

УДК 543.421

## ДЕЙСТВИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ (НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ As, Se и Te)

С.А.Обогрелова, А.А.Пупышев  
ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет - УПИ»  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19  
pupyshev@dpt.ustu.ru

Поступила в редакцию 20 декабря 2006 г.

Рассмотрены основные особенности действия химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии и выработанные к настоящему времени принципы подбора модификаторов для решения практических аналитических задач. На примере определения As, Se и Te критически рассмотрены экспериментальные кривые пиролиза данных элементов для чистых водных растворов и в присутствии неорганических химических модификаторов, установлены основные качественные и количественные закономерности. Критически обсуждены предложенные ранее механизмы действия неорганических химических модификаторов. Сделан вывод, что только образование индивидуальных соединений и твердых растворов между аналитом и химическим модификатором может объяснить термическую стабилизацию легколетучих аналитов в графитовой печи. Предложены качественные и количественные параметры, которым должна удовлетворять теоретическая модель действия неорганических химических модификаторов в графитовой печи.

**Ключевые слова:** электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия, химический модификатор, аналит, матрица пробы, механизм действия.

**Обогрелова Светлана Александровна** – инженер кафедры «Технология неорганических веществ» ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ».

**Область научных интересов** – исследование термохимических процессов в пламенных и электротермических атомизаторах

Автор 23 опубликованных работ.

**Пупышев Александр Алексеевич** – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ».

**Область научных интересов** – элементный и структурный анализ, исследование термохимических процессов в атомизаторах, источниках возбуждения спектров и ионных источников.

Автор свыше 150 статей, 5 книг, 4 изобретений.

### Введение

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) с электротермической атомизацией (ЭТА) элементов (ЭТА-ААС) в настоящее время очень широко применяется в аналитической практике. По

### Содержание:

Введение.

1. Использование химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии.

2. Экспериментальные кривые пиролиза элементов.

2.1. Принципы рассмотрения.

2.2. Кривые пиролиза для мышьяка.

2.3. Кривые пиролиза для селена.

2.4. Кривые пиролиза для теллура.

2.5. Кривые пиролиза для чистых растворов металлов-модификаторов.

2.6. Сопоставительные характеристики кривых пиролиза элементов.

3. Изучение механизма действия неорганических химических модификаторов.

3.1. Реакции обмена.

3.2. Адсорбция и окклюзия.

3.3. Катализ.

3.4. Образование активных центров на поверхности атомизатора.

3.5. Образование индивидуальных химических соединений.

3.6. Образование твердых растворов.

Выводы.

сравнению с традиционной пламенной атомизацией ЭТА-ААС обладает следующими основными преимуществами:

- значительно лучшими пределами обнаружения элементов;



- существенно меньшим расходом образца для анализа;

- возможностью прямого анализа растворов, имеющих высокие значения вязкости и плотности, а также твердых веществ.

К главным недостаткам метода ЭТА-ААС, по сравнению с пламенной ААС, необходимо отнести:

- проявление сильных матричных помех (физических, химических, ионизационных и спектральных);

- некоторое ухудшение сходимости, воспроизводимости и правильности результатов анализа;

- существенное увеличение продолжительности измерений, особенно для аналитической серии.

Матричные помехи создают наибольшие проблемы для аналитиков за счет:

- изменения операционных условий внесения растворов в графитовую печь и их термической обработки до момента атомизации элемента;

- образования летучих соединений аналита, приводящих к его потере при сравнительно низких температурах стадии пиролиза;

- образования термически устойчивых соединений аналита с компонентами матрицы или материала атомизатора, что затрудняет атомизацию аналита и накопление его на поверхности атомизатора;

- одновременного поступления компонентов матрицы и аналита в газовую фазу графитовой печи на стадии атомизации, что создает сильные помехи от неселективного и, в некоторых случаях, селективного поглощения света;

- изменения концентрации электронов в газовой фазе печи, что влияет на эффективность атомизации элементов с низкими значениями первых потенциалов ионизации атомов.

Устранение матричных помех требует близости физических свойств и химического матричного состава (растворитель, вид и содержание катионов и анионов) растворов для калибровки и анализируемых проб, тщательного подбора параметров каждой стадии температурно-временной программы атомизации элементов и введения специальных химических модификаторов (ХМ).

К настоящему времени опубликовано огромное количество экспериментальных данных по термохимическому поведению и условиям определения различных элементов методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией различного типа проб. Однако эта обширная информация, по нашему мнению, чрезвычайно неэффективно используется

в практической деятельности: при разработке конкретных методик анализа аналитики вынуждены каждый раз детально достаточно тщательно изучать термохимическое поведение аналитов в заданной матрице пробы, подбирать наиболее подходящий химический модификатор и температурно-временную программу нагрева. Причиной этого, по нашему мнению, являются:

- рассеяние необходимой информации по большому числу несистематизированных публикаций;

- противоречивость между собой многих экспериментальных данных;

- огромное число возможных сочетаний аналитов и матриц пробы;

- большое число уже опробованных модификаторов, проявивших положительные эффекты;

- отсутствие надежных теоретических моделей, объясняющих экспериментальные данные электротермической атомизации элементов (особенно в присутствии химических модификаторов), объединяющих и классифицирующих их множество, позволяющих выполнять прогнозные количественные оценки термохимического поведения элементов для различных экспериментальных ситуаций.

С другой стороны, по нашему мнению, теоретические модели, описывающие термохимическое поведение элементов в электротермических атомизаторах на разных стадиях температурно-временной программы нагрева для различных матриц проб и разных химических модификаторов, только тогда могут быть приняты «на вооружение» аналитиками, когда они будут наглядно, качественно и количественно, подтверждены разнообразным и многочисленным экспериментальным материалом.

