

УДК 543.421:054

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КОНЦЕНТРАТОВ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Н.В. Мещанинова, А.С. Алемасова
Донецкий национальный университет
83055, Донецк, Украина, Университетская, 24
maverick@skif.net*

Поступила в редакцию 16 февраля 2006 г.

В статье обобщены и систематизированы литературные данные по химической модификации концентратов в гибридном электротермическом атомно-абсорбционном методе анализа.

Мещанинова Наталья Витальевна – аспирант Донецкого национального университета.

**Область научных интересов: экстракционно-атомно-абсорбционный анализ.
Автор 7 печатных работ.**

Алемасова Антонина Сергеевна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Донецкого национального университета.

Область научных интересов: аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия, закономерности химической модификации процессов атомизации.

Автор более 140 печатных работ, 2 учебных пособий, монографии.

Несмотря на постоянное совершенствование методических приемов и аппаратуры для электротермического атомно-абсорбционного анализа, определение многих элементов в сложных многокомпонентных матрицах остается проблемным. Применение концепции «стабилизированной по температуре печи с платформой» (СТПП) [1] повысило селективность и надежность электротермического метода, однако даже соблюдение всех условий концепции бывает недостаточно при определении фоновых количеств металлов в таких сложных объектах как геологические породы, промышленные отходы, сточные и шахтные воды и т.п. Для устранения или снижения негативного влияния матрицы пробы в таких объектах, наряду с приемами, предусмотренными концепцией СТПП, применяют методы предварительного разделения и концентрирования [2, 3]. В результате сложная матрица заменяется на другую, более простую и унифицированную.

Известно довольно много методов разделения и концентрирования, хорошо сочетающихся с электротермическим атомно-абсорбционным анализом: экстракция, сорбция, осаждение и соосаждение, ионный обмен, фракционная дистилляция, электрохимические методы и др. [2 - 14]. Причем анализ можно осуществлять по двум ва-

риантам: либо анализировать сами концентраты, либо - растворы после проведения стадий элюирования, рекстракции, сухого или мокрого разложения концентратов. Однако отказ от прямого анализа концентрата, т.е. использование второго варианта, часто приводит к потерям определяемых элементов, загрязнению пробы, увеличению времени и трудоемкости анализа. Поэтому все больше предпочтение отдается гибриднему электротермическому атомно-абсорбционному анализу самого концентрата в виде органического экстракта, суспензии сорбента-концентрата или коллектора после соосаждения на нем аналита, осадка на электроде после электрохимического выделения и т.п.

Однако, как показала практика, матрица концентрата сама создает серьезные аналитические трудности на стадиях пиролиза и атомизации, что в значительной мере ухудшает метрологические характеристики последующего атомно-абсорбционного определения. Химическая модификация концентратов, воздействуя на процессы поступления и переноса атомных паров в атомизаторе, позволяет повысить точность атомно-абсорбционного определения элементов непосредственно в концентратах и устранить негативное влияние матрицы концентрата на аналитический сигнал.

Целью данной работы являлось обобщение имеющиеся данных по химическому модифицированию концентратов при их непосредственном внесении в электротермический атомизатор.

Химическая модификация органических экстрактов

Детальному изучению поведения органических экстрактов в электротермических атомизаторах посвящены обзоры Вольнского А.Б. [5] и Комарека Дж. [6]. Показано, что анализ экстрактов при электротермической атомизации осложнен рядом проблем: вследствие замены водной фазы на органическую, обладающую меньшей вязкостью и поверхностным натяжением, увеличивается погрешность дозирования и ухудшается воспроизводимость распределения пробы в атомизаторе; из-за пропитывания органическим экстрактом графита ухудшается форма аналитического сигнала; вследствие высокой концентрации комплексообразователей и органических растворителей может увеличиваться неселективное поглощение; летучесть некоторых хелатов, галогенсодержащих и других органических растворителей может приводить к потерям аналита на стадии пиролиза.

С частью указанных проблем можно справиться, используя аппаратные приемы: дозирование с помощью автомата подачи пробы, промывание наконечника дозатора органическим растворителем, использование специальных конструкций графитовых печей, платформ, графитовых лодочек или танталовых чашечек, локализующих пробу в центре атомизатора. Кроме того, для устранения матричных помех, отрицательно влияющих на качество анализа экстрактов в электротермических атомизаторах, наряду с аппаратными приемами, используют воздействие на аналитическую систему химических модификаторов.

Сведения о химической модификации органических экстрактов обобщены в табл. 1. Ассортимент применяемых здесь химических модификаторов весьма обширен и охватывает практически все их виды, применяемые в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии: соли металлов (кроме металлов платиновой группы) [15 - 23], органические реагенты [24 - 29], тугоплавкие карбиды [29-39], добавки газов-восстановителей к защитному газу [21], органические и неорганические соединения благородных металлов, традиционно рассматриваемых как отдельный класс модификаторов [30, 35, 40-43], неорганические кислоты [44-46], соли аммония [31, 40, 47], металлокомплексные соединения [48 - 52].

Особенностью модификации экстрактов является зависимость эффективности химического модификатора от порядка его дозирования. Это связано с тем, что химические модификаторы, чаще всего используемые на практике, являются водорастворимыми соединениями, поэтому добавление водного раствора химического модификатора к органическому экстракту может приводить к низкой воспроизводимости результатов анализа из-за неравномерного распределения модификатора в фазе пробы и/или отсутствия между ними контакта [47]. Для устранения этих помех используют раздельное дозирование химического модификатора и экстракта: сначала в печь вносят водный раствор химического модификатора, подсушивают, а затем дозируют экстракт [15, 18, 23]. В некоторых работах используют обратный порядок дозирования [19, 20, 50]. Этот прием дает положительный эффект, по-видимому, лишь в том случае, если достигается удовлетворительный физический контакт между пробой и модификатором, т.е. удастся локализовать пробу и модификатор в одной части печи, например, дозированием на платформу или используя печи со специальными желобками [54].

Таблица 1

Использование химических модификаторов в гибридном электротермическом экстракционно-атомно-абсорбционном методе анализа

