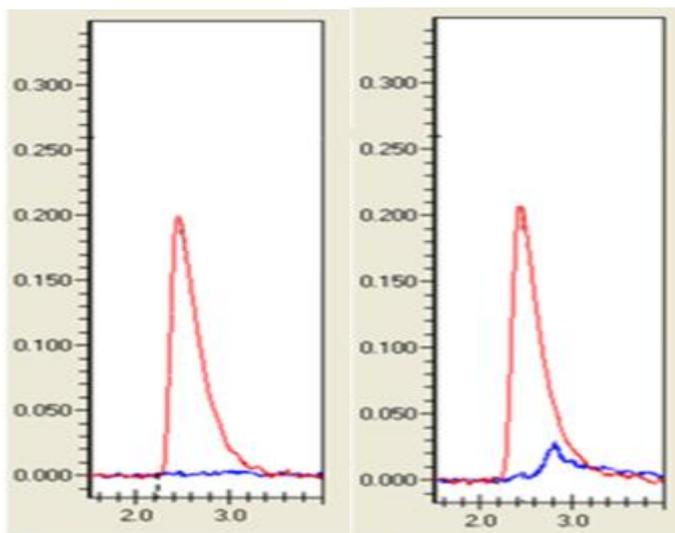
Оптимальные параметры определения сурьмы в присутствии медной матрицы с использованием перманентных модификаторов представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Оптимальные параметры определения Sb в присутствии избытка медной матрицы и без неё с применением ПХМ

ХМ	$T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{атом}}, ^\circ\text{C}$	$m_x, \text{пг}$	$V, \text{мкл}$
<b>ZrC</b>	400	1800	8,6	10
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	400	1800	8,6	10
<b>TaC</b>	1000	2000	7	10

### 3.4.5 Оптимизация условий определения Pb в присутствии медной матрицы с использованием перманентных модификаторов на основе тантала и циркония

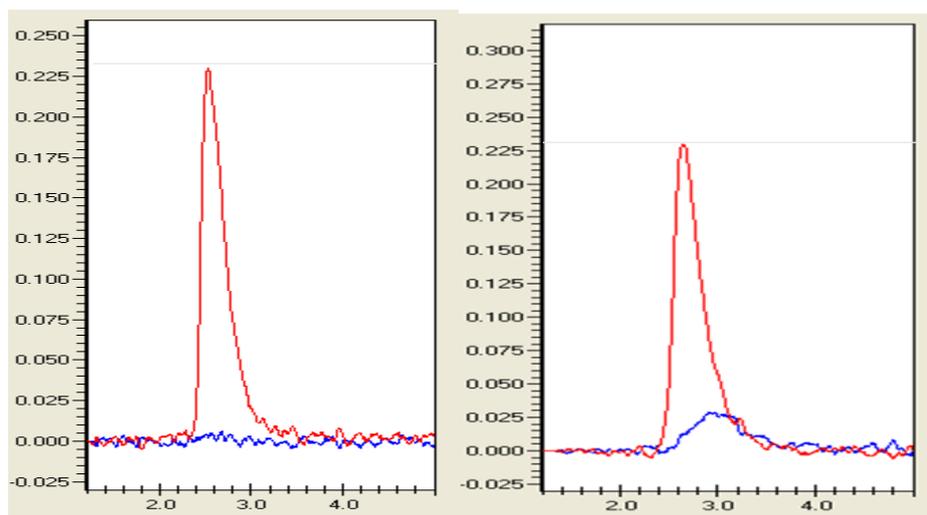
На определение свинца избыток медной матрицы практически не влияет. Аналитические сигналы по высоте совпадают.



1 – стандартный раствор (20 мкг/л Pb); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л Pb+2 г/л Cu)

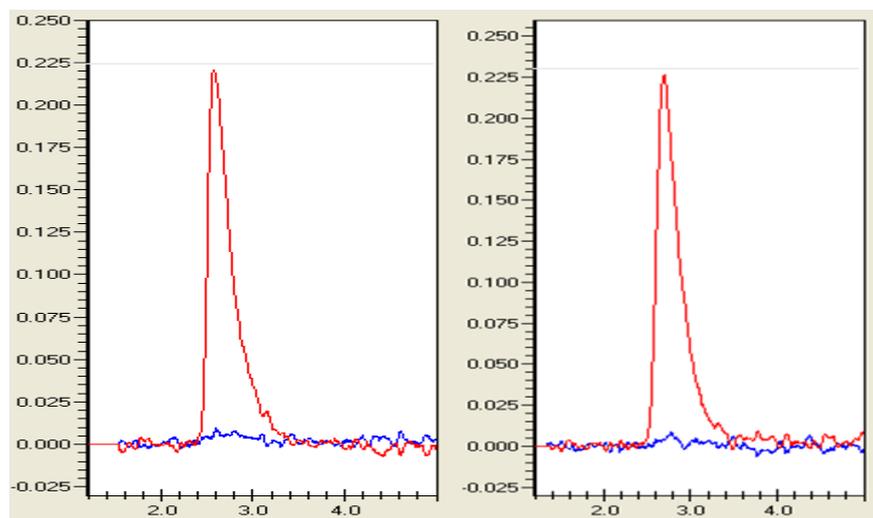
Рисунок 38– Аналитические сигналы Pb без применения модификаторов

Применение химической модификации (оксид циркония и карбид тантала) также позволяет получить одинаковые сигналы свинца для водного раствора и раствора с избытком медной матрицы, оптимизация стадий пиролиза и атомизации помогает добиться одинаковой чувствительности измерений.



1 – стандартный раствор (20 мкг/л Pb); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л Pb+2 г/л Cu)

Рисунок 39 – Аналитические сигналы Pb в присутствии модификатора  $ZrO_2$



1 – стандартный раствор (20 мкг/л Pb); 2 – в присутствии избытка медной матрицы (20 мкг/л Pb+2 г/л Cu)

Рисунок 40 – Аналитические сигналы Pb в присутствии модификатора TaC

В таблице 12 представлены оптимальные параметры определения свинца с различными модификаторами в присутствии меди.

Таблица 12 – Оптимальные параметры определения Рb в присутствии избытка медной матрицы

ХМ	$T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{атом}}, ^\circ\text{C}$	$m_x, \text{пг}$	$V, \text{мкл}$
ZrO <sub>2</sub>	600	1600	3,8	10
TaC	600	1800	3,9	10

### 3.5 Определение легколетучих элементов в пробах водопроводной и морской воды методом ЭТААС с применением перманентных химических модификаторов

Разработанные модификаторы применяли при анализе легколетучих элементов в природных водах. В частности, модификатор на основе карбида тантала был применен при определении мышьяка, кадмия и свинца в пресной воде. Оптимальная температура пиролиза для всех элементов в присутствии модификатора карбида тантала была такая же, как и в случае стандартных растворов.

На рисунках 41-43 изображены градуировочные графики стандартных растворов элементов. Градуировочные графики стандартного раствора мышьяка, построенный в диапазоне от 10 до 100 мкг/л, свинца в диапазоне от 5 до 80 мкг/л, и кадмия в диапазоне от 0,1 до 1,5 мкг/л с модификатором на основе карбида тантала, были линейны на всем диапазоне концентраций.

