

РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТАДИИ ПИРОЛИЗА ПРОБ В МЕТОДЕ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

А. А. Пупышев

Уральский государственный технический университет
620002, Екатеринбург, Мира, 19

С использованием метода термодинамического моделирования предложен прием нахождения индивидуальной формы элемента на стадии пиролиза и теоретической температуры этой стадии, соответствующей заданному уровню потерь определяемого элемента в газовую фазу электротермического атомизатора. Для учета кинетики процессов потерь сопоставлены экспериментальные и теоретические температуры стадии пиролиза 43 элементов. Установлено наличие линейной связи между этими температурами, выполняемой с коэффициентом корреляции не менее 0,66 для различных выбранных уровней потерь определяемого элемента (0,1; 1 и 10 %). Способ позволяет прогнозировать температуру стадии пиролиза при электротермической атомизации и рекомендовать тип матричного модификатора. Установленные зависимости необходимы для теоретической оценки действия матричных химических модификаторов.

Стадия пиролиза проб, применяемая при электротермической атомизации (ЭТА) в методе атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), а также при электротермическом испарении (ЭТИ) в методах атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, позволяет успешно устранять или резко снижать матричные помехи (спектральные, физические и химические) за счет температурно-временного разделения очередности перехода компонентов пробы в парообразное состояние. Режим стадии пиролиза предполагает максимальное удаление из ЭТА и ЭТИ различных мешающих матричных компонентов пробы без потери определяемого элемента. Точный подбор режима стадии пиролиза (атмосфера, температура и длительность стадии, наличие матричного модификатора) требует проведения тщательных экспериментальных методических исследований. Надежных способов теоретического обо-

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры "Физико-химические методы анализа" Уральского государственного технического университета.

Область научных интересов: методы атомной спектроскопии, исследование термодинамических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.

Автор более 180 печатных работ.

снования или прогнозирования режима стадии пиролиза в приложении к реальным пробам. ЭТА и ЭТИ пока не существует. Целью настоящей работы является изучение возможности теоретического определения температуры стадии пиролиза проб в ЭТА и ЭТИ методом равновесного тер-

модинамического моделирования. Это является крайне необходимым этапом в дальнейшей разработке приемов теоретического подбора матричных модификаторов и оценке их эффективности.

Постановка задачи

Значения предельных температур стадии пиролиза экспериментально определяют в методе ААС с ЭТА по зависимости сигнала абсорбции определяемого элемента от температуры стадии пиролиза. При этом температурно-временные условия стадии атомизации сохраняются постоянными. Температура, соответствующая на данной зависимости экспериментально обнаружи-

ваемому уровню снижения аналитического сигнала (обусловлено потерями определяемого элемента), принимается за предельную температуру стадии пиролиза. Как правило, предельные температуры стадии пиролиза для чистых водных растворов изучаемых элементов рекомендуются фирмами-изготовителями определенных типов ЭТА и ЭТИ. При этом разработчики рекомендаций ориентируются обычно на то, что определяемые элементы на стадии пиролиза присутствуют на поверхности атомизатора в оксидной форме [1,2].

В работе [3] было предложено теоретически оценивать значения допустимых температур стадий пиролиза в ЭТА, исходя из равновесных термодинамических характеристик диссоциации оксидов. Авторы [3] принимали во внимание то, что регистрируемое парциальное давление атомов определяемого элемента $p(Me)$ для ААС с ЭТА составляет 10^{-3} - 10^{-5} Па [4]. Согласно [5], потери определяемых элементов при испарении их конденсированных оксидов могут происходить в виде атомов, димеров или разнообразных оксидов. Считая допустимым (обнаруживаемым) уровень потерь определяемого элемента на стадии пиролиза 1,0%, авторы [3], приняв, в первом приближении, скорости испарения оксидов близкими между собой, оценили, что это соответствует парциальному давлению элемента 10^{-5} - 10^{-7} Па. Путем сопоставления суммарного парциального давления аналитов в различных формах $p(\Sigma MeX)$ (атомов, димеров, оксидов) [5] для многих диссоциирующих оксидов при рекомендуемых для графитового ЭТА [1] (табл. 1) экспериментальных температурах стадии пиролиза $T_{p,e}$ (*pyrolysis, experimental*) было выделено [3] три группы определяемых элементов, значительно отличающихся по уровню потерь:

А – основная группа (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Nb, Nd, Ni, Pd, Ru, Si, Sm, Sr, Ti, Zn), к которой относится много элементов Периодической системы, определяемых методом ААС с графитовыми ЭТА. Они имеют диапазон уровня парциального давления изучаемого элемента в различных формах $p(\Sigma MeX) = 10^{-4}$ - 10^{-7} Па. Это близко соответствует предложенному критерию:

В – группа элементов (Be, Ca, Cd, Dy, Er, Eu, Ho, In, Lu), для которых прогнозируются очень низкие значения $p(\Sigma MeX) = 10^{-7}$ - 10^{-12} Па, т.е. очень малый уровень потерь определяемого элемента;

С – группа элементов (B, Ba, Bi, Cs, Ge, Hg, K, Mo, Na, Pb, Rb, Sb, V) с резко завышенным прогнозируемым значением $p(\Sigma MeX) = 10^{-4}$ - 10^{-5} Па, а следовательно, слишком высоким уровнем потерь

определяемых элементов при заданной экспериментальной температуре стадии пиролиза.