Определяемый элемент	Объект анализа	Экстрагент	Химический модификатор	Способ введения химического модификатора	Примечание	Литература
1	2	3	4	5	6	7
Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb	оливковое масло	гексаметилендитиокарбамат гексаметиленаммония-1,4-диоксан	гексаметилендитиокарбамат гексаметиленаммония	входит в состав экстракционной системы	ЗКФ, платформа (при определении Cd, Cu, Fe, Mn, Pb), ГА с ПП с желобками (при определении Al, Cr, Ni); термостабилизация соединений Cd, Cu, Fe, Mn и Pb; $S_r = 0,08 - 0,1$	24
As	медно-никелевые сплавы	диоктиллин динитрат - хлороформ + бутанол	соли Ni	раздельное	$T_n = 1200$ °C; диапазон определяемых концентраций $10^{-4} - 10^{-1}$ %; $S_r = 0,022$	15
As (органические формы)		метанол	WC + Pd(NO ₃) ₂	покрытие печи, раздельное	уменьшение матричных помех	30
As(V)	медь особой чистоты	динитраты диалкилолова - МИБК	Ni(NO ₃) ₂	раздельное	D ₂ , платформа из пиролитического графита, $T_n = 800$ °C; уменьшение матричных эффектов, $PrO = 1 \cdot 10^{-5}$ %, $S_r = 0,10$	16
As(III)		ПДТКА - четыреххлористый углерод + хлороформ	HNO ₃	раздельное	ГА с ПП и графитовой ленточкой из полиакрилонитрила, $T_n = 400 - 600$ °C; улучшение метрологических характеристик	44
As, Pb	морская вода, биологические объекты	ПДТКА - МИБК	(NH ₄) ₂ SO ₄ (для As); Pd(NO ₃) ₂ (для Pb)	раздельное	снижаются матричные помехи	40
As, Sb, Te	кварц	никелевая соль О, О-диэтилдитио-фосфорной кислоты (Ni(ДЭДФ) ₂) - четыреххлористый углерод	Ni(ДЭДФ) ₂	входит в состав экстракционной системы	ГА без ПП; $T_n = 800$ °C (Te); PrO , %: $5 \cdot 10^{-6}$ (As), $1 \cdot 10^{-4}$ (Te), $1,5 \cdot 10^{-6}$ (Sb) при навеске образца 0,5 г	48
Au	геологические образцы	дидцклогексил-18-краун-6 - МИБК	дидцклогексил-18-краун-6	входит в состав экстракционной системы	улучшение условий атомизации, $PrO = 5$ нг/100 мл	25
Au	горные породы	хлоридные комплексы - изоамиловый спирт	железо, содержащееся в пробе	соэкстрагируется вместе с аналитом из пробы	$T_n = 750$ °C ($DT_n = 300$ °C), увеличение чувствительности в 5 - 6 раз, устранение мешающего влияния сопутствующих элементов, $PrO = 0,01$ нг, $S_r = 0,20$	53
Be	природные и сточные воды	ацетилацетон - хлороформ	водноспиртовой раствор аскорбиновой кислоты	совместное внесение в печь	$T_n = 500$ °C, чувствительность определения $5 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл, $S_r = 0,03-0,05$	26
Be, In, Mo, Tl	органические экстракты	различные экстракционные системы	аскорбиновая кислота	раздельное	увеличение аналитического сигнала аналита в 2 - 6 раз для различных экстракционных систем	27
Cd	шахтные воды	ПДТКА - МИБК	комплекс Pd(II) с кислородным оранжевым	раздельное	$T_n = 900$ °C; увеличение чувствительности определения в 12 раз; $PrO = 0,05$ мкг/л	52
Ga, In		различные экстракционные системы	аскорбиновая кислота	пропитка графитовых дисков	испарение с графитового диска; для хлорсодержащих растворителей увеличение чувствительности в 2-3 раза (Ga) и в 10-15 раз (In)	28
Ge	растительные материалы	МИБК + N,N-диметилформамид	(NH ₄) ₂ MoO ₄ + NH ₄ OH	покрытие печи, раздельное	$T_n = 900$ °C; при применении NH ₄ OH увеличение чувствительности в 20 раз; коэффициент вариации 7,6%	31

1	2	3	4	5	6	7
Hg	особо чистые, природные и сточные воды	Д2ЭГДФК – толуол	соли Pd	раздельное	$T_n = 350^\circ\text{C}$ ($\Delta T_n = 50^\circ\text{C}$); увеличение чувствительности определения; $\text{PrO} = 5 \text{ мкг/л}$ (с учетом концентрирования в 500 раз – $0,01 \text{ мкг/л}$), $S_r = 0,10 - 0,30$	41
In	минералы, речные осадки, летучая зола углей	иодидные комплексы – МИБК	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	совместное внесение в печь	$T_n = 1000^\circ\text{C}$; $S_r = 0,031$	42
In	геологические материалы бедные	бромидные комплексы – МИБК 1,1-гексаметилен-3-	Na_2WO_4	пропитка печи	градуировочный график линеен в области $\leq 0,40 \text{ мкг/мл}$; $\text{PrO} = 0,025 \text{ мг/кг}$; $m_{\text{всп}} = 12 \text{ мг}$; $S_r = 0,03 - 0,08$	32
Ir, Pd, Pt, Rh,	технологические продукты	фенилтиомочевина (ГМФТМ) – хлороформ	хлороформный экстракт $\text{Cu}(\text{II})$ с ГМФТМ	раздельное	устранение взаимных влияний; $C_{\text{всп}}$ мкг/мл: 0,02 (Pt), 0,006 (Pd), 0,003 (Rh), 0,03 (Ir); $S_r = 0,18$	49
Mo	органические экстракты	различные экстракционные системы	LaC	покрытие печи	ГА с ПП, термостабилизация анализа до 1600°C , увеличение чувствительности определения	33
Pb	органические растворители		HNO_3	раздельное	предотвращение потерь анализа на стадии пиролиза	45
Sb(III), Sb(V)	природные и загрязненные воды, биологические объекты	Sb(III): N-бензоил-N-фенилгидроксиламин – хлороформ; Sb(V) восстанавливают	соли $\text{Cu}(\text{II})$	раздельное	$T_n = 1000^\circ\text{C}$, $C_{\text{всп}} = 0,04 \text{ нг/мл}$; $S_r = 0,03$	18
Sb(III), Sb(V)	природные и загрязненные воды, биологические объекты	Sb(III): N-п-метоксифенил-2 фуриларил-гидроксамовая кислота – хлороформ; Sb(V) восстанавливают	хлороформный экстракт хелата $\text{Cu}(\text{II})$	раздельное	$T_n = 1000^\circ\text{C}$, $S_r = 0,04$	50
Se	образцы теллура, магнитная фракция руды, отвальный шлам	бромидные комплексы – гексен-1 в толуоле	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	раздельное	D_2 , ГА с ПП; $T_n = 1000 - 1200^\circ\text{C}$ ($\Delta T_n = 800 - 900^\circ\text{C}$), увеличение чувствительности в 5-6 раз; $\text{PrO} = 10 \text{ нг/мл}$, $C_{\text{всп}} = 6 \text{ нг/мл}$, диапазон определяемых концентраций $10^{-6} - 10^{-4}\%$; $S_r = 0,03 - 0,17$	19
Se	биологические материалы	дитизон – четыреххлористый углерод	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	раздельное	увеличение чувствительности определения в 2 раза; термостабилизация соединений анализа ($\Delta T_n = 500^\circ\text{C}$); $\text{PrO} = 0,01 \text{ мкг/г}$; $S_r = 0,02 - 0,08$	20
Se	почвенные вытяжки	1,2-диамино-4-нитробензол – хлороформ	соль Zr	обработка печи	$T_n = 200^\circ\text{C}$, увеличение чувствительности в 1,6 раза; $\text{PrO} = 0,01 \text{ мкг/г}$, влияние присутствующих компонентов незначительно, $S_r = 0,033$	34
Se	вода	Se(IV): ДЭДТК – четыреххлористый углерод; Se(VI) восстанавливают	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; H_2	соэкстракция, добавка к защитному газу на стадии атомизации	молибденовый трубчатый атомизатор, $T_n = 200 - 300^\circ\text{C}$; увеличение чувствительности определения, устранение матричных помех, диапазон $0,0002 - 0,05 \text{ мкг/мл}$	21
Se	вода, биологические материалы	ПДТКА – МИБК	соли Cu^{2+}	соэкстракция	$\Delta T_n = 200^\circ\text{C}$, увеличение чувствительности в 5,5 раза $C_{\text{всп}} = 0,3 \text{ нг/мл}$, $S_r = 0,02$	22
Se	биологические объекты	Se(IV): 2,3-диаминонафталин – циклогексан; Se(VI) восстанавливают	сульфонат серебра в минеральном масле	раздельное	ГА с ПП; $T_n = 900^\circ\text{C}$; $S_r = 0,09$	51