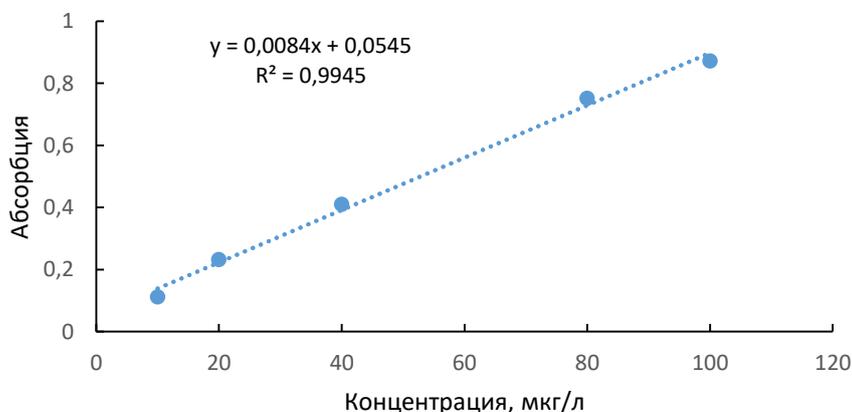


Рисунок 41 – Градуировочный график стандартного раствора As

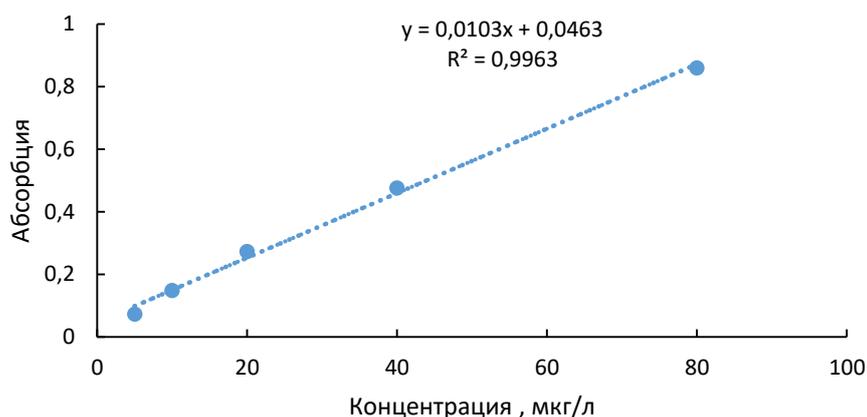


Рисунок 42 – Градуировочный график стандартного раствора Рв

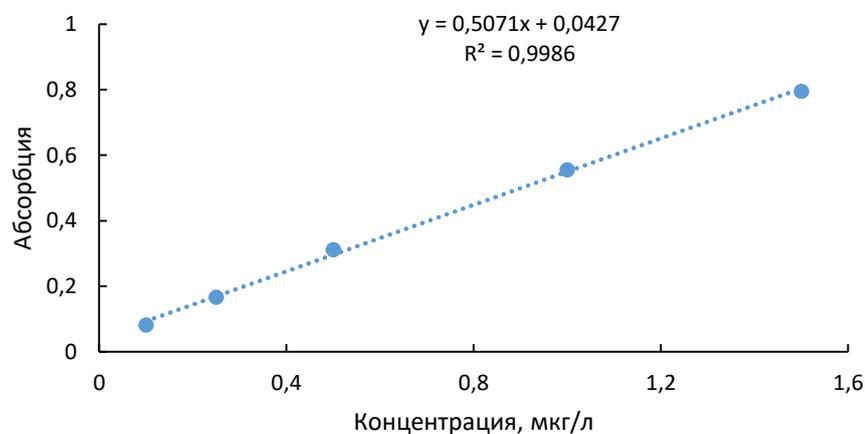
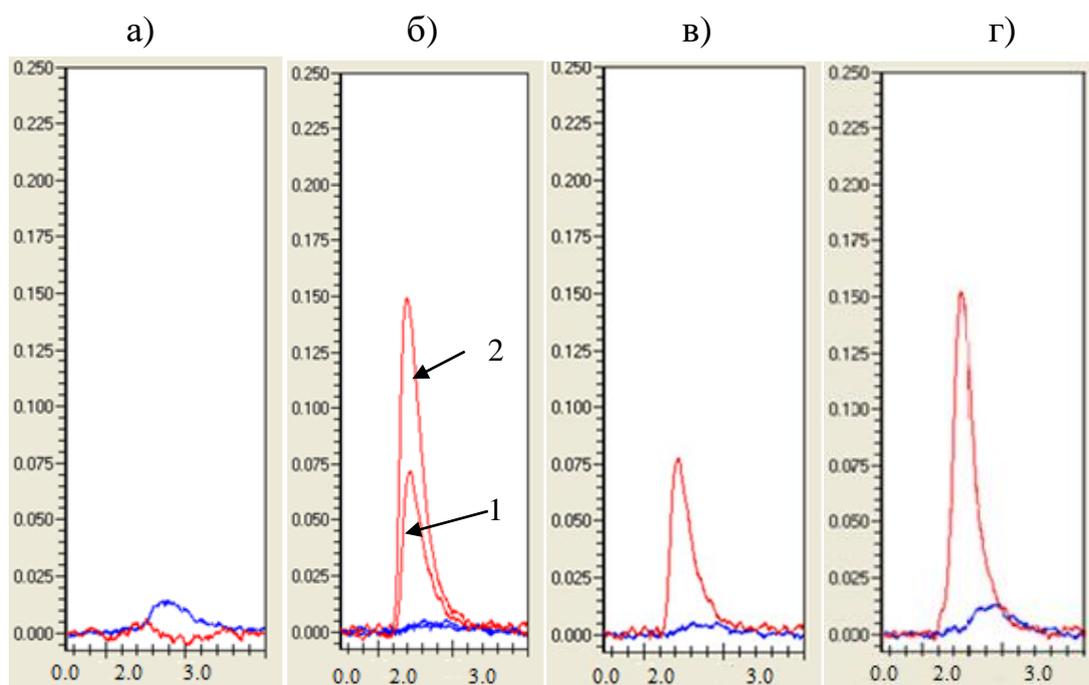


Рисунок 43– Градуировочный график стандартного раствора Сd

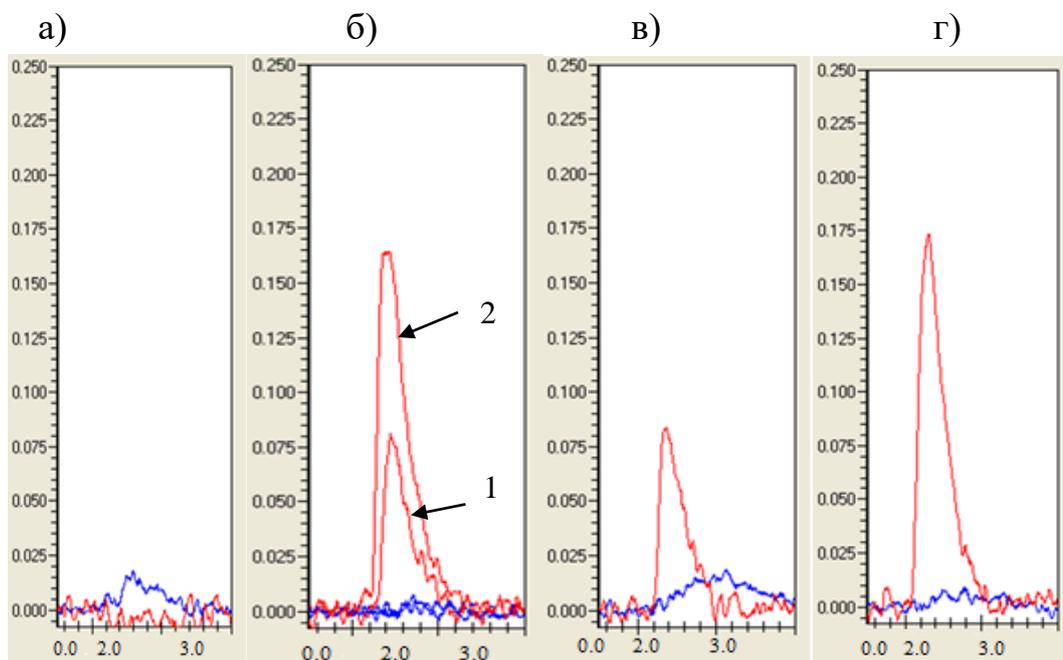
Для определения свинца в пробе водопроводной воды были сделаны добавки стандартного раствора свинца в водопроводную воду в точках градуировочного графика 5 и 10 мкг/л при оптимальных температурах пиролиза и атомизации. Для мышьяка это точки 10 и 20 мкг/л, а для кадмия- 0,1 и 0,25 мкг/л.