По мнению авторов [3], основными причинами выделения групп В и С могли быть возможные различия в механизме потерь элементов на стадии пиролиза, поскольку предложенный подход не учитывал возможность протекания других термохимических реакций на поверхности атомизатора, кроме испарения и диссоциации конденсированного оксида. В частности, не рассматривалось взаимодействие оксидов с углеродом атомизатора. Кроме того, одной из причин невыполнения установленного критерия могло быть не слишком точное экспериментальное определение допустимых температур стадии пиролиза. Это иллюстрируется существенным расхождением экспериментальных температур стадий пиролиза (до 800°C), рекомендуемых для графитовых ЭТА различных фирм (табл. 1). Особенно сильные и практически необъяснимые отличия по рекомендуемым значениям $T_{p,e}$ некоторых элементов наблюдаются для открытого атомизатора CRA-90 [8]. Авторы [3] приходят к заключению, что в рамках модели, базирующейся на предположении о существовании определяемых элементов на стадии пиролиза только в виде оксидов [1,2], особенности механизма термохимических процессов для каждого элемента на стадии пиролиза объяснить не удастся.

Учет множества потенциально вероятных термохимических процессов в высокотемпературной многокомпонентной гетерогенной системе возможен с использованием метода равновесного термодинамического моделирования [12,13]. Сущность метода заключается в анализе поведения системы после расчета ее полного равновесного состава. Определение полного равновесного состава выполняют путем максимизации энтропии или минимизации энергии Гиббса термодинамической системы. Методические условия равновесного термодинамического моделирования в приложении к графитовому ЭТА, основанные на приеме разбиения неравновесной динамической системы реального атомизатора на последовательные квазиравновесные области (граничный слой на поверхности атомизатора и газовая фаза графитовой печи), были разработаны в [14]. Согласно модели предполагается, что остаток дозированного образца на поверхности ЭТА после стадии сушки представлен не монослоем, особенно в присутствии матрицы, а некоторым более толстым слоем. Поэтому в граничном слое, где происходят основные термохимические процессы стадии пиролиза образца, вы-

Таблица 1

Рекомендуемые экспериментальные температуры стадии пиролиза $T_{p,э}$ (°C) чистых водных растворов, определяемых элементов для различных графитовых атомизаторов

Элемент	HGA-70/72 [6]	HGA-74 [7]	HGA-76 [8]	HGA [9]	HGA-800 [10]	CRA-90 [8]	SP-9 [1]	[2]	EA-3 [11]	Диапазон рекомендуемых $T_{p,э}$ по [1,2,6-11]
Ag	510	-	450	500	-	900	550	550	400	400-900
Al	1700	-	1400	1500	-	1700	1500	1500	1500	1400-1700
As	-	-	-	300	-	300	-	400	-	300-400
Au	-	-	500	600	-	-	850	850	500	500-850
B	-	-	-	-	-	-	1300	1300	1300	1300
Ba	1580	1500	1580	1000	-	1500	1500	1500	1500	1000-1580
Be	-	1000	-	1000	-	1800	1100	1100	1000	1000-1800
Bi	350	350	400	400	-	400	-	350	400	350-400
Ca	-	-	-	1200	1100	1800	1100	1100	1000	1000-1800
Cd	350	300	300	250	-	500	300	300	250	250-500
Co	1150	1100	1100	1000	-	1600	1000	1200	800	800-1600
Cr	1350	1200	1200	1200	-	1200	1100	1100	1100	1100-1350
Cs	-	-	-	-	900	500	1000	1000	500	500-1000
Cu	900	940	900	900	1000	1000	850	850	800	800-1000
Fe	1245	1200	1200	1200	-	1200	1100	1100	1000	1000-1245
Ga	-	-	-	-	-	400	900	900	400	400-900
Ge	-	-	-	-	-	-	850	850	700	700-850
Hg	-	-	-	-	-	-	200	200	-	200
In	-	-	-	800	-	-	680	600	600	600-800
K	-	-	-	950	950	700	1000	1000	800	700-1000
Li	-	-	-	1000	900	500	800	800	600	500-1000
Mg	-	-	1200	1000	900	1100	1100	1100	800	800-1200
Mn	1100	1000	1000	1000	-	700	1100	1000	1050	700-1100
Mo	1880	1700	1200	1800	1800	-	1500	1500	1400	1200-1880
Na	810	-	-	900	900	700	1100	1100	-	700-1100
Nb	-	-	-	-	-	-	1400	1000	-	1000-1400
Ni	1200	1200	1200	1000	-	1400	1000	1000	1000	1000-1400
Pb	550	610	500	500	-	500	760	600	500	500-760
Pd	-	-	-	-	900	1450	1250	1250	900	900-1450
Pt	1365	-	1400	1400	1300	1500	1600	1600	-	1300-1600
Rb	-	-	-	-	-	800	1200	1200	-	800-1200
Rh	-	-	-	-	1300	1450	1300	1300	-	1300-1450
Ru	-	-	-	-	1400	-	600	1200	-	600-1400
Sb	-	-	-	1000	-	-	800	800	400	400-1000
Se	-	-	-	200	-	300	-	300	-	200-300
Si	-	-	-	1400	-	1500	1300	1300	1300	1300-1500
Sn	1000	800	-	900	-	-	800	800	800	800-1000
Sr	-	1500	1500	1200	1300	1500	1000	1000	1200	1000-1500
Te	-	-	-	600	-	-	-	400	500	400-600
Ti	-	1600	-	1400	1400	-	1800	1500	1300	1300-1800
Tl	-	-	-	400	-	400	400	400	-	400
V	1700	-	1600	1500	-	1500	1500	1500	1500	1500-1700
Zn	-	-	-	400	-	500	500	500	400	400-500

деляются, согласно модели, две области (рис. 1): область поверхности остатка образца, не контактирующая с материалом атомизатора (назовем ее зона 1), и область контакта остатка образца с поверхностью ЭТА (зона 2). Также допускается, в первом приближении, что остаток образца распределен между зонами 1 и 2 примерно одинаково.