1	2	3	4	5	6	7
Sn	горные породы, осадки	триоктилфосфин-оксид – МИБК	$Mg(NO_3)_2 + (NH_4)_2HPO_4$	совместное внесение в печь	$T_n = 800^\circ C$, стадия охлаждения до $22^\circ C$ перед атомизацией; улучшение точности на 5-10%	47
Sn	геологические материалы	триоктилфосфин-оксид – МИБК	Na_2WO_4	пропитка печи	увеличение чувствительности определения, $S_r = 0,020-0,11$; $m_{зпр} = 7$ нг	39
Sn	горные породы	различные экстракционные системы	аскорбиновая кислота соли W	раздельное пропитка печи	устранение матричного влияния, $T_n = 800^\circ C$, $S_r \leq 0,10$	29
Sn	оловоорганические соединения		TaC WC $Pd(NO_3)_2$	покрытие печи пропитка печи водным раствором модификатора раздельное	$T_n = 1200^\circ C$; уменьшение различий в чувствительности определения различных органических форм Sn; улучшение формы аналитического сигнала $T_n = 1400^\circ C$	35
Sn (органические и неорганические формы)	морская вода	8-оксихинолин – хлороформ, толуол	TaC	покрытие печи	$D_2, T_n = 900^\circ C$	36
Sn (органические формы)	питьевая вода, синтетическая морская вода	этанольный раствор ПДТКА – трибутилфосфат	$PdCl_2(CH_3CN)_2$	раздельное	$T_n = 700-1000^\circ C$, увеличение чувствительности определения; $PrO = 0,002$ нг	43
Sn (органические формы)	природные воды	толуол	Na_2WO_4	пропитка печи	увеличение чувствительности в 3 раза, $PrO = 4$ нг/мл, $S_r = 0,015$	37
Te	сульфидные руды, отвальный шлак, медь высокой чистоты	бромидные комплексы – гексен-1 + толуол	$Ni(NO_3)_2$	раздельное	ЗКФ, ГА с ПП; $T_n = 750^\circ C$ ($\Delta T_n = 500^\circ C$), увеличение чувствительности в 6 раз; НГОК = 5 нг/мл, $PrO = 3$ нг/мл, $S_r = 0,03-0,15$	23
Tl	осадочные породы	хлоридные комплексы – бриллиантовый зеленый + толуол	H_2SO_4	раздельное	термостабилизация соединений аналита ($T_n = 450^\circ C$); на стадии атомизации режим «газ-минимум»; $PrO = 0,07$ нг, $C_{зпр} = 0,1$ нг, $S_r = 0,14$	46
V	моча	ПДТКА – диизо-пропилкетон + ксилол	соли Ta + пиролокрытие	покрытие печи	определение V на уровне выше 3,5 нг	38

Условные обозначения: ЗКФ – корректор фона по эффекту Зеемана; D_2 – дейтериевый корректор фона; ГА – графитовый атомизатор; ПП – пиролокрытие печи; T_n – температура стадии пиролиза; ΔT_n – увеличение температуры стадии пиролиза; НГОК – нижняя граница определяемых концентраций; PrO – предел обнаружения; $C_{зпр}$ – характеристическая концентрация; $m_{зпр}$ – характеристическая масса; ПДТКА – пирролидиндитиокарбамат аммония; МИБК – метил-изо-бутилкетон; Д2ЭГДФК – ди-2-этилгексилдитиофосфорная кислота; ДЭДТК – диэтилдитиокарбамат натрия.

В некоторых работах [21, 22] модифицирующий агент вводят в водную фазу до экстракции и экстрагируют вместе с определяемым элементом. Если условия экстракции определяемого элемента и элемента-модификатора не совпадают, то в оптимальных условиях экстракции получают органический экстракт только химического модификатора [49, 50], а затем вносят его в атомизатор вместе с анализируемым экстрактом, полученным при других условиях экстракции.

Химический модификатор при анализе экстрактов можно предварительно нанести непосред-

ственно на стенку печи или платформы. Например, для устранения депрессирующего влияния галогенсодержащих растворителей при определении In и Ga в работе [28] использовано испарение проб с графитовых дисков (платформ), предварительно пропитанных раствором аскорбиновой кислоты. Увеличение аналитического сигнала определяемых элементов авторы объяснили образованием в результате пиролиза углерода, который способствует более эффективной атомизации и устранению матричных помех.

Несомненно, что перспективным приемом мо-

диффузии при анализе экстрактов является покрытие атомизатора или платформы тугоплавкими карбидами [29 – 39]. Вольтинский А.Б. опубликовал несколько детальных обзоров [56 – 58], посвященных изучению механизма действия перманентных модификаторов [56, 57], а также их практическому применению при анализе водных растворов и органических экстрактов [56, 58]. Отмечено, что применение графитовых печей, покрытых тугоплавкими карбидами WC, LaC, ZrC и TaC, эффективно устраняет матричные влияния на всех стадиях анализа: сушки, пиролиза и атомизации. Кроме того, снижается степень проникновения экстрактов в графит, улучшая форму аналитического сигнала, удлиняется срок службы графитовой трубки, снижается концентрация свободного кислорода в газовой фазе атомизатора, что способствует более полной диссоциации оксидов определяемых элементов. Активные центры карбидного покрытия способствуют распаду летучих хелатов металлов [56].

Химическая модификация твердых проб концентратов

Сорбенты-концентраты

Существенным недостатком при экстракционном концентрировании является токсичность используемых при этом органических растворителей. Альтернативным методом разделения и группового концентрирования микропримесей является сорбция. Сорбционное концентрирование предоставляет возможность длительного хранения сорбента-концентрата, что позволяет отсрочить время анализа, а также использовать для градуировки заранее приготовленные образцы сравнения. Для сорбционного концентрирования микроэлементов применяют различные виды синтетических и природных органических и неорганических сорбентов [2, 3, 8 – 10]. Время достижения равновесия для современных синтетических сорбентов составляет от нескольких до десятков минут и существенно не увеличивает общее время анализа.

Чаще всего сорбционное концентрирование заканчивают десорбцией определяемого элемента (что удобно при разработке автоматизированных методов анализа [11]), разложением сорбента-концентрата мокрым или сухим способом. Но элюирование часто приводит к значительному увеличению объема раствора (разбавление) либо не осуществляется полностью (например, десорбция платиновых металлов с углеродсодержащих сорбентов). Озоление сорбента-концентрата может приводить к потерям определяемого элемен-

та, загрязнению пробы, а также к увеличению длительности и трудоемкости анализа.

Процедуру введения сорбента-концентрата в электротермический атомизатор в виде суспензий в воде или в органическом растворителе сейчас считают рутинной операцией (табл.2). Непосредственный анализ в электротермическом атомизаторе суспензий сорбентов-концентратов позволяет избежать проблем, связанных с десорбцией или вскрытием сорбентов, а также уменьшить матричные влияния в электротермическом атомизаторе. Сорбция позволяет заменить многокомпонентную матрицу пробы на простую и, кроме того, часто обладающую модифицирующим действием [59-65].