На рисунках 44-46 изображены аналитические сигналы элементов: добавки, пробы и пробы с добавкой.



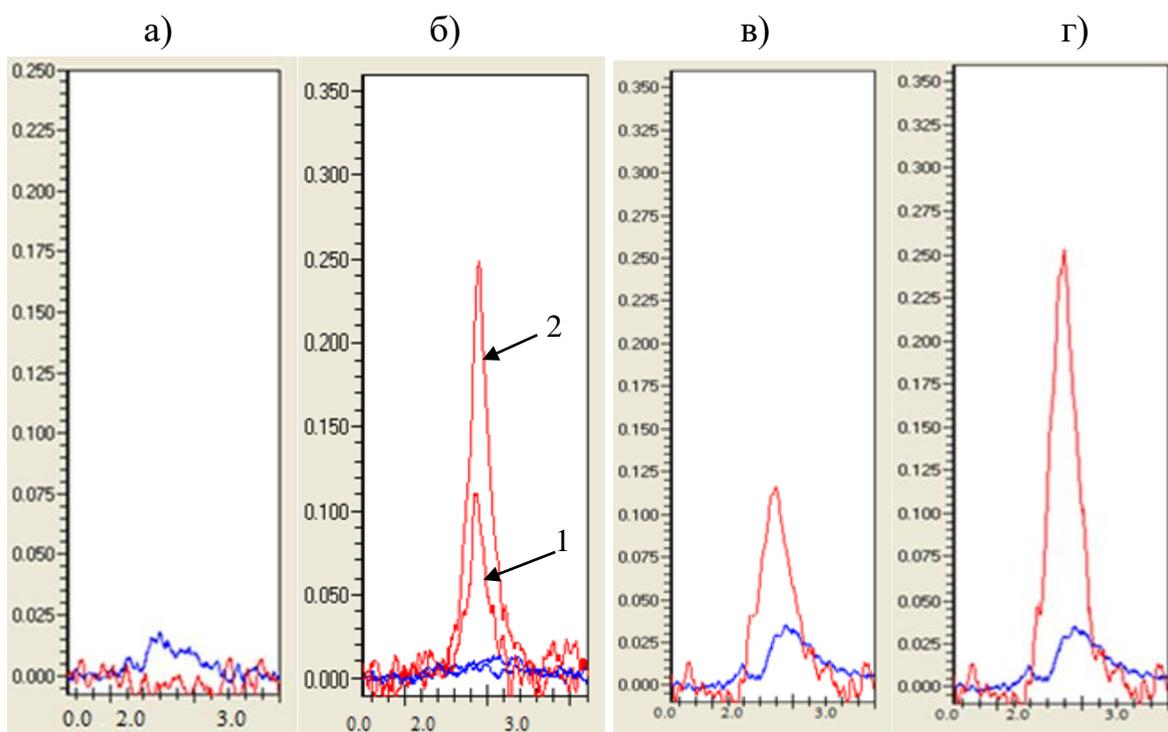
а- проба без добавки; б – добавки свинца (1- 5 мкг/л; 2 – 10 мкг/л); в – проба с добавкой Pb 5 мкг/л; г - проба с добавкой Pb 10 мкг/л (модификатор- ТаС)

Рисунок 44 – Аналитические сигналы свинца



а – проба без добавки; б– добавки Cd (1 – 0,1 мкг/л; 2 – 0,25 мкг/л); в – проба с добавкой Cd 0,1 мкг/л; г – проба с добавкой Cd 0,25 мкг/л (модификатор ТаС)

Рисунок 45 – Аналитические сигналы кадмия



а – проба без добавки; б – добавки As (1 – 10 мкг/л; 2 – 20 мкг/л); в – проба с добавкой As 10 мкг/л; г – проба с добавкой As 20 мкг/л (модификатор – TaC)

Рисунок 46 – Аналитические сигналы мышьяка

Из представленных данных видно, что определение свинца, мышьяка и кадмия в пробе водопроводной воды возможно с применением перманентного химического модификатора на основе карбида тантала, так как при введении стандартных растворов элемента в пресную воду аналитический сигнал увеличиваются на величину аналитического сигнала стандартного раствора этого элемента. Таким образом, результаты получились корректными и при данных условиях можно определить концентрацию вышеуказанных элементов.

Для определения содержания легколетучих элементов (As, Cd, Pb) в водопроводной воде методом ЭТААС был применен метод введено-найдено (таблица 13). При введении добавки 20 мкг/л мышьяка в пресную воду было найдено  $20 \pm 2$  аналита, при введении добавки кадмия 0,25 мкг/л было определено  $0,26 \pm 0,02$  элемента, а при внесении добавки 10 мкг/л свинца  $10,1 \pm 0,5$  аналита. Остальные добавки представлены в таблице.

Таблица 13 – Результаты ЭТААС определения кадмия, свинца и мышьяка в пробе водопроводной воды методом ЭТААС с перманентным модификатором на основе карбида тантала (n = 5; P = 0,95)

Элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S <sub>r</sub>
Cd	0,1	0,11±0,01	0,07
	0,25	0,26±0,02	0,06
Pb	5	5,05 ±0,22	0,04
	10	10,1±0,5	0,04
As	10	10,1±0,7	0,06
	20	20±2	0,08

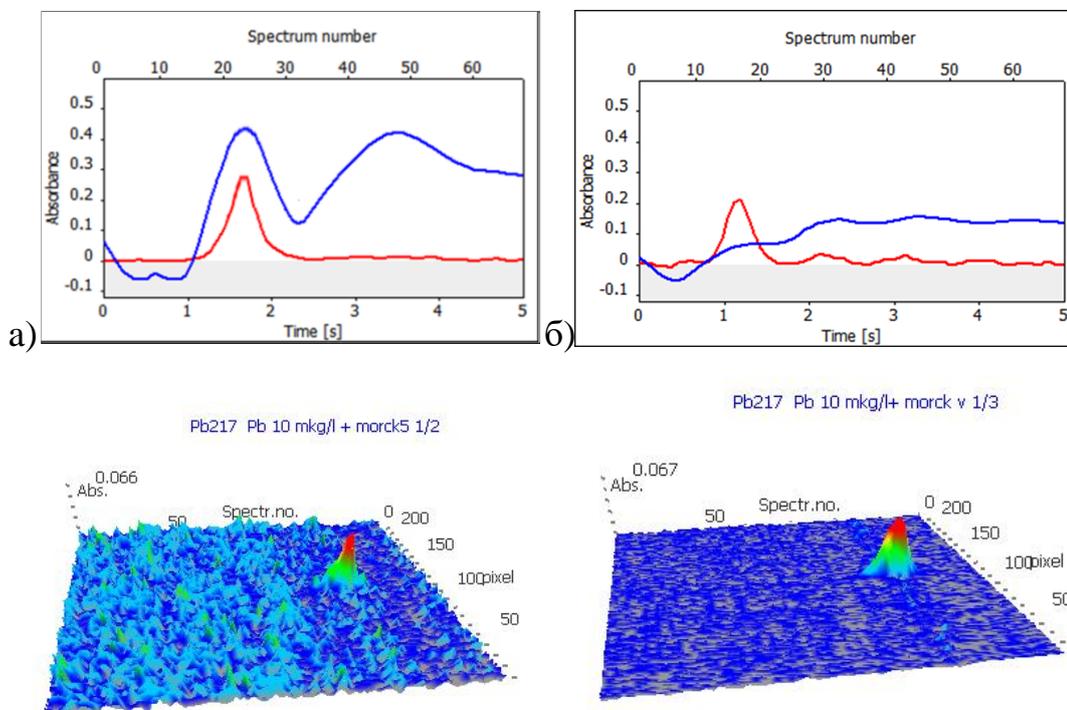
По результатам определения легколетучих элементов в пробе водопроводной воды методом ЭТААС рассчитаны пределы обнаружения, пределы определения и характеристические массы [57]. Полученные данные представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Метрологические характеристики результатов ЭТААС определения элементов в пробах водопроводной воды с перманентным модификатором на основе карбида тантала