Преимущественный переход определяемых элементов в газовую фазу на стадии пиролиза из какой-то зоны может позволить заключить, что именно данная зона определяет предельную температуру стадии пиролиза.

Известно, что равновесный состав продук-

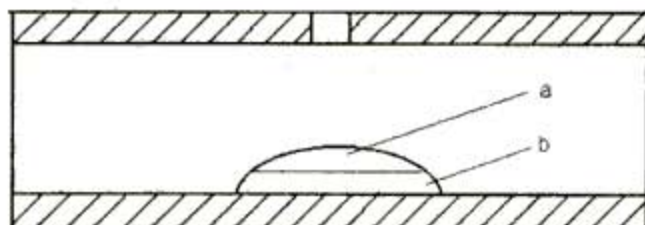


Рис. 1. Модельные представления граничного слоя в графитовой печи: а – зона 1, б – зона 2

тов реакций и температуры перехода веществ из конденсированного в газообразное состояние зависят от исходного количества газа в расчетной термодинамической системе [12]. Это обусловлено тем, что при выполнении равновесных расчетов давление паров веществ в каждой точке объема, занимаемого термодинамической системой при фиксированных температуре и давлении, предполагается одинаковым. Объем термодинамической системы зависит от исходного содержания газа в рабочем теле. Следовательно, расчетные характеристики превращения конденсированных веществ в газ в граничном слое ЭТА зависят от исходного соотношения защитный газ/определяемый элемент. В работе [14] на примере рассмотрения различных конденсированных оксидов показано, что при мольном соотношении аргон/оксид определяемого элемента от 1/1 до 0,1/1 расчетные температуры перехода конденсированного вещества в газ наиболее близки к экспериментальным справочным данным. Поэтому, согласно методическим рекомендациям [14], для моделирования равновесного состава граничного слоя ЭТА необходимо использовать фиксированное соотношение аргон/определяемый элемент. В этом случае при фиксированном объеме термодинамической подсистемы граничного слоя достижение заданного парциального давления изучаемого элемента в газовой фазе будет соответствовать определенному уровню потерь этого элемента из конденсированного состояния. В последующих расчетах для граничного слоя ЭТА использовано мольное соотношение аргон/изучаемый элемент = 1/1 [14].

Используя обоснованные в [14] методические условия термодинамического моделирования граничного слоя в графитовом ЭТА (химический состав и исходное соотношение компонентов), мы оценили возможность применения метода термодинамического моделирования для описания термохимических процессов в графитовой печи на стадии пиролиза. В качестве количественного критерия принято, что уровень потерь опреде-

ляемого элемента на стадии пиролиза должен составлять не более 0,01-1,0%, т.е. в равновесных условиях граничного слоя в газовой фазе ЭТА при экспериментально установленных предельно допустимых температурах стадии пиролиза должно находиться 10^{-4} - 10^{-2} мольной доли элемента, введенного в ЭТА. За опорные экспериментальные температуры стадии пиролиза были взяты температуры, рекомендуемые для графитовой трубчатой печи в работе [2] (табл. 1).

Расчет полных равновесных составов термодинамических подсистем, соответствующих выделенным зонам граничного слоя (рис. 1), выполняли с использованием программных комплексов (ПК) "АСТРА" [12] и "HSC" [13]. В ПК "АСТРА" для решения применяется принцип максимизации энтропии термодинамической системы, в ПК "HSC" – максимизации энергии Гиббса. Применение двух ПК с различными базами термодинамических данных было вызвано необходимостью учета в расчетах для каждого аналита максимального числа потенциально возможных в равновесии индивидуальных газообразных и конденсированных веществ. Без дополнительного введения в банки данных необходимой термодинамической информации расчеты удалось провести для 43 элементов, указанных в табл. 1-4. Учитываемые в расчетах равновесия газообразные и конденсированные индивидуальные вещества приведены в работах [16, 17].

При проведении термодинамического моделирования первоначально рассчитывали возможность потерь определяемого элемента Me из внешней зоны 1 (исходная термодинамическая подсистема $Ar - Me_xO_y$ или $Ar - MeCl_n$) и внутренней зоны 2 ($Ar - Me_xO_y - C$ или $Ar - MeCl_n - C$) граничного слоя. Здесь принято, что в основном рекомендуемые условия электротермической атомизации для чистых водных растворов определяемых элементов ориентированы на введение растворов их кислородсодержащих солей или хлоридов (Au, Cs, K, Na, Pd, Pt, Rb, Rh, Ru) [2]. Поэтому после стадии сушки на поверхности ЭТА образуется соответствующая соль аналита, а при дальнейшем нагреве до температуры стадии пиролиза происходит образование конденсированных Me_xO_y или $MeCl_n$.