Обзор [59] посвящен детальному изучению поведения ряда элементов (Cu, Ni, Pb, Co, Cd, Sb, As, Au, Pt, Pd, Ir и Rh) в графитовых печах при анализе водных суспензий сорбентов-концентратов на основе хелатообразующих сорбентов ПОЛИОРГС. Показано, что органическая матрица полимера при этом выступает в роли химического модификатора. В результате термической деструкции полимера на поверхности печи образуется активный углерод, который для Cu, Ni, Co, Au и Pt играет роль своеобразной платформы, позволяющей увеличить максимально допустимую температуру стадии пиролиза на 150 – 200°C. При определении платиновых металлов образующийся углерод препятствует диффузии металлов в тело графита. Продукты разложения сорбента подавляют процесс сублимации Cd, тем самым позволяют повысить температуру стадии пиролиза на 600°C. Образующийся углерод уменьшает количество свободного кислорода в газовой фазе и меняет механизм атомизации As и Sb.

Угольная матрица при сорбции комплексов металлов на активированном угле [60] либо при добавлении графитового порошка к сорбенту-концентрату [66, 67], по-видимому, оказывает такое же действие, как и добавка к пробе аскорбиновой кислоты [68].

Кроме органических сорбентов модифицирующими свойствами могут обладать сорбенты неорганической природы. Авторы [69-71] в качестве сорбента, выполняющего двойную функцию, предложили Co_2O_3 . Комплексы металлов (Pb, Bi, Te, As и Se) сорбировали на оксиде кобальта, который затем в виде водной суспензии вносили в вольфрамовый атомизатор. Сорбент улучшал форму аналитического сигнала и увеличивал чувствительность определения Se, термостабилизировал соединения Te.

Таблица 2

Использование химических модификаторов в электротермическом гибридном сорбционно-атомно-абсорбционном методе анализе

Определяемый элемент	Объект анализа	Способ концентрирования	Химический модификатор	Примечание	Литература
1	2	3	4	5	6
Ag, Au	природные воды	сорбция на хелатообразующем сорбенте ТИОПОЛАН-2	матрица сорбента ТИОПОЛАН-2	ввод суспензии в ДМФА, D ₂ ; увеличение чувствительности определения; T _н = 650°C, ПрО, мкг/л: 0,006 (Ag), 0,01 (Au); S _г = 0,09-0,14	60
Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Rh	природные и технологические объекты	сорбция на хелатообразующих сорбентах ПОЛИОРГС IV, ПОЛИОРГС - XIN	матрица сорбента ПОЛИОРГС	ввод суспензии в воде (ПОЛИОРГС IV), ДМФА, ДМСО (ПОЛИОРГС - XIN); двухстадийный пиролиз, T _{н(1)} =600°C, T _{н(2)} = 1000°C; увеличение чувствительности определения, унификация основы, термостабилизация соединений аналита; S _г = 0,02-0,04 (для водных суспензий), S _л = 0,04-0,06 (для суспензий в органических растворителях)	62
As	вода	сорбция гидрида мышьяка на палладийсодержащих сорбентах (C _{акт} , SiO ₂ , Al ₂ O ₃)	1) для C _{акт} –палладий, содержащийся на сорбент 2) для SiO ₂ – добавка HF	для C _{акт} : содержание Pd в сорбенте 2%; ГА с ПП, T _н = 1100°C; регистрация высоты аналитического сигнала; m _{хад} = 11 нг, ПрО = 12 нг/л (при объеме пробы 100 мл)	74
As(III), As(V)	морская вода	для As(III) – соосаждение с комплексом Ni(II) – ПДТК; As(V) – восстанавливают	коллектор – комплекс Ni(II) – ПДТК	фактор концентрирования 40, ввод твердой пробы коллектора; ПрО = 0,02 нг/мл	79
As, Au, Cd, Co, Cu, Ir, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb	природные воды, технологические объекты	сорбция на хелатообразующих сорбентах ряда ПОЛИОРГС	матрица сорбента ПОЛИОРГС	ввод суспензий сорбента в воде, HCl или ДМФА; УЗ-диспергирование; термостабилизация аналита, устранение влияния сопутствующих элементов	59
As, Sb	природные воды	сорбция на хелатообразующем сорбенте ПОЛИОРГС IX	матрица сорбента ПОЛИОРГС IX	ввод суспензии в 5%-ном растворе HCl; D _г , ГА из пористого графита; T _н , °C : 1000 (Sb), 1300 (As); изменение механизма атомизации; ПрО, % : 5·10 ⁻⁶ (Sb), 1,2·10 ⁻⁷ (As)	63
As, Sn	речная и морская вода	соосаждение с комплексом Ni(II) – ПДТК	коллектор - комплекс Ni(II) – ПДТК	фактор концентрирования 40, ввод твердой пробы коллектора, ПрО, нг/мл: 0,02 (As), 0,04 (Sn) для 500 мл пробы	80
Be	дождевая и морская вода	сорбция ацетилацетоната Be(II) на C _{акт}	C _{акт}	T _н = 900°C, увеличение аналитического сигнала Be	60
Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Pb	вода	соосаждение с гидроксидом Zr(IV)	Zr	ввод твердой фазы коллектора; ПрО 0,23 +2,3 нг/л	60
Be, Sb, Sn	медь	соосаждение с MnO ₂	Mn(коллектор Cu(матрица))	стандарты, содержащие медь и марганец	60
Cd	объекты окружающей среды	сорбция на культуре водоросли Stichoccus Bacillaris	добавка 1% O ₂ на стадии пиролиза, Mg(NO ₃) ₂	фактор концентрирования 100; ввод водной суспензии; стабильная суспензия, T _н = 800 °C	75
Cd, Co, Cu, Ni, Pb	морская вода	сорбция на хелатообразующем сорбенте ПОЛИОРГС VII M	матрица сорбента ПОЛИОРГС VII M	ЗКФ, ГА с ПП, ввод водной суспензии; термостабилизация соединений Cd, Co, Cu, Ni на 150 - 200°C; ПрО, мкг/л: (Cu, Ni) – 0,4; Co – 0,05; Pb – 0,2; Cd 0,01	64
Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Se	минеральные воды	сорбция на хелатообразующей смоле	матрица смолы соли Pd(II) (для Se)	ввод суспензии; T _н , °C : 650 (Cd), 800 (Co), 800 (Cu), 800 (Ni), 700 (Pb), 900 (Se)	60
Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb	речная вода	соосаждение с гидроксидом In(III)	тиомочевина + HBr	облегчение отгонки матрицы коллектора в виде InBr ₃	60