Элемент	Предел обнаружения, мкг/л	Предел определения, мкг/л	Характеристические массы, пг
Cd	0,008	0,025	0,1
Pb	0,1	0,3	3,2
As	0,5	1,5	3,8

Разработанный смешанный модификатор на основе карбида тантала и иридия был применён при определении свинца в морской воде методом ВР-ААС-ИСС. Измерения были проведены на оптимальных для свинца температурах пиролиза и атомизации. При данных температурах наблюдается оптимальный сигнал и происходит разделение пиков селективного и неселективного поглощения.

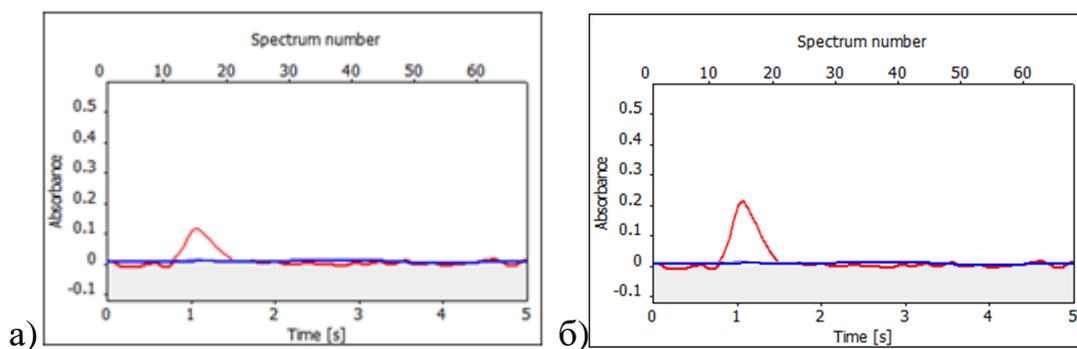
В ходе исследования влияния разбавления анализируемой пробы в 2 и 5 раз на аналитический сигнал получено, что оптимальное разбавление составляет в 5 раз. На рисунке видно, что разбавление в 2 раза дает высокий неселективный пик и завышение селективного сигнала.



а) разбавление в 2 раза; б) разбавление в 5 раз

Рисунок 47 – АС проб разбавленной морской воды с добавкой свинца 10 мкг/л

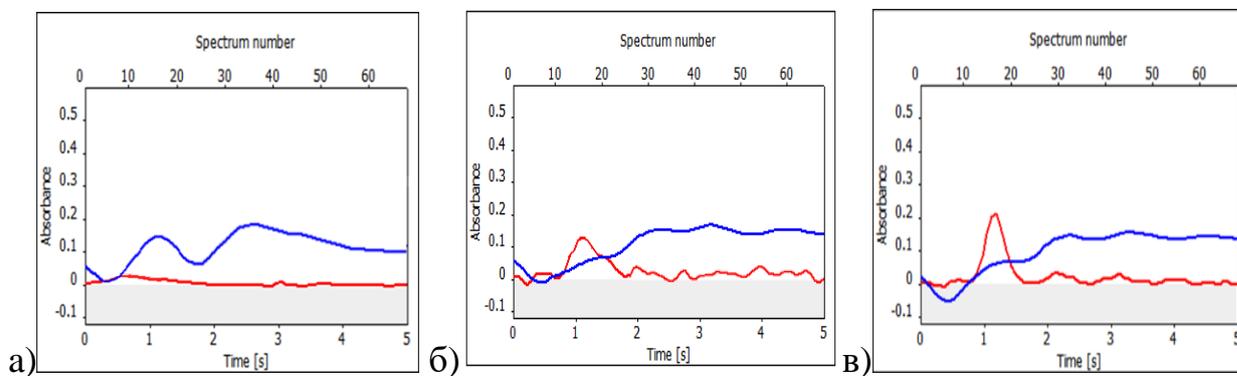
На 3D-спектре можем заметить большое влияние фона на аналитический сигнал.



а) 5 мкг/л; б) 10 мкг/л

Рисунок 48 – АС стандартного раствора свинца

В ходе эксперимента при добавлении добавки свинца с концентрацией 5 мкг/л в пробу морской воды аналитический сигнал (при оптимальной температуре пиролиза 900 °С и температуре атомизации 1800 °С) по площади пика вырос с 0,021 до 0,112 по сравнению с аналитическим сигналом образца морской воды. При добавлении добавки свинца 10 мкг/л в пробу морской воды при оптимальных параметрах сигнал по площади вырос с 0,112 до 0,229 по сравнению с первой добавкой:



а) Морская вода без добавки б) Морская вода+5 мкг/л в) Морская вода+ 10 мкг/л

Рисунок 49 – Аналитические сигналы свинца в морской воде

Для определения содержания свинца в морской воде был применен метод введено-найдено, который представлен в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты определения свинца в морской воде методом ЭТААС с перманентным модификатором на основе смеси карбида тантала и иридия (n=5; P=0,95)

Элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S <sub>r</sub>
Pb	5	5,1±0,3	0,05
	10	10,1±0,7	0,06

Также были рассчитаны пределы обнаружения и определения для свинца, представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Метрологические характеристики результатов ЭТААС определения свинца в морской воде с перманентным модификатором на основе смеси карбида тантала и иридия

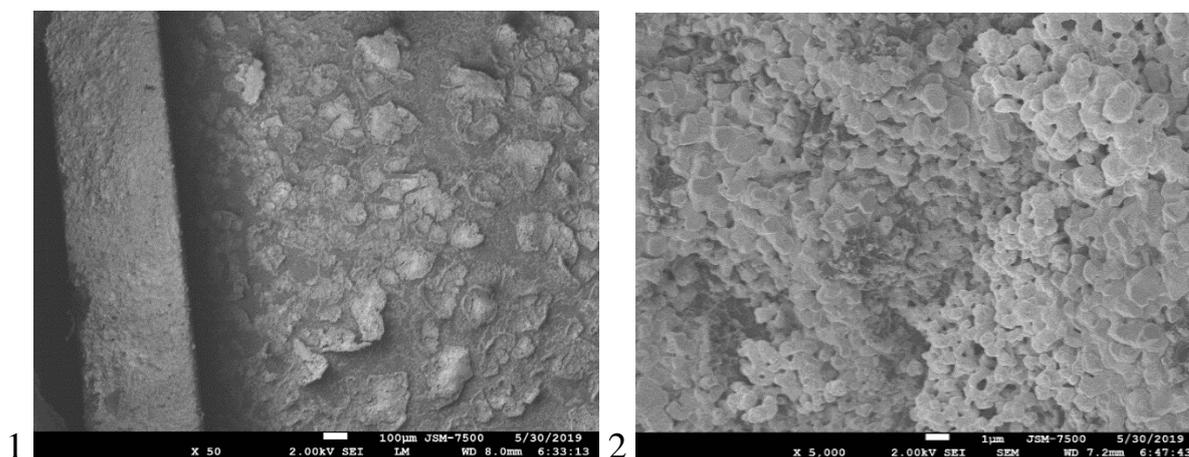
Элемент	Предел обнаружения, мкг/л	Предел определения, мкг/л	Характеристическая масса, пг
Pb	0,08	0,25	3,2

### 3.6 Электронно-микроскопические исследования ПХМ

Исследования методом электронной микроскопии показали, что при используемых режимах термической обработки исходных компонентов в графитовой трубке, синтезированные материалы представляют собой композицию частиц танталсодержащего материала на карбонизированной основе и цирконий содержащего на оксидной основе.