Расчеты полных равновесных составов термодинамических подсистем выполняли начиная с температуры 100-200°C с шагом 50-100°C. Если, согласно расчетам, конденсированная фаза, содержащая изучаемый элемент, преобразуется за счет термической диссоциации или взаимодействия с углеродом атомизатора до достижения

экспериментальной температуры стадии пиролиза $T_{p,c}$ [2] (табл. 1), то далее расчет выполняли для соответствующих (последовательных) термодинамических подсистем $Ar - Me$ или $Ar - Me_xC_y$ с соотношением аргон/определяемый элемент, типичным для граничного слоя [14]. Примеры

полученных для некоторых элементов составов двух зон в зависимости от температуры нагрева приведены на рис. 2 (s – конденсированные компоненты).

Результаты расчетов и их обсуждение

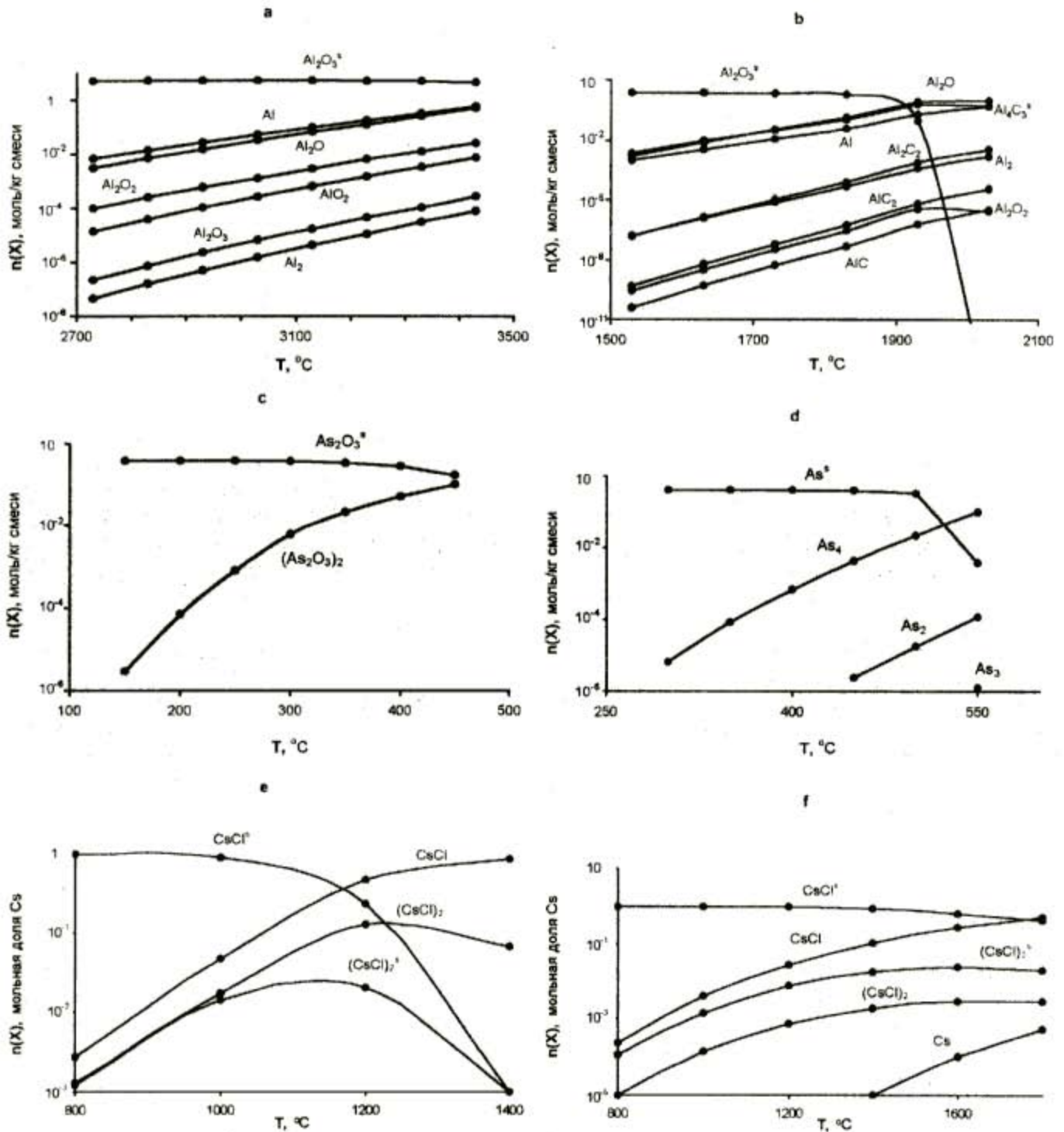


Рис. 2. Изменение равновесных количеств $n(X)$ компонентов, содержащих изучаемый элемент, для Al (a, b), As (c, d) и Cs (e, f) в зависимости от температуры нагрева T для зоны 1 (a, c, e) и 2 (b, d, f) граничного слоя