1	2	3	4	5	6
Cd, Pb	природные воды	сорбция на хелатообразующем полимерном тиоэфире	графитовый порошок	графитовый тигельный атомизатор, ввод твердой пробы в смеси с графитовым порошком, низкий контрольный опыт; ПрО, мкг/л: 0,005(Cd), 0,02(Pb)	66
Co	морская вода	соосаждение с 8-оксихинолином Ni (II) и с 1-нитрозо-2-нафтолатом Ni (II)	коллектор - комплекс Ni (II) с 8-оксихинолином и 1-нитрозо-2-нафтолом	фактор концентрирования 33, ввод твердой пробы коллектора; ПрО = 1нг/л для 1000 мл пробы	77
Cr	речная и морская вода	соосаждение с 8-оксихинолином Pd(II) и дубильной кислотой	коллектор - комплекс Pd(II) с 8-оксихинолином и дубильной кислотой	ввод твердой пробы коллектора; ПрО = 20 нг/л для 300 мл пробы	78
Cu	мука, листья растений	соосаждение с 8-оксихинолином Mg(II) или комплексом Ni (II) с диметилглиоксимом и пиридилазо-нафтолом	коллектор - 8-оксихинолилат Mg(II) или диметилглиоксимат Ni (II) и пиридилазо-нафтолат Ni (II)	ввод твердой пробы коллектора	60
In	вода	сорбция ацетилацетоната In(III) на C_{act}	соли Pd(II)	ввод суспензии в водно-глицериновом растворе; $T_n = 800^\circ C$, ПрО = 25 нг/л	60
Ir, Pd, Pt, Rh	молибденовые, хромовые руды	сорбция на хелатообразующем сорбенте ПВБ-МП-20Т	матрица сорбента ПВБ-МП-20Т	ввод водной суспензии; увеличение чувствительности определения в 1,5-2 раза; $S_r \leq 0,10$	65
Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru	технологические продукты	сорбция на полимерном тиоэфире	графитовый порошок	ввод твердой пробы сорбента в смеси с графитовым порошком; облегчающим ввод пробы; снижение неселективного поглощения; $S_r \leq 0,18$	67
P (общий растворенный)	природные воды	сорбция на анионообменной смоле Amberlite CG-400 в молибдатной форме	покрытие печи солью Zr	ввод суспензии в уксусной кислоте; градуировочный график линеен до 100 нг; ПрО = 2,5 нг/мл	81
Se	экологические пробы	сорбция на биологических сорбентах в виде бактериальных клеток <i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas putida</i>	соли Pd(II)	ввод суспензии, фактор концентрирования 6,25; ПрО = 7 нг/мл	73
Se	осадки, морская и озерная вода	сорбция комплекса Se(IV) с висмутиолом II на C_{act}	соли Pd(II)	ввод суспензии	60
Se	геохимические и растительные объекты	сорбция на хелатообразующем сорбенте ПОЛИОРГС XXII	ПОЛИОРГС XXII + Pd(NO ₃) ₂	ЗКФ; ввод водной суспензии; $T_n = 900^\circ C$; ПрО $2 \cdot 10^{-7}\%$; $S_r = 0,02+0,04$	72
Se (IV, VI)	пищевые и биологические образцы	сорбция бензольного экстракта на Co ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	вольфрамовая печь, ввод водной суспензии; $\Delta T_n = 500^\circ C$; увеличение чувствительности в 2 раза, улучшение формы пика; $S_r = 0,034$; ПрО = 16 нг/л	69
Sn	геохимические объекты и объекты окружающей среды	сорбция бензольного экстракта иодидных комплексов Sn на Co ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	вольфрамовая печь, ввод водной суспензии; устранение влияния иодидов; $T_n = 1400^\circ C$, $S_r = 0,018$; ПрО = 16 нг/л	70
Te(IV, VI)		сорбция комплекса Te с висмутиолом II на Co ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	вольфрамовая печь; ввод водной суспензии; $T_n = 1400^\circ C$; ПрО = 12нг/л; $S_r = 0,03$	71
Te	сплавы на основе никеля	соосаждение	Ni(матрица)	термостабилизация аналита, $T_n = 1000^\circ C$	60

1	2	3	4	5	6
T	речные и морские донные осадки	сорбция ксантогенатного комплекса Tl на $C_{акт}$	соли Pd(II), аскорбиновая кислота	ввод суспензии; методика рекомендована для определения Tl в пробах с высоким содержанием Fe, Al, Ca, Ti и др.	75

Условные обозначения: ЗКФ – корректор фона по эффекту Зеемана; D_2 – дейтериевый корректор фона; ГА – графитовый атомизатор; ПП – пиропокрытие печи; T_p – температура стадии пиролиза; ΔT_p – увеличение температуры стадии пиролиза; ПрО – предел обнаружения; $C_{зав}$ – характеристическая концентрация; $m_{зав}$ – характеристическая масса; $C_{акт}$ – активированный уголь; ДМФА – диметилформамид; ДМСО – диметилсульфоксид; ПДТКА – пирролидиндитиокарбамат аммония.

Часто органическая матрица сорбента способствует более эффективному действию добавленного химического модификатора, в частности, соединений Pd(II) [60, 72-75]. Активной формой палладия при химической модификации является восстановленный металл. Присутствие органического сорбента или активированного угля способствует восстановлению Pd на ранних стадиях пиролиза, тем самым обеспечивая более раннее образование интерметаллидов или конденсированных растворов с аналитом, предотвращая его потери на стадии предварительной термической обработки.

Коллекторы

Наряду с химической модификацией твердых проб сорбентов-концентратов, модификаторы успешно используются и при внесении в графитовую печь твердых проб коллекторов при использовании для предварительного концентрирования определяемых элементов метода соосаждения. Для снижения потерь определяемых элементов в электротермический атомизатор вносят либо сам коллектор с соосажденными на нем элементами, либо его суспензию. Причем, применяемые для соосаждения коллекторы (оксиды и гидроксиды металлов, комплексные соединения) могут выступать в роли химических модификаторов, в том числе и перманентных. По-видимому, образование на поверхности печи карбида циркония обеспечило высокую чувствительность электротермического атомно-абсорбционного определения Co, Cr, Cu, Fe, Ni и Pb в воде после их соосаждения на $Zr(OH)_4$ [60].

Цанг и др. в качестве коллекторов предложили комплексные соединения - оксихинолилат магния, диметилглиоксимат и пиридилазонафтолат никеля [60], оксихинолилат и 1-нитрозо-2-нафтолат никеля [77], оксихинолилат палладия в присутствии дубильной кислоты [78], пирролидиндитиокарбамат никеля [79, 80]. Авторы не изучали модифицирующего действия коллектора, однако металлокомплексные соединения такого рода известны своими хорошими модифицирующими способностями [82].

Иногда термостабилизацию аналита может

обеспечивать сам матричный компонент, выступая в роли коллектора. Так, например, при определении Tl в сплавах на основе никеля после предварительного концентрирования методом соосаждения, матрица (Ni) выступала в качестве химического модификатора, обеспечивая термостабилизацию соединений Tl до 1000°C [60]. При определении микропримесей Bi, Sn и Sb в меди, элементы соосаждали с диоксидом марганца, а химическим модификатором служила смесь Mn (коллектор) и Cu (матрица) [60].

Таким образом, из представленных в табл. 1 и 2 данных видно, что химические модификаторы при анализе концентратов изменяют химический состав аналита, матрицы концентрата, поверхности атомизатора и его атмосферы, т.е. воздействуют на все компоненты системы. Применение химических модификаторов приводит не только к термостабилизации аналита на стадии пиролиза, подавлению негативных матричных влияний, увеличению чувствительности, воспроизводимости и точности анализа, но и часто к унификации и упрощению процедуры калибрования и стандартизации, проверки правильности по единому стандартному образцу.

При внесении в печь сорбентов-концентратов именно они чаще всего выступают в роли химических модификаторов, из чего следует необходимость теоретического обоснования оптимального выбора сорбентов не только с точки зрения полноты извлечения аналита, но и с точки зрения последующего термохимического поведения в атомизационных процессах. При анализе экстрактов модификатор чаще всего вносят в атомизатор отдельно и только в отдельных случаях соэкстрагируют вместе с аналитом. Раздельное дозирование модификатора и экстракта удлиняет анализ. Более рациональным представляется совместная с аналитом соэкстракция модификатора в органическую фазу, при этом модификатором может выступать элемент, составляющий основной компонент анализируемого образца (например, железо в горных породах [53]).

Не вызывает сомнения факт улучшения всех метрологических характеристик методики при

внесении органических экстрактов в графитовую трубку, покрытую перманентным модификатором.