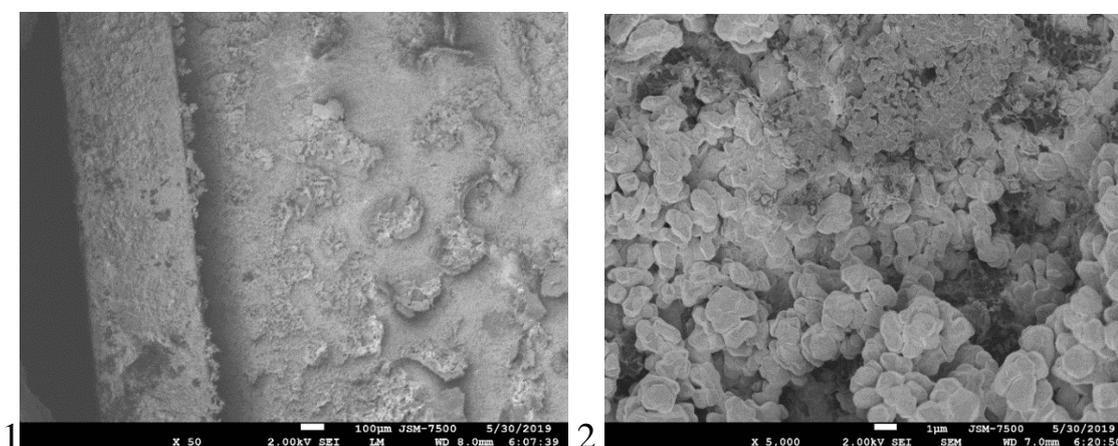
Таблица 17 – Состав синтезированных материалов

№ системы	Масса Та (мкг)
1	250
2	500



1–увеличение в 50 раз; 2–увеличение в 5000 раз

Рисунок 50 – Электронно-микроскопическое изображение танталсодержащего материала (система №1)



1–увеличение в 50 раз; 2–увеличение в 5000раз

Рисунок 51 – Электронно-микроскопическое изображение танталсодержащего материала (система №2)

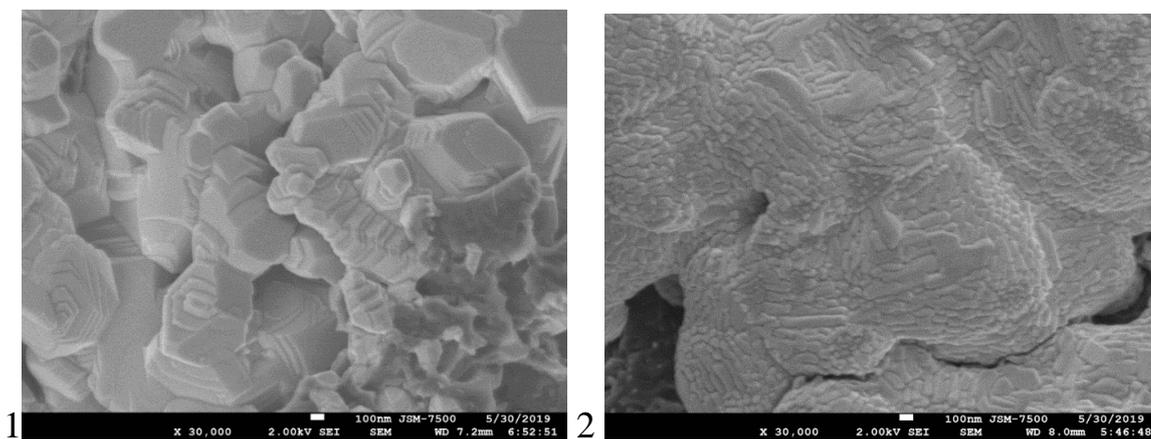
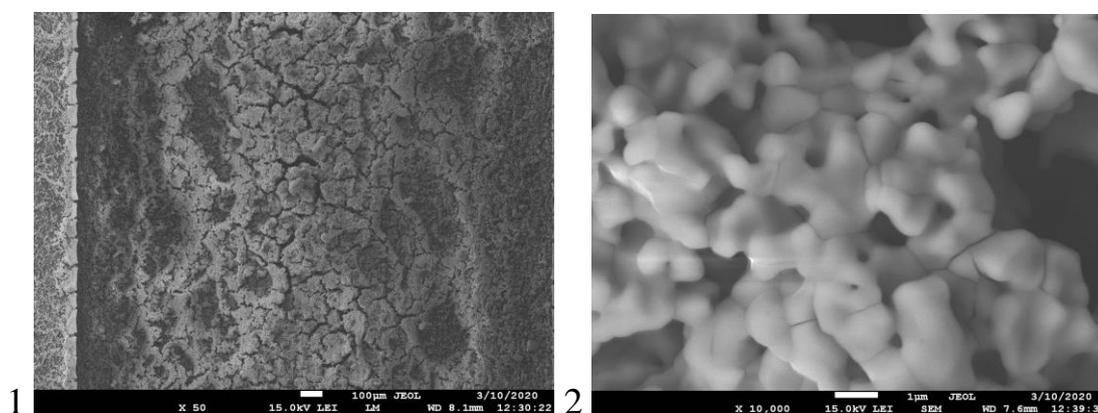


Рисунок 52 – Структура танталового покрытия – модификатор TaC (увеличение в 30000раз)



1–увеличение в 50 раз; 2– увеличение в 10000раз

Рисунок 53 – Структура циркониевого покрытия– модификатор –  $ZrO_2$

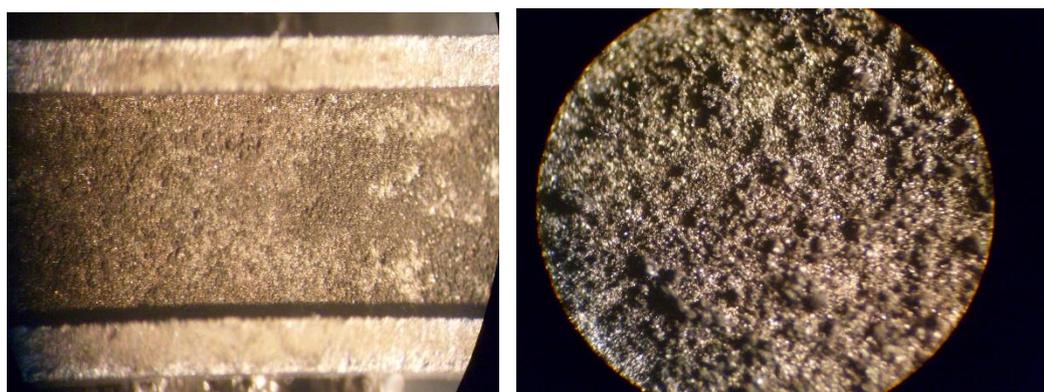


Рисунок 54 – Микроскопическое изображение графитовой платформы покрытой модификатором на основе TaC