Информация о составе термодинамической подсистемы, определяющей основные потери изучаемого элемента на стадии пиролиза, а также расчетном уровне потерь 43 элементов и основной форме, в виде которой происходят эти потери из зон граничного слоя при температуре стадии пиролиза [2] (табл. 1), представлена в табл. 2. Для устойчивых хлоридов Cs, K, Na, Rb и Ru, согласно расчетам, потери данных элементов из зоны 2 (термодинамическая подсистема $Ag - MeCl_n - C$) оказались существенно ниже, чем из зоны 1. Поэтому в табл. 2 приведены результаты расчетов по этим элементам только для зоны 1. Как видно из данных табл. 2, для всех рассмотренных элементов метод термодинамического моделирования действительно позволяет установить зону граничного слоя и термодинамическую подсистему, определяющие температуру стадии пиролиза (это соответствует максимальному уровню потерь изучаемого элемента), а также вид основных потерь элемента на стадии пиролиза. Обобщенные сведения по термодинамическим подсистемам, лимитирующим предельную температуру стадии пиролиза для данного элемента в графитовом ЭТА, приведены в табл. 3. Однако для As, Cs, Hg, K, Na, Rb, Ru, Sb и Se (легколетучие элементы) расчетный уровень потерь значительно превышает установленный нами верхний предел 1 %. Для Ag, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Li, Mg, Nb, Ni, Pb, Pt, Rh, Si, Sn, Sr, Ti, Tl и Zn расчетный уровень потерь анализа составляет менее 0.01 %. Таким образом, несмотря на учет возможных индивидуальных термохимических реакций определяемого элемента на поверхности графитового ЭТА, вновь, как и в случае модели [3], выделяются обширные группы легко- и труднолетучих элементов, не подчиняющихся установленному выше критерию. По нашему мнению, эти расхождения, как и невыполнение критерия в работе [3], связаны, в первую очередь, с отсутствием учета кинетики протекания термохимических процессов на стадии пиролиза. Другими возможными причинами могут быть погрешности термодинамических данных и функций ряда индивидуальных веществ, а также значительное расхождение рекомендуемых экспериментальных температур стадии пиролиза (табл. 1).

С увеличением температуры ЭТА скорость реакций диссоциации, карботермического восстановления и испарения, определяющих потери определяемого элемента в газовую фазу на стадии пиролиза, резко возрастают. Следовательно, в реальной неравновесной динамической

системе ЭТА (или ЭТИ), при обычно фиксированных длительностях стадии пиролиза и в условиях продувки атомизатора защитным или активным газом, скорости потерь легко-, средне- и труднолетучих элементов в разных диапазонах температур будут существенно различны. Однако термодинамические расчеты полного состава подсистем не позволяют определять скорости потерь элементов. Решение задачи возможно с привлечением средств химической кинетики. Имеются даже отдельные попытки разработки метода моделирования изобарно-изотермических процессов многокомпонентных систем с одновременным использованием средств химической термодинамики и кинетики [18]. Но для решения поставленной нами задачи требуется знание огромного числа достоверных кинетических данных по всем предполагаемым термохимическим процессам в широком диапазоне температур, что пока весьма проблематично.

Поэтому, с целью упрощения решения, нами был предложен другой путь учета кинетики термохимических процессов на стадии пиролиза проб в ЭТА: сопоставление массива данных по экспериментальным предельным температурам стадии пиролиза $T_{p,e}$ со значениями теоретических термодинамических предельных температур этой стадии $T_{p,t}$ (*pyrolysis, theoretical*), соответствующих определенному расчетному уровню перехода определяемого элемента в газовую фазу ЭТА (потерь этого элемента на стадии пиролиза) в равновесных условиях. При этом, с целью учета погрешности экспериментального определения $T_{p,e}$, сравнение необходимо проводить с температурами, соответствующими среднему значению рекомендуемого по разным первоисточникам диапазона температур $T_{p,e}$ (табл. 1). В случае успеха это позволило бы установить достаточно простые теоретические зависимости для определения близкой к реальной предельной температуры стадии пиролиза в многочисленных возникающих задачах.

Для решения поставленной задачи вновь предварительно были выбраны критерии перехода определяемого элемента в газовую фазу в 0, 1; 1 и 10 %, соответствующие отношению суммарного содержания элемента в газовой фазе к общему содержанию его в термодинамической подсистеме. Далее, по полученным ранее зависимостям изменения равновесных количеств $n(X)$ компонентов, содержащих изучаемый элемент, от температуры, типа представленных на рис. 1 и в табл. 2, определяли значения $T_{p,qj}$, соответствующие трем вышеуказанным уровням потерь в зо-

Таблица 2

Индивидуальные химические формы, расчетные мольные доли элементов в газовой фазе и термодинамические подсистемы граничного слоя, определяющие основные потери элементов при экспериментальной температуре стадии пиролиза $T_{p,e}$ [2] (табл. 1)