Хорошо зарекомендовавшие себя при анализе водных растворов металлокомплексные химические модификаторы, явно недостаточно используются для химической модификации органических экстрактов, хотя есть ряд работ по применению комплексных соединений металлов одновременно в качестве коллекторов и химических модификаторов. Очевидно, что легко растворимые в органических экстрактах комплексные соединения известных металлов-модификаторов Pd, Ni, Cu и др. с органическими лигандами перспективны при модификации экстрактов. Так, например, показано, что комплекс Pd(II) с ксиленоловым оранжевым имеет большую термостабилизирующую способность при определении Cd в экстракте на основе пирролидиндитиокарбамата аммония в метилизобутилкетоне по сравнению с ранее применяемыми неорганическими соединениями Pd(II) [52].

Поскольку одним из современных направлений развития аналитической экстракции является замена токсичных экстракционных систем на экобезопасные – двухфазные водные системы с использованием высоких концентраций высаливателей, успешное сочетание таких систем с последующим электротермическим атомно-аб-

сорбционным определением невозможно без химических модификаторов. Принципов выбора модификаторов для таких сложных систем пока не выработано.

В целом, сведения о химической модификации концентратов плохо систематизированы и обобщены, рассеяны в многочисленных публикациях и носят в основном описательный характер, часто без объяснения механизма действия химических модификаторов. Это обуславливает необходимость разработки теоретических подходов выбора химического модификатора в гибридном электротермическом атомно-абсорбционном методе анализа на основе накопленного опытного материала. Нет ясности, как влияют существующие модификаторы на воспроизводимость результатов анализа. По данным разных авторов относительное стандартное отклонение при анализе концентратов составляет от 0,02 до 0,3.

Таким образом, химические модификаторы позволяют снизить предел обнаружения и улучшить сходимость и воспроизводимость результатов при электротермическом атомно-абсорбционном анализе органических экстрактов, суспензий сорбентов и коллекторов. Однако до настоящего времени отсутствует теоретическое обоснование выбора оптимального модификатора и способа его рационального сочетания с анализируемым концентратом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Slavin W. The stabilized temperature platform furnace / W.Slavin, D.C.Manning, G.R.Carrick // *Atom. Spectrosc.* 1981. V.2, № 5. P. 137-145
2. Кузьмин Н.М. Концентрирование следов элементов / Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. М.: Наука, 1988. 268 с.
3. Золотов Ю.А. Концентрирование микроэлементов / Ю.А.Золотов, Н.М.Кузьмин. М.: Химия, 1982. 288 с.
4. Пилипенко А.Т. Экстракционно-атомно-абсорбционный анализ природных объектов / А.Т.Пилипенко, А.И.Самчук // *Журн. аналит. химии.* 1987. Т.42, № 7. С.1170-1189.
5. Volynsky A.B. Solvent extraction-electrothermal atomic-absorption analysis / A.B.Volynsky, B.Ya.Spivacov, Yu.A.Zolotov // *Talanta.* 1984. V.31, № 6. P.449-458.
6. Komarek J. Organic complexing agents in atomic-absorption spectrometry – a review / J.Komarek, L.Sommer // *Talanta.* 1982. V.29, № 2. P.159-166.
7. MacCarthy P. Water analysis / P.MacCarthy, R.W.Klusman, S.W.Cowling et al. // *Anal. Chem.* 1995. V.67, № 12. P.525R-582R.
8. Мясоедова Г.В. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их определении в природных водах / Г.В.Мясоедова, Н.И.Щербинина, С.Б.Савин // *Журн. аналит. химии.* 1983. Т.38, № 8. С. 1503-1514.
9. Мясоедова Г.В. Применение комплексообразующих сорбентов ПОЛИОРГС в неорганическом анализе // *Журн. аналит. химии.* 1990. Т.45, № 10. С.1878-1887.
10. Щербинина Н.И. Волокнистые комплексообразующие сорбенты в неорганическом анализе / Н.И.Щербинина, Г.В.Мясоедова, С.Б.Савин // *Журн. аналит. химии.* 1988. Т.43, № 12. С.2117-2131.
11. Цизин Г.И. Проточные сорбционно-спектроскопические методы анализа / Г.И.Цизин, Ю.А.Золотов // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57, № 7. С. 678-698.
12. Блинова Э.С. Атомно-абсорбционный анализ твердых проб / Э.С.Блинова, И.Д.Гузев, В.Г.Мискарянц // *Зав. лаб.* 1988. Т. 54, № 8. С. 27-39.
13. Юделевич И.Г. Атомно-абсорбционные методы определения платиновых металлов / И.Г.Юделевич, Е.А.Старцева, Г.А.Гордеев // *Зав. лаб.* 1982. Т.48, №8. С.23-32.
14. Красильщик В.З. Электродимические методы концентрирования в эмиссионном спектральном и атомно-абсорбционном анализе / В.З.Красильщик,