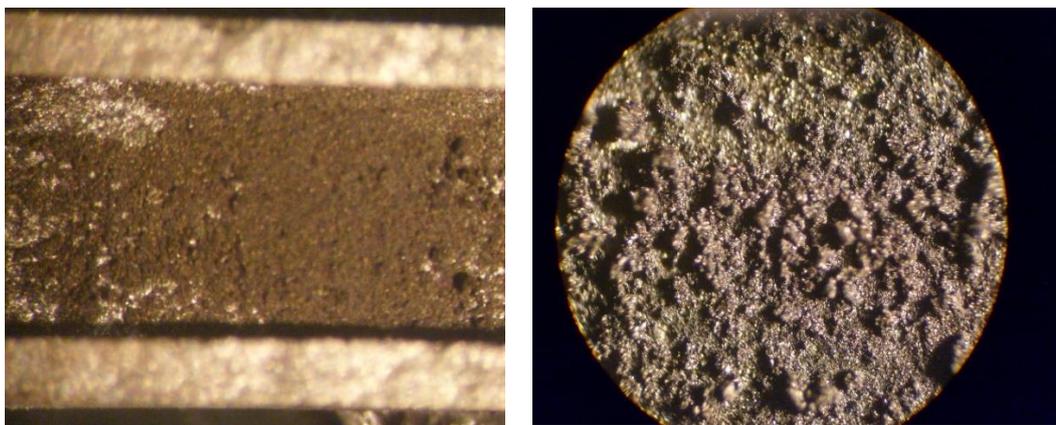


Рисунок 55 – Микроскопическое изображение графитовой платформы покрытой модификатором на основе TaC+Ir

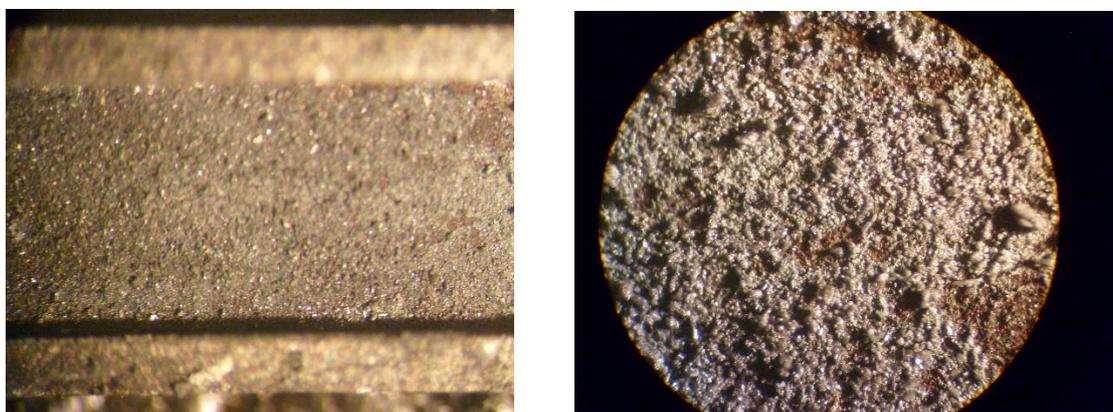


Рисунок 56 – Микроскопическое изображение графитовой платформы покрытой модификатором на основе ZrO<sub>2</sub>

Как видно из представленных изображений, при обработке поверхности печи карбидом тантала, оксидом циркония или смесью карбида тантала и иридия не наблюдается наиболее полного идеального покрытия. Только в случае карбида тантала оно относительно сплошного типа. Структура танталового покрытия довольно плотная, «чешуйчатого типа». Есть непокрытые места, на которых тоже присутствует вещество. Также можно сделать вывод, что состояние покрытия зависит от количества введенного вещества. На рисунке 51 видно, что непокрытых мест намного меньше, нежели на рисунке 50. Таким образом наиболее оптимальная масса в печи тантала составляет 500мкг Исследования покрытия на основе оксида циркония

показало формирование плотного «растрескивающегося» белого слоя ( $ZrO_2$ ). Структура ПХМ на основе циркония рыхлая и неравномерная, имеются непокрытые места.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Разработаны перманентные химические модификаторы на основе тантала и циркония, обработкой в графитовой печи суспензий оксидов в воде и суспензий оксидов с активированным углем. Получены смешанные перманентные модификаторы на основе карбида тантала и иридия, карбида тантала и циркония и «послойный» модификатор (карбид тантала + карбид циркония). Электронномикроскопические изображения показали формирование ПХМ из карбида тантала в виде покрытия практически сплошного типа, структура ПХМ на основе циркония рыхлая и неравномерная, имеются непокрытые места.

2 Результаты исследования термостабилизирующей эффективности разработанных модификаторов свидетельствуют о повышении максимально допустимых температур стадии пиролиза более чем на 300 °С в сравнении с системами без ХМ, при этом также уменьшаются значения характеристических масс всех исследуемых элементов (улучшается чувствительность измерений).

3 На примере избыточного содержания меди доказано об агрессивном влиянии медной матрицы на стенки графитовой печи. Установлено, что печи без перманентного покрытия выдерживают не более 100 циклов нагрева без потери чувствительности. Исследования с использованием разработанных ПХМ показали об увеличении циклов нагрева графитовой печи в присутствии металлической матрицы до трёхсот.

4 Исследованы закономерности формирования АС элементов в присутствии медной матрицы. В присутствии избытка  $10^5$  матрицы проявляется неселективное поглощение, которое оказывает значительное влияние на форму АС.

5 Оптимизированы условия ЭТААС определения легколетучих элементов в присутствии разработанных перманентных модификаторов

позволяющие достичь одинаковую чувствительность для систем с максимальным избытком матричного компонента и без него.

6 Перманентный модификатор на основе карбида тантала был апробирован на примере определения As, Cd и Pb в пробе водопроводной воды методом ЭТААС по методу введено-найденно. Неселективного поглощения в присутствии модификатора не наблюдается. Пределы обнаружения составили: Cd – 0,008 мкг/л, Pb – 0,1 мкг/л, As – 0,5 мкг/л.

7 Смешанный перманентный модификатор на основе карбида тантала в растворе иридия был апробирован на примере определения Pb в пробе морской воды методом ЭТААС по методу введено-найденно. Оптимальное разбавление составило в 5 раз. Предел обнаружения для свинца – 0,08 мкг/л.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Волынский, А. Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / А. Б. Волынский // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т.53, №10. – С.1015 – 1032.
- 2 Пупышев, А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А.А. Пупышев // Техносфера. – 2009. – С. 381 – 382.
- 3 Ediger, R. D. Atomic absorbtion analysis with the graphite furnace using matrix modifier / R. D. Ediger // At. Absorbt. Newsl. – 1975. – V.14, № 5. – P. 127.
- 4 Tsalev, D. L. Chemical modification in electrothermal atomic absorption spectrometry / D.L.Tsalev, V.I.Slaveikova // In “Advances in Atomic Spectroscopy”. / Ed. J. Sheddon. Greenwich, Connecticut: JAI Press Inc. – 1998. – V.6. – P. 27 – 150.
- 5 Волынский, А.Б. Химические модификаторы на основе соединений платиновых металлов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / А.Б. Волынский // Журн. аналит. химии. –2004. – Т.59, №6. – С.566 – 586.
- 6 Бурьлин, М.Ю. Перманентные химические модификаторы в практике электротермического атомно-абсорбционного спектроскопического анализа / М.Ю. Бурьлин, З.А. Темердашев // Заводская лаборатория. –2012. – Т.78, №2.– С. 135 – 139.
- 7 Кузовлев, И.А. Усовершенствование техники и методики атомно абсорбционного анализа с графитовой кюветой / И.А. Кузовлев, Ю.Н. Кузнецов, О.А. Свердлина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов – 1973. – Т.39. – С. 428– 430.
- 8 Volynsky, A.B Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach /A.B. Volynsky // Spectochimica Acta Part B – 1998. – Vol. 53 – P. 509–535.