Элемент	Зона 1				Зона 2				
	Ar - Me _x O _y		Ar - MeCl _n		Ar - Me		Ar - Me _x O _y - C		
Ag					<1·10 ⁻⁴	Ag	<1·10 ⁻⁴	Ag	
Al	<1·10 ⁻⁴	Al					0,01	Al ₂ O	
As	0,35	As ₄ O ₆					0,01	As _n	
Au					<1·10 ⁻⁴	Au	<1·10 ⁻⁴	Au	
B	2·10 ⁻⁴	B ₂ O ₃						<1·10 ⁻⁴	B
Ba	<1·10 ⁻⁴	BaO						<1·10 ⁻⁴	Ba
Be	<1·10 ⁻⁴	Be				<1·10 ⁻⁴	Be		
Bi	<1·10 ⁻⁴	Bi ₄ O ₆					<1·10 ⁻⁴	Bi ₂	
Ca	<1·10 ⁻⁴	Ca						<1·10 ⁻⁴	Ca
Cd	<1·10 ⁻⁴	Cd					1·10 ⁻⁴	Cd	
Co	<1·10 ⁻⁴	Co					<1·10 ⁻⁴	Co	
Cr	<1·10 ⁻⁴	Cr						<1·10 ⁻⁴	Cr
Cs			0,05	CsCl					
Cu					<1·10 ⁻⁴	Cu	<1·10 ⁻⁴	Cu	
Fe	<1·10 ⁻⁴	Fe					<1·10 ⁻⁴	Fe	
Ga	<1·10 ⁻⁴	Ga ₂ O					<1·10 ⁻⁴	Ga	
Ge	<1·10 ⁻⁴	GeO					<1·10 ⁻⁴	Ge	
Hg	5·10 ⁻⁴	Hg					0,1	Hg	
In	<1·10 ⁻⁴	In ₂ O					<1·10 ⁻⁴	In	
K			0,15	KCl					
Li	<1·10 ⁻⁴	Li ₂ O				<1·10 ⁻⁴	Li		
Mg	<1·10 ⁻⁴	Mg				<1·10 ⁻⁴	Mg		
Mn	<1·10 ⁻⁴	Mn					1·10 ⁻⁴	Mn	
Mo	1·10 ⁻³	MoO ₃						<1·10 ⁻⁴	Mo
Na			0,1	NaCl					
Nb	<1·10 ⁻⁴	NbO ₂						<1·10 ⁻⁴	Nb
Ni	<1·10 ⁻⁴	Ni					<1·10 ⁻⁴	Ni	
Pb	<1·10 ⁻⁴	(PbO) _n					<1·10 ⁻⁴	Pb	
Pd					1·10 ⁻⁴	Pd	1·10 ⁻⁴	Pd	
Pt					<1·10 ⁻⁴	Pt	<1·10 ⁻⁴	Pt	
Rb			0,5	RbCl					
Rh					<1·10 ⁻⁴	Rh	<1·10 ⁻⁴	Rh	
Ru			0,1	RuCl					
Sb	0,6	Sb ₄ O ₆					0,01	Sb ₂	
Se	0,5	SeO ₂					5·10 ⁻³	Se _n	
Si	<1·10 ⁻⁴	SiO ₂						<1·10 ⁻⁴	Si
Sn	<1·10 ⁻⁴	SnO					<1·10 ⁻⁴	Sn	
Sr	<1·10 ⁻⁴	Sr						<1·10 ⁻⁴	Sr
Te	<1·10 ⁻⁴	TeO ₂					5·10 ⁻⁴	Te	
Ti	<1·10 ⁻⁴	TiO ₂					<1·10 ⁻⁴	Ti	
V	2·10 ⁻⁴	(VO ₂) _n						<1·10 ⁻⁴	V
Zn	<1·10 ⁻⁴	Zn					<1·10 ⁻⁴	Zn	

Таблица 3

Зоны в граничном слое ЭТА, определяющие минимальную температуру стадии пиролиза для различных элементов

Зона граничного слоя	Элемент
1	As, B, Cs, Ge, K, Mo, Na, Nb, Ni, Rb, Ru, Sb, Se, Sn, Ti, Tl, V
2	Al, Be, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, Ga, Hg, In, Li, Mg, Mn, Si, Sr, Te, Zn,
1 и 2, одновременно	Ag, Au, Ba, Co, Cu, Pb, Pd, Pt, Rh

нах 1 и 2 граничного слоя (*i*-номер зоны). За предельную теоретическую температуру $T_{p,t}$ принимали минимальную температуру для одной из зон, где раньше достигается данный уровень перехода определяемого элемента в газовую фазу (потерь элемента). Полученные нами расчетные значения $T_{p,q}$ и $T_{p,t}$ для рассмотренного ряда элементов и трех критериев представлены в табл. 4.

Сопоставление расчетных значений $T_{p,t}$ со средними значениями рекомендуемого экспериментального диапазона температур $T_{p,e}$ (табл. 1) для критерия перехода определяемого элемента в газовую фазу 0,1 % показывает (рис. 3.а), что действительно выполняется линейная зависимость между этими температурами $T_{p,e}=0.50 T_{p,t}+298$ (°C) с коэффициентом корреляции $r=0.66$ (для 43 экспериментально-расчетных точек граничный коэффициент корреляции при доверительной вероятности 0.99 составляет 0.38 [19]). Аналогичные линейные зависимости выполняются для уровней перехода аналита в газовую фазу 1 % ($T_{p,e}=0.45 T_{p,t}+283$ (°C); $r=0.66$) и 10 % ($T_{p,e}=0.405 T_{p,t}+250$ (°C); $r=0.67$) (рис. 3. b и c). Для практических оценок значений температуры $T_{p,e}$ по расчетной величине $T_{p,t}$ можно использовать любое из этих уравнений, ориентируясь на тот или иной теоретический критерий потерь определяемого элемента.