- Н.М.Кузьмин, Е.Я. Нейман // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34, № 10. С. 2045-2056.
15. Russeva E. Electrothermal atomic-absorption determination of traces of arsenic and phosphorus in copper-nickel alloys / E. Russeva, I. Havezov, B.Ya. Spivakov et al. // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 1983. V. 315, № 6. P.499-501.
16. Шкинеев В.М. Экстракция мышьяка (V) динитратами диалкилолова. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение мышьяка с использованием пламени и графитовой печи / В.М. Шкинеев, И. Хавезов, Б.Я. Спиваков и др. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, № 5. С. 896-903.
17. Zheng Minqi. Электротермическое атомно-абсорбционное спектрометрическое определение следов галлия в минералах и рудах // Фэньси хуасюэ, Fenxi huaxue, *Anal. Chem.* 1987. V. 15, № 11. P. 1032-1035.
18. Sun Han-Wen. Selective separation and differential determination of antimony(III) and antimony(V) by solvent extraction with N-benzoyl-n-phenylhydroxylamine and graphite-furnace atomic-absorption spectrometry using a matrix-modification technique / Sun Han-Wen, Shan Xiao-Quan, Ni Zhi-Ming // *Talanta.* 1982. V. 29, № 7. P. 589-593.
19. Демидова М.Г. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение селена в форме селеноорганического соединения с гексеном-1 в графитовой печи / М.Г. Демидова, В.Г. Торгов, А.Д. Косолапов // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 7. С. 1241-1245.
20. Ishizaki M. Simple method for determination of selenium in biological materials by flameless atomic-absorption spectrometry using a carbon-tube atomizer // *Talanta.* 1978. V. 25. P. 167-169.
21. Ohta Kivohisa. Determination of selenium in water by electrothermal atomic absorption spectrometry / Ohta Kivohisa, Suzuki Masami // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 1980. V. 302, № 3. P. 177-180.
22. Kamada T. Use of transition elements to enhance sensitivity for selenium determination by graphite-furnace atomic-absorption spectrophotometry combined with solvent extraction with the APDC – MIBK system / T. Kamada, Y. Yamamoto // *Talanta.* 1980. V. 27. P. 473-476.
23. Демидова М.Г. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение теллура в форме теллуруорганического соединения с гексеном-1 в электротермическом атомизаторе / М.Г. Демидова, А.А. Цикоза, Н.И. Петрова и др. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 6. С. 605-610.
24. Karadjova I. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil / I. Karadjova, G. Zachariadis, G. Boskou et al // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 201-204.
25. Vasilikiotis G.S. Analytical applications of crown ethers. IV. Extraction and determination of gold / G.S. Vasilikiotis, I.N. Papadoyannis, Th. A. Kouimtzis // *Microchem. J.* 1984. V. 29, № 3. P. 356-360.
- 26 А.с. 1122962, СССР. Способ атомно-абсорбционного определения бериллия / Пилипенко А.Т., Самчук А.И., Бондарь Т.К. // Заявлено 09.11.1982. Опубликовано 07.11.1984. Бюл. № 41.
27. Самчук А.И. Поведение экстрактов хелатов Ti, In, Be, Mo в графитовой печи при атомно-абсорбционном анализе // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51, № 3. С. 287-291.
28. Суховеева Л.Н. Атомно-абсорбционное определение галлия и индия с помощью графитовой печи путем испарения с подложки / Л.Н. Суховеева, Г.Г. Бутрименко, Б.Я. Спиваков // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35, № 4. С. 649-655.
29. Volynsky A.B. Minimizing the effect of organic matrices in the analysis of tin-containing extracts by electrothermal atomic absorption spectrometry. Determination of tin in rocks / A.B. Volynsky, E.M. Sedykh, B.Ya. Spivakov et al. // *Anal. chim. acta.* 1985. V. 177. P. 129-138.
30. Slaveykova V. Behavior of various arsenic species in electrothermal atomic-absorption spectrometry / V. Slaveykova, F. Rastegar, M. Leroy // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1996. V. 11, № 10. P. 997-1002.
31. Bao C. Determination of trace germanium in plants by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry with methyl iso-butyl ketone (isopropylacetone) and N,N-dimethylformamide / C. Bao, X. Cheng, C. Liu et al. // *Fenxi Huaxue.* 1992. V. 20, № 4. P. 429-432.
32. Zhou Liyi. Determination of indium in geological materials by electrothermal-atomization atomic absorption spectrometry with a tungsten-impregnated graphite furnace / Zhou Liyi, T.T. Chao, A.L. Meier // *Anal. chim. acta.* 1984. V. 161. P. 369-373.
33. Волинский А.Б. Атомно-абсорбционное определение молибдена в графитовой печи. Анализ экстрактов / А.Б. Волинский, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 10. С. 1835-1841.
34. Shan Xiao-Quan. Determination of selenium in soil digests by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction with 1,2-diamino-4-nitrobenzene / Shan Xiao-Quan, Jin Long-Zhu, Ni Zhi-Ming // *Atom. Spectrosc.* 1982. V. 3, № 2. P. 41-44.
35. Кабешова Е.Т. Определение олова в оловоорганических соединениях методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / Е.Т. Кабешова, А.Б. Волинский, А.Н. Кашин // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 11. С. 2023-2027.
36. Burns D. T. The extraction, determination and Speciation of tributyltin in seawater / D.T.Burns, M.Harriot, F.Glock-

- ling // Fresenius' Z. Anal. Chem. 1987. V. 327, № 7. P.701-703.
37. Apte S.C. Determination of organotins in natural waters by toluene extraction and graphite furnace AAS / S.C. Apte, M.J. Gardner // Talanta. 1988. V. 35, № 7. P.539-544.
38. Chen Zhenyang. Экстракция и непламенное атомно-абсорбционное определение ванадия в моче на уровнях менее миллиардной доли / Chen Zhenyang, J. Angerer // Фэньси хуасюэ, Fenxi huaxue, Anal. Chem. 1984. V. 12, № 4. P. 274-277.
39. Liyi Zhou. Determination of total tin in geological materials by electrothermal atomic-absorption spectrophotometry using a tungsten-impregnated graphite furnace / Liyi Zhou, T.T. Chao, A.L. Meier // Talanta. 1984. V. 31, №1. P. 73-76.
40. Jin Long-Zhu. Определение свинца, кадмия, кобальта, меди, мышьяка и молибдена в морской воде и биологических материалах методом атомно-абсорбционной спектроскопии после сохранения проб и предварительного концентрирования примесей с пирролидиндитиокарбаматом аммония / Jin Long-Zhu, Wu Di-Chon, Ni Zhe-Ming // Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sin. 1987. V. 45, № 8. P. 808-812.
41. Шабанова Л.Н. Определение ртути и других токсичных элементов в особо чистых и природных водах / Л.Н. Шабанова, Э.Н. Гильберт, Г.Л. Бухбиндер и др. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 6. С. 1178-1185.
42. Xiao-Quan Shan. Determination of indium in minerals, river sediments and coal fly ash by electrothermal atomic absorption spectrometry with palladium as a modifier / Xiao-Quan Shan, Zhe-Ming Ni, Zhi-Neng Yuan // Anal. chim. acta. 1985. V. 171. P. 269-277.
43. Li K. Effect of oxygen atoms in the solvent and ligand in graphite-furnace atomic-absorption spectrometry of organotin and inorganic tin with the use of an organopalladium matrix modifier / K. Li, H. Gong, B.L. Ochiai et al. // Anal. Sci. 1993. V. 9, № 5. P. 707-709.
44. Iwamoto E. Arsenic determination with graphite-cloth ribbon in graphite-furnace atomic-absorption spectrometry / E. Iwamoto, C. H. Chung, M. Yamamoto et al. // Talanta. 1986. V.33, № 7. P. 572-582.
45. Fišera M. Determination of Pb in organic solvents of high purity by ETA AAS / M. Fišera, Z. Hladký, Ju. Rnšová // 6th Int. Conf. Adv. and Appl. Anal. Chem. Pract. Trace Anal., Račová Dolina, 3-6 June, 1986. S. I., s. a. P. 32.
46. Воскресенская Н.Т. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение таллия в осадочных породах / Н.Т. Воскресенская, Н.Ф. Пчелинцева, Т.И. Цехоня // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, № 4. С. 667-671.
47. Elsheimer H.N. Optimization of an extraction procedure for the accurate determination of total tin in eighteen Geological Survey of Japan (GSJ) rock reference materials // Anal. Sci. 1993. V. 9, № 5. P. 681-685.
48. Вольтский А.Б. Определение теллура, мышьяка и сурьмы во флюидных включениях в кварце методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительным экстракционным концентрированием / А.Б. Вольтский, Н.Н. Баранова, Т.Г. Дарьина // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 2. С. 378-385.
49. Старцева Е.А. Беспламенное атомно-абсорбционное определение платиновых металлов в бедных технологических продуктах / Е.А. Старцева, Н.М. Попова, В.П. Харапай и др. // Изв. Сиб. Отд. АН СССР. Сер. хим. н. 1980. №1 2/5. С. 94-100.
50. Abbani S.A. Sub-microdetermination of antimony (III) and antimony (V) in natural and polluted waters and total antimony in biological materials by flameless AAS following extractive separation with N-p-methoxyphenil-2-furilacrylohydroxamic acid // Anal. Lett. 1989. V.22, №1. P.237-255.
51. Norheim Gunnar. Matrix modification of Sediainonaphthalene with organometallic reagents for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of selenium in biological matrices / G.Norheim, S.Khalid, Y.Thomasen // Atom. Spectrosc. 1983. V.4, №3. P.99-100.
52. Щепина Н.Д. Эффективность палладийкомплексных модификаторов при электротермической модификации атомизационных процессов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / Н.Д.Щепина, А.С.Алемасова // Вопросы химии и хим. технологии. 2004. № 6. С.19-24.
53. Пчелинцева Н.Ф. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение золота в горных породах // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39, № 3. С. 462-466.
54. Kuga Kazuo Определение ванадия методом атомно-абсорбционной спектроскопии с экстракцией растворителем и применением усовершенствованной графитовой трубки // Бунсэки кагаку. 1980. V. 29, № 11. P. 90-94.
55. Tserovsky E. Chemical modification of volatile elements in organic solvents and extracts by dithiocarbamate and complexes of noble metals in electrothermal atomic absorption spectroscopy / E.Tserovsky, S.Arpajian, I.Karadjova // Spectrochim. Acta. Part B. 1992. V.47. P.959-970.
56. Вольтский А.Б. Использование графитовых атомизаторов с карбидными покрытиями в атомно-абсорбционной спектроскопии // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 9. С. 1541-1568.
57. Volynsky A.B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach // Spectrochim. Acta. Part B. 1998. V. 53. P. 509-535.
58. Volynsky A.B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects // Spectrochim. Acta. Part B. 1998. V. 53. P. 1607-1645.