9 Волинский, А.Б. Использование графитовых атомизаторов с карбидными покрытиями в атомно-абсорбционной спектрометрии / А.Б. Волинский // Журн. аналит. химии. – 1987. – Т. 62, №9. – С.1541 – 1569.

10 Ortner, H.M. Metallsalzimprägnierung von graphitrohren zur verbesserten AAS-siliziumbestimmung / H.M. Ortner, E.Kantuscher // Talanta. – 1975. – V. 22, № 7. – P.581 – 590.

11 Zarka, V.J. Tantalum treated graphite atomizer tubes for atomic absorption spectrometry / V.J. Zarka // Anal. Chem. – 1978. – V. 50, № 3. – P. 538-541.

12 Norval, E. Carbide coating process for graphite tubes in electrothermal atomic absorption spectrometry / E. Norval, H.G.C. Human, L.R.P. Butler // Analyt. Chem. – 1979. – V. 51. – P. 2045 – 2048.

13 Benzo, Z. Analytical characteristics in electrothermal atomization studies of cadmium, copper, germanium, molybdenum, lead and vanadium from pyrolytic and tungsten coated L'vov platforms by atomic absorption spectrometry /Z. Benzo, C. Cecarelli, N. Carrion // J. Anal. At. Spectrom. – 1992. – V.7, № 8. – P. 1273 – 1280.

14 Welz, B. Scanning electron microscopy studies of surfaces from electrothermal atomic absorption spectrometry / B.Welz, G. Schlemmer, H.M. Ortner // Prog. Analyt. Spectrosc. – V.12. – 1989. – P. 111 – 245.

15 Tsalev, Dimiter L. Thermally Stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part I Optimization studies / D. L. Tsalev, A. D Ulivo. L. Lampugnani // Journal of Anal. At. Spect. – 1995.– V. 10. – P. 1003 – 1009.

16 Volynsky, A.B Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects / A.B. Volynsky // Spectochimica Acta Part B – 1998. – V. 53 – P. 1607–1645.

17 Ortner, H. M. Modifiers and coating in graphite furnace atomic absorption spectrometry- mechanisms of action (A tutorial review) / H. M. Ortner, E. Bulska,U.Rohr // Spectrochim. Acta. Part B. – 2002. –V. 57. – P. 1835 – 1853.

18 Alvarez, M. A. Effect of atomization surface and modifier on the electrothermal atomization of cadmium / M. A. Alvarez, N. Carrion, H. Gutierrez // Spectrochim. Acta. Part B. – 1995. – V. 50. – P. 1581–1594.

19 Daiane, P.C. de Quadros. A novel extraction-based procedure for the determination of cadmium in marine macro-algae using HR-CS AAS/ P.C. de Quadros Daiane, M. Schneider, B. Welz, [et al] // Anal. Methods. – 2017 – №9. – P. 5400 – 5406.

20 Yuping, Xu. Combined nickel and phosphate modifier for lead determination in water by electrothermal atomic absorption spectrometry/ Yuping Xu, Yanzhong Liang // J. Anal. At. Spectrom. – 1997. – № 12. – P. 471 – 474.

21 Bulska, E. Removal of contamination from a palladium – magnesium chemical modifier within an electrothermal atomiser for the determination of cadmium in serum // E. Bulska // Journal of analytical atomic spectrometry. – May 1990. – V. 5. – P.203–204.

22 Volynsky, A.B. Comparative efficiency of Pd, Rh and Ru modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of As, Se and In in a sodium sulfate matrix / A. B. Volynsky, Rainer Wennrich // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2001. – № 16. –P. 179 – 187.

23 Shiue, M. Y. Mechanism of the action of palladium and palladium–magnesium nitrate modifiers used in the determination of tellurium by electrothermal atomic absorption spectrometry / M. Y. Shiue, J. Mierzwa, M. H. Yang // J. Anal. At. Spectrom. – 2001. – № 16. – 1172 – 1179.

24 Rosa Souza, L. R. Mercury determination in soil and sludge samples by HR CS GFAAS: comparison of sample preparation procedures and chemical modifiers / L. R. Rosa Souza, [et al.] // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2018. – V. 33. – P. 1477 – 1485.

25 Acar, O. Determination of cadmium, copper and lead in soils, sediments and sea water samples by ETAAS using a Sc + Pd + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> chemical modifier / O. Acar // Talanta. – 2005. – V. 65. – P. 672 – 677.

26 Tanaka, H. Determination of gallium by AAS using a tantalum carbide-coated graphite tube / H. Tanaka, A. Mitani, K. Okamoto, [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1997. – V. 46, № 11. – P. 875 – 880.

27 Lythgoe, D. J. Method for improving the determination of silicon by atomic-absorption spectrometry using a tantalum-coated carbon furnace / D. J. Lythgoe // *Analyst.* – 1981. – V. 106. – P. 743 – 750.

28 Michaelis, M. R. A. Tantalum carbide coated platforms for atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization: performance characteristics for tin, selenium and rhodium / Michaelis M. R. A., W. Wegscheider, H. M. Ortner // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1988 – V. 3. – P. 503–509.

29 Korečková-Sysalová, J. Determination of beryllium in natural waters using atomic absorption spectrometry with tantalum-coated graphite tube / J. Korečková-Sysalová // *International Journal of Environmental Anal. Chem.* – 1997. – V. 8. – P. 397 – 404

30 Littlejohn, D. Comparison of uncoated, pyro-coated and totally pyrolytic graphite tubes for the HGA-500 electrothermal atomizer / D. Littlejohn, [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1985. – № 40 – P. 1677 – 1687.

31 Mahmood, O.J. Some observations on the use of electrothermal atomic absorption spectrophotometry for the determination of chromium and copper in portland cements / O.J. Mahmood, F. Jasim // *Microchem. J.* – 1990 – V. 41 – P. 348 – 355.

32 Yizai, M. Determination of cadmium in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using a tantalum-foil platform with the possibility of standardless analysis / M. Yizai, [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1992. – V. 7. – P. 425 – 431.

33 Boer, P. Increased performance in electrothermal atomic absorption spectrometry of lithium in renal tubular fluid by use of tantalum foil / P. Boer, R. Fransen, W. H. Boer // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1993. – V. 8 – P. 611 – 614.

34 Hocquellet, P. Evaluation of microwave digestion and solvent extraction for the determination of trace amounts of selenium in feeds and plant and animal

tissues by electrothermal atomic absorption spectrometry / P. Hocquellet, M.P. Candillier // *Analyst*. – 1991. – V. 116 – P. 505 – 509.

35 Ping, L. Determination of urinary chromium levels for healthy men and diabetic patients by electrothermal atomic absorption spectrometry/ L. Ping, K. Matsumoto, K. Fuwa // *Anal. Chim. Acta*. – 1983. – V. 147 – P. 205 – 212.

36 Dias, M. S. Determination of lead in herbal syrups by graphite furnace atomic absorption spectrometry after multivariate optimization / Mirna Silva Dias, [et al.] // *Journal of Pharmacy and Biological Sciences*. – 2015. – V. 10. – № 3. – P. 62 – 72.

37 Laborda F. Comparison of palladium and zirconium treated graphite tubes for in-atomizer trapping of hydrogen selenide in hydride generation electrothermal atomization atomic absorption spectrometry / F. Laborda, J. Medrano, [et al.] // *Spectrochimica Acta. Part B*. –1999. – № 4. – P. 343 – 353.

38 Chen, Y. Determination of arsenic(V) and arsenic(III) species in environmental samples by coprecipitation with zirconium hydroxide and pre-atomization atomic absorption spectrometry/ Y. Chen, W. Qi, J. Cao, M.-s. Chang // *J. Anal. Atom. Spectrom*. – 1993. – № 8. – P. 379 – 381.