Необходимо отметить важное следствие из результатов расчетов, приведенных в табл. 2-4. Поскольку однозначно выявляются термодинамические подсистемы граничного слоя, определяющие предельную температуру стадии пиролиза и уровни этих температур, то, следовательно, подбор матричных модификаторов в методе атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией проб должен производиться именно с учетом возможности целенаправленного воздействия на эти подсистемы для изменения (повышения) предельной температуры стадии пиролиза. Так, например, хорошо вид-

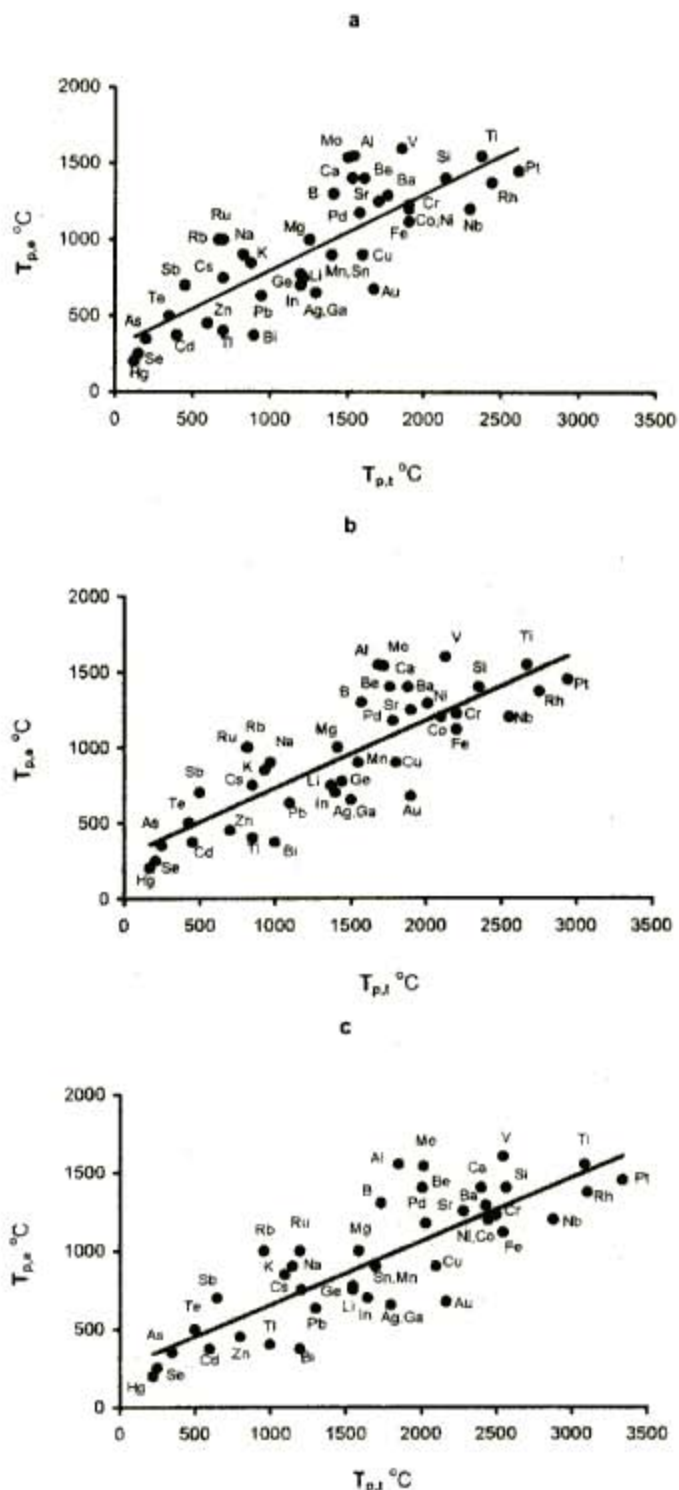


Рис. 3. Сопоставление средних экспериментальных $T_{p,e}$ (табл. 1) и теоретических $T_{p,t}$ (табл. 4) предельных температур стадии пиролиза при расчетном уровне перехода элемента в газовую фазу 0,1 % (а), 1 % (b) и 10 % (c)

но, что применение модификаторов металлического типа (существующих на стадии пиролиза в виде металлов) будет полезно для повышения предельной температуры стадии пиролиза в случае Ag, Au, Bi, Cd, Cu, Ga, Hg, In, Mn, Pd, Te и Zn, оксидного типа (существующих на стадии пироли-

Таблица 4

Значения расчетных температур $T_{p.f(1)}$ и $T_{p.f(2)}$ (°C), соответствующих различному уровню перехода определяемого элемента в газовую фазу ЭТА из зон 1 и 2 граничного слоя, а также принятые теоретические предельные значения температур стадии пиролиза $T_{p.t}$ (°C)