59. Седых Э.М. Прямой анализ сорбента-концентрата в графитовой печи / Э.М. Седых, Г.В. Мясоедова, Г.Р. Ишмиярова и др. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 10. С. 1895-1903.
60. Tsalev D.L Chemical modification in electrothermal atomic absorption spectrometry / D.L.Tsalev, V.I.Slavey-kova // *Advances in Atomic Spectroscopy*. V. IV, J. Sneddon, (Ed.), JAI Press Inc., Greenwich, Connecticut. 1998. Part 2. P. 27-150.
61. Самчук А.И. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота и серебра в природных водах / // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55, № 5. С. 491-494.
62. Кубракова И.В Особенности атомно-абсорбционного определения благородных металлов при непосредственном внесении органических сорбентов в графитовую печь / И.В.Кубракова, Г.М.Варшал, Т.Ф.Кудинова // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 1. С.126-131.
63. Касимова О.Г. Концентрирование сурьмы и мышьяка на хелатообразующем сорбенте ПОЛИОРГС IX с целью атомно-абсорбционного определения / О.Г.Касимова, Н.И.Щербинина, Э.М.Седых и др. // Журн. аналит. химии. 1984. Т.39, №10. С.1823-1827.
64. Ишмиярова Г.Р. Сорбционное концентрирование меди, свинца, кобальта, никеля и кадмия из морской воды и их электротермическое атомно-абсорбционное определение в суспензии сорбента / Г.Р.Ишмиярова, Н.И.Щербинина, Э.М.Седых и др. // Журн. аналит. химии. 1988. Т.43, № 11. С.1981-1986.
65. Кубракова И.В. Определение платиновых металлов в сложных природных объектах электротермической атомизацией сорбента/ И.В.Кубракова, Г.М.Варшал, Э.М.Седых и др.//Журн. аналит. химии. 1983. Т.38, № 12. С. 2205-2209.
66. Орешкин В.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение кадмия и свинца в природных водах / В.Н. Орешкин, Г.И. Малофеева, Г.Л. Внуковская и др. // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41, № 3. С. 481-485.
67. Ширяева О.А. Атомно-абсорбционное определение платиновых металлов после их сорбционного концентрирования на полимерном тиоэфире / О.А.Ширяева, Л.Н.Колонина, И.Н.Владимирская и др. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37, № 2. С. 281-284.
68. Седых Э.М. Устранение влияния основы при электротермическом атомно-абсорбционном определении Ag, Pb, Co, Ni и Te в объектах сложного состава / Э.М.Седых, Ю.И.Беляев, Е.В.Сорокина // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35, № 12. С.2348-2352.
69. Tomohiro Narukawa. Benzene extraction and cobalt (III) oxide powder collection for the determination of total selenium in food and biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using a tungsten furnace // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V.14. P.1919-1923.
70. Tomohiro Narukawa. Determination of total tin in environmental and geological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using a tungsten furnace after pretreatment by solvent extraction and cobalt(III) oxide collection // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 1081-1085.
71. Tomohiro Narukawa. Separation and determination of tellurium(IV) and -(VI) by electrothermal atomic absorption spectrometry using a tungsten furnace after collection as the 3-phenyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole-2(3H)-thione-tellurium complex on cobalt(III) oxide // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V.14. P. 75-80.
72. Седых Э.М. Электротермическое атомно-абсорбционное определение селена в геохимических и растительных объектах после автоклавного разложения и сорбционного концентрирования / Э.М.Седых, Л.Н. Банных, М.М. Остронова и др. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48, № 3. С. 526-535.
73. Robles L. Solid extraction electrothermal atomic absorption spectrometric determination of selenium in environmental samples / L. Robles, A. Aller // *Anal. Sci.* 1996. V. 12, № 5. P. 783-787.
74. Бурьлин М.Ю. Определение мышьяка методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии после концентрирования арсина на сорбентах, содержащих палладий / М.Ю. Бурьлин, З.А. Темердашев, В.П. Полищученко // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 7. С. 715-720.
75. Naganuma Akira. Определение следовых количеств таллия в некоторых видах осадков методом атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью после предварительной концентрации в виде ксантогенатного комплекса на активированном угле / Naganuma Akira, Okutani Tadao // *Бунсэки кагаку*. 1991. V. 40, № 5. P. 251-256.
76. Maïdi V. Pre-concentration of cadmium from environmental samples by an alga and analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry / V.Maïdi, J.A.Holcombe // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1989. V.4, № 5. P.439 – 442.
77. Zhang Q. Determination of ultra-trace amounts of cobalt in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry after pre-concentration with Ni/8-quinolinol/1-itoso-2-naphthol complex / Q.Zhang, H.Minami, S.Inoue et al. // *Anal. Chim. Acta.* 2000. V.407, №1-2. P.147–153.
78. Zhang Q. Preconcentration by coprecipitation of chromium in natural waters with Pd/8-quinolinol/tannic acid complex and its direct determination by solid-sampling atomic absorption spectrometry/ Q.Zhang, H.Minami, S.Inoue, I.Atsumiya // *Anal. Chim. Acta.* 1999. V.401, № 1-2. P.277 – 282.
79. Zhang Q. Differential determination of trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in seawater by solid sam-

pling atomic absorption spectrometry after preconcentration by coprecipitation with a nickel-pyrrolidine dithiocarbamate complex / Q.Zhang, H.Minami, S.Inoue, I.Atsuya // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V.508, № 1. P.99 – 105.

80. Zhang Q. Preconcentration by coprecipitation of arsenic and tin in natural waters with a Ni-pyrrolidine dithiocarbamate complex and their direct determination by solid-sampling atomic-absorption spectrometry/ Q.Zhang, H.Minami, S.Inoue, I.Atsuya // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 2001. V. 370, № 7. P.860 – 864.

81. Kubota Toshio Определение общего растворенного фосфора в природной воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью после концентрирования на анионообменной смоле в молибдатной форме/ Kubota Toshio, Okutani Tadao / *Бунсэки кагаку.* 1990. Т.39, 9. С. 507-512.

82. Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. Донецк: Изд-во ДонГУ, 1997. 297 с.

* * * * *

CONCENTRATES CHEMICAL MODIFICATION IN ELECTROTHERMAL ATOMIC-ABSORPTION SPECTROSCOPY

N.V.Meshchaninova, A.S.Alemasova

Literature data about concentrates chemical modification in hyphenated electrothermal atomic-absorption technique were generalized and systematized in the article.