39 Abad, C. Zirconium permanent modifiers for graphite furnaces used in absorption spectrometry: understanding their structure and mechanism of action/C. Abad // *J. Anal. At. Spectrom*. – 2018. – V. 33. – № 12. – P. 2034 – 2042.

40 Castilho, I. N. B. Determination of aluminum in moisturizing body lotions using graphite furnace atomic absorption spectrometry / Ivan N.B. Castilho, [et al.] // *Anal. Methods*. – 2015.– №7.– P. 9636 – 9640.

41 Flores, V.A. Evaluation of zirconium as a permanent chemical modifier using synchrotron radiation and imaging techniques for lithium determination in sediment slurry samples by ET AAS/Araceli V Flores, Carlos A Pérez, Marco A.Z Arruda // *Talanta*. – 2004. – V. 62, № 3. – P. 619 – 626.

42 Éderson, R. P. A systematic look at the carbon monosulfide molecule and chemical modifiers for the determination of sulfur by HR-CS GF MAS / R. P.

Ederson, B. Welz, A. A. Vieira// J. Anal. At. Spectrom. – 2018. – № 33. – P. 1394 – 1401.

43 Slaveykova, V. I. Morphological and spectroscopic investigation of the behavior of permanent iridium modifier deposited on pyrolytic graphite coated and zirconium treated platforms in electrothermal atomic absorption spectrometry/ V. I. Slaveykova, L. Lampugnani, D. L. Tsalev, // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 1997. – V. 52. – P. 2115 – 2126.

44 Leal, G. C. Determination of lead in dietary supplements by high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sampling / G. C. Leal, [et al.] // Journal of Food Composition and Analysis. – 2020. – V. 86. – P. 134 – 136.

45 Schneider, M. Determination of arsenic in agricultural soil samples using High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis / Mauana Schneider, [et al.] // Talanta. – 2018. – V. 188. – P. 722 – 728.

46 Huang, M. D. Investigation of high-resolution absorption spectra of diatomic sulfides of group 14 elements in graphite furnace and the comparison of their performance for sulfur determination/ M. D. Huang, [et al.] // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2017. – V. 135. – P. 15 – 21.

47 Pereira, L. A. Determination of cadmium, chromium and lead in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using permanent modifiers / L. A. Pereira, I. Amorim, J. B. B. da Silva // Talanta. – 2006. – V. 68. – № 3. – P. 771 – 775.

48 Kalantzis, V. P. Evaluation of different modifiers for the determination of arsenic in leachate samples from sanitary landfills by electrothermal atomic absorption spectrometry / V. P. Kalantzis [et al.] // Analytical Letters. – 2012. – V. 45. – P. 592 – 602.

49 Gong, B. Direct determination of boron in a cobalt-based alloy by graphite furnace-atomic absorption spectrometry/ B. Gong, Y. Liu, Y. Xu // Talanta. – 1995. – V. 42. – P. 1419 – 1423.

50 Liu, Y. Determination of boron in iron- and nickel-based alloys by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a zirconium-nickel chemical modifier and a zirconium-pretreated graphite tube / Y. Liu // *Analytica Chimica Acta*. – 1994. – V. 292. – P. 325 – 328

51 Темердашев, З.А. Электротермическое атомно-абсорбционное определение легколетучих элементов с использованием перманентного модификатора на карбонизированной основе / З.А. Темердашев, М.Ю. Бурылин, И.М. Велигодский. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2009. – Т.75. – №11. – С.1015 – 1027.

52 Lvov, B. Method of absolute reaction rates supports the desorption mechanism of the release of sub-nanogram masses of analytes from graphite and platinum group modifier surfaces / B. Lvov // *Spectrochim. Acta. Part B*. – 2000. – V. 55. – № 8. – P. 1913 – 1919.

53 Lima, E. C. Determination of Antimony in Environmental Samples by ETAAS Using Different Permanent Modifiers / E. C. Lima, [et al.] // *Microchimica Acta*. – 2004. – V. 146. – P. 21 – 29.

54 Clark, J. R. Electrothermal atomisation atomic absorption conditions and matrix modifications for determining antimony, arsenic, bismuth, cadmium, gallium, gold, indium, lead, molybdenum, palladium, platinum, selenium, silver, tellurium, thallium and tin following back-extraction of organic aminohalide extracts / J. R. Clark // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1996. – № 1. – P. 301 – 308.

55 Бурылин, М.Ю. Новый перманентный цирконий-иридиевый модификатор матрицы на основе активированного угля для электротермического атомно-абсорбционного определения легколетучих элементов / М.Ю. Бурылин, З.А. Темердашев, А.А. Пупышев, И.М. Велигодский // *Перспективные материалы*. – 2009. – № 5. – С.91 – 97.

56 Обогрелова, С.А. Действие неорганических химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (на примере As, Se и Te) / С.А. Обогрелова, А.А. Пупышев // *Аналитика и контроль*. – 2006. – Т.10, №. 3–4. – С. 234 – 266.

57 Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC) // Журн. аналит. хим. – 1998. – Т. 54. – С. 99 – 103.

58 Спицын, Н.Ю. Физико-химические исследования термохимических превращений легколетучих элементов в присутствии перманентных химических модификаторов на основе карбида тантала: выпускная квалификационная работа бакалавра: 04.03.01: защищена 04.06.2019 / Спицын Николай Юрьевич. – Краснодар, 2019. – 72с.

59 Mile, B. Chemical modifier methods for the determination of bismuth and silver in nickel-based alloys and steels by zeeman electrothermal atomization / B. Mile // J. of Anal. At. Spectr. – 1995. – V. 10. – P. 785 – 789.

60 Gong, B. Determination of selenium and tellurium in nickel and nickel/iron-based alloys by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a nickel/palladium matrix modifier / B. Gong // Analytica Chimica Acta. – 1995. – V. 304. – P. 115-120.

61 Costantini, S. Application of ZrC-graphite coated tubes to the determination of aluminum in serum by graphite furnace atomic absorption spectroscopy / S. Costantini, R. Giordano, I. Vernillo // Micro Chem. J. – 1984. – № 30. – P. 425 – 434.

62 Hodges, D. J. Observations on the direct determination of lead in complex matrices by carbon furnace atomic-absorption spectrophotometry / D.J. Hodges // Analyst. – 1977. – № 102. – P. 66 – 69.

63 Vickrey, T. M. Treated graphite surfaces for determination of tin by graphite furnace atomic absorption spectrometry / T.M. Vickrey, G.V. Harrison, G.J. Ramelow // Analyt. Chem. – 1981. – № 53. – P. 1573 – 1576.

64 Slaveykova, V I Behaviour of various arsenic species in electrothermal atomic absorption spectrometry / V.I. Slaveykova, F. Rastegar, M.J.F. Leroy // J. Analyt. Atom. Spectrom. – 1996. – № 11. – P. 997 – 1002.

65 Sampson, B. Determination of low concentrations of lithium in biological samples using electrothermal atomic absorption Spectrometry / B. Sampson // J. Analyt. Atom. Spectrom. – 1991. – № 6. – P. 115 – 118.

66 Kubota, T. A mechanism for sensitivity improvement for phosphorus with a zirconium modifier in graphite furnace AAS / T. Kubota, T. Okutani, I. Inamoto, // Bunseki Kagaku. – 1992. – № 41. – P. 57 – 62.

67 Kubota, T. Determination of phosphorus by electrothermal atomic absorption spectrometry with a phosphorus hollow-cathode lamp as light source / T. Kubota, K. Uchida, T. Ueda // Anal. Chim. Acta. – 1988. – № 208. – P. 351 – 355.