Элемент	Уровень перехода элемента в газовую фазу ЭТА								
	0,1 %			1,0 %			10 %		
	$T_{p.f(1)}$	$T_{p.f(2)}$	$T_{p.t}$	$T_{p.f(1)}$	$T_{p.f(2)}$	$T_{p.t}$	$T_{p.f(1)}$	$T_{p.f(2)}$	$T_{p.t}$
Ag	1300	1300	1300	1500	1500	1500	1800	1800	1800
Al	2680	1540	1540	3010	1680	1680	3360	1850	1850
As	200	350	200	250	400	250	350	450	350
Au	1670	1670	1670	1900	1900	1900	2170	2170	2170
B	1410	2530	1410	1570	2800	1570	1740	3140	1740
Ba	1780	1760	1760	2010	2080	2010	2440	2430	2430
Be	2500	1610	1610	2830	1760	1760	3330	2010	2010
Bi	1150	900	900	1350	1000	1000	1550	1200	1200
Ca	2480	1530	1530	2780	1880	1880	3180	2400	2400
Cd	1000	400	400	1100	450	450	1300	600	600
Co	1900	1900	1900	2200	2100	2100	2500	2450	2450
Cr	2100	1900	1900	2300	2200	2200	2600	2500	2500
Cs	700	900	700	850	1070	850	1210	1380	1210
Cu	1600	1600	1600	1800	1800	1800	2100	2100	2100
Fe	2400	1900	1900	2700	2200	2200	3100	2550	2550
Ga	1750	1300	1300	1900	1500	1500	2200	1800	1800
Ge	1200	1700	1200	1440	2000	1440	1550	2300	1550
Hg	250	120	120	300	170	170	350	225	225
In	1550	1200	1200	1700	1400	1400	1900	1650	1650
K	880	980	880	930	1200	930	1100	1470	1100
Li	1640	1220	1220	1820	1370	1370	1970	1550	1550
Mg	2190	1260	1260	2450	1410	1410	2750	1590	1590
Mn	2050	1400	1400	2300	1550	1550	2650	1700	1700
Mo	1500	3280	1500	1720	3600	1720	2020	3840	2020
Na	830	1010	830	970	1230	970	1150	1480	1150
Nb	2300	3670	2300	2550	3960	2550	2880	4310	2880
Ni	1900	2150	1900	2100	2450	2100	2450	2750	2450
Pb	950	950	950	1100	1100	1100	1300	1350	1300
Pd	1580	1580	1580	1780	1780	1780	2030	2030	2030
Pt	2610	2610	2610	2940	2940	2940	3340	3340	3340
Rb	670	830	670	820	970	820	960	1100	960
Rh	2440	2440	2440	2750	2750	2750	3110	3110	3110
Ru	700	850	700	810	1250	810	1200	1500	1200
Sb	450	600	450	500	800	500	650	1000	650
Se	150	250	150	210	350	210	250	450	250
Si	2280	2140	2140	2540	2350	2350	2850	2570	2570
Sn	1400	1500	1400	1550	1880	1550	1700	2100	1700
Sr	2340	1700	1700	2630	1900	1900	2970	2280	2280
Te	800	350	350	900	430	430	1050	500	500
Ti	2370	3670	2370	2670	4060	2670	3090	4490	3090
Tl	700	800	700	850	1000	850	1000	1150	1000
V	1850	2500	1850	2130	2830	2130	2550	3210	2550
Zn	1350	600	600	1500	700	700	1700	800	800

за в виде оксидов) – для В, Ве, Ge, Mg и Mo. Наибольший эффект повышения температуры стадии пиролиза может дать применение модификаторов смешанного типа (металлический + оксидный) в случае As, Bi, Cd, Co, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl и Zn.

И, наконец, полученные в данной работе результаты вновь подтверждают работоспособность термодинамической модели термохимических процессов в графитовой печи, предложенной в [14].

Таким образом, можно заключить, что поставленная нами задача решена: предложен способ теоретического определения предельной термо-

динамической температуры стадии пиролиза проб в электротермическом атомизаторе и установлена экспериментально-расчетная зависимость, учитывающая кинетику процесса потерь определяемого элемента на данной стадии и позволяющая проводить оценку реальной температуры стадии пиролиза. Это дает возможность прогнозировать температуру стадии пиролиза в ЭТА, например, в присутствии матричного химического модификатора, и рекомендовать в дальнейшем оптимальные условия стадии пиролиза для разных элементов и проб разнообразного состава.

ЛИТЕРАТУРА

- Whiteside P.J., Milner B.A. Pye Unicam Atomic Absorption data Book. Cambridge: Pye Unicam Ltd, 1981. 81 p.
- Atomic Absorption Data Book. Cambridge: Philips Scientific, 1988. 71 p.
- Пупышев А.А., Музгин В.Н., Пастухович А.Ю. // Методы анализа полупроводниковых и технических материалов. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР. 1987. С.108.
- Николаев Г.И., Немец А.М. Атомно-абсорбционная спектроскопия в исследовании испарения металлов. М.: Металлургия, 1982. 152 с.
- Куликов И.С. Термодинамика оксидов: Справочник. М.: Металлургия. 1986. 342 с.
- Data sheet for flammables AAS with HGA-70/72. Perkin-Elmer, 1973.
- Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука, 1986. 213 с.
- Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. 144 с.
- Perkin-Elmer Scientific Atomic Absorption Data Book. Perkin-Elmer, 1982.
- AA WinLab. Instrumental Control. Perkin-Elmer. 1997.
- Атомно-абсорбционный спектрометр ААС-3. Рекомендуемые условия анализа. Jena: Carl Zeiss, 1983.
- Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.В. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
- Пупышев А. А. Дис. ... д-ра хим. наук. Екатеринбург, 1994. 550 с.
- Пупышев А. А., Музгин В. Н. // Ж. аналит. химии. 1993. Т.48, №5. С.774.
- HSC Chemistry for Windows. Version 1.10. Outokumpu research. 1993. Finland.
- Пупышев А.А., Музгин В.Н., Москаленко Н.И., Шалкаускас Ю.С. // Ж.аналит. химии. 1990. Т.45, №12. С.2389.
- Пупышев А.А., Музгин В.Н., Васильева Н.Л., Костенко Т.К., Мельникова Е.К. // Ж. аналит. химии. 1992. Т.47, №8. С.1278.
- Архипов С.В. Дис. ... канд. хим.наук. Иркутск, 1987. 164 с.
- Дерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 267 с.

* * * * *