Практика разработки моделей термохимических процессов в различных источниках атомизации, ионизации атомов и возбуждения спектров элементов показывает, что можно, в некоторых случаях, получить очень хорошее совпадение количественной теоретической модели с конкретным экспериментом (особенно собственным). Но очень трудно (можно даже сказать, что практически невозможно) достичь этого одновременно для большого числа экспериментов, проведенных многими авторами исследований на различных приборах, в разное время, при широко варьируемых условиях опыта. Это связано, с одной стороны, с множеством влияющих и не всегда учитываемых авторами публикаций (или просто не приведенных в публикациях) экспериментальных факторов, с другой – определенными допущениями, введенными при разработке тео-



ретических моделей. Следовательно, необходимо обоснование и предложение определенных критериев оценки достоверности теоретических моделей и правомерности их применения к описанию термохимических процессов в реальных электротермических атомизаторах.

При разработке атомно-абсорбционных методов анализа с электротермической атомизацией проб оптимизируются все стадии температурно-временной программы нагрева (в общем случае: сушка, пиролиз, атомизация, очистка, промежуточная остановка), но основное внимание уделяется, чаще всего, стадии пиролиза. Это связано с тем, что на данной стадии при очень больших молярных соотношениях матрицы пробы к аналиту ( $10^6 \div 10^8$ ) нужно провести эффективное разделение моментов испарения основной части матрицы пробы и аналита, не потеряв последнего до стадии атомизации. Проведению этой операции резко препятствуют как часто наблюдаемые достаточно близкие термические свойства матрицы пробы и аналитов, так и включение аналита после стадии сушки в сухой остаток матрицы на уровне кристаллографической решетки или в виде механических примесей. При оптимизации условий стадии пиролиза обращается внимание на выбор скорости нагрева атомизатора, температуры стадии пиролиза, длительности стадии, химической формы и дозировки модификатора, вида защитной или активной атмосферы атомизатора и материала его поверхности, способ испарения пробы (со стенки печи или с платформы).

Целью данной работы является критическое изучение накопленных экспериментальных данных по действию наиболее часто применяемых неорганических химических модификаторов оксидного и металлического типа в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии, а также исследований механизма их действия. Рассмотрение этой информации будет проведено на примере As, Se и Te как одних из наиболее трудных в определении методом ЭТА-ААС элементов. По результатам анализа данной информации можно сформулировать некоторые общие закономерности действия неорганических химических модификаторов, которые качественно и количественно должны подтверждаться теоретическими моделями механизма действия этих модификаторов.

### **1. Использование химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии**

Сейчас в ЭТА-ААС общепризнанно, что применение химических модификаторов является одним из наиболее эффективных методов устранения матричных помех. В рекомендациях IUPAC (Международный союз по чистой и прикладной химии) сказано [1], что: «для влияния должным образом на процессы, происходящие в атомизаторе, туда могут быть добавлены реагенты, называемые химическими модификаторами. Они помогают сохранить аналит до более высоких температур во время стадии пиролиза, устранить нежелательные загрязнения или улучшить атомизацию другим способом».

Начиная с 1970-х гг. (начало развития концепции химической модификации в ЭТА-ААС) с ростом понимания эффективности действия активных химических добавок постоянно изменялось и расширялось понятие, определяемое сейчас как «химический модификатор». Первоначально применялся термин «матричный модификатор», что подразумевало действие добавляемого реагента только в отношении матрицы пробы. «Инструментальный (приборный) матричный модификатор» проявлял полезное действие при воздействии определенного вида и скорости потока защитного газа или газовой смеси. Термин «внутренний матричный модификатор» означал, что некоторый компонент матрицы пробы позитивно влияет сам или при добавлении соответствующих активаторов на термохимические процессы в графитовой печи. Название «модификатор матрицы и определяемого элемента (аналита)» раскрывало его одновременное действие на компоненты анализируемой пробы. Термин «непрывный (перманентный) модификатор» означает нанесение химического модификатора с высокой температурой плавления или разложения (благородные металлы или карбиды) на графитовую поверхность атомизатора для пролонгированного действия.

Применение химической модификации сейчас распространилось, кроме ЭТА-ААС, на атомно-эмиссионную спектрометрию и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС и ИСП-МС, соответственно) в варианте электротермического испарения проб (ЭТИ). Количество публикаций по данному вопросу также неуклонно растет, но в данной работе это направление химической модификации будет затронуто лишь частично.

Химические модификаторы, добавляемые в достаточно большом количестве к рабочему газу, реальным пробам и образцам для градуировки, а также при внедрении в поверхность атомизато-



ра, оказывают многостороннее и пока не полностью понятное воздействие на все компоненты системы электротермического атомизатора (аналит, матрица пробы и сопутствующие компоненты, материал поверхности атомизатора, газовая среда). Влияние химических модификаторов существенно изменяет ряд операционных и метрологических характеристик анализа: температуры стадий пиролиза, атомизации и очистки ( $T_{\text{пир}}$ ,  $T_{\text{ат}}$  и  $T_{\text{оч}}$ , соответственно); сходимости, воспроизводимости и правильности результатов анализа; значения характеристических масс; пределы обнаружения элементов (ПО); продолжительность температурно-временной программы атомизации; «время жизни» атомизатора; долговременную стабильность измерений («чувствительность к дрейфу») и др.

В обзорах [1-3] приведены наиболее существенные положительные проявления действия химических модификаторов в ЭТА-ААС.

1. Эффективная термическая стабилизация в графитовой печи определяемых элементов с высокой и средней летучестью. Это касается более 30 аналитов, среди которых есть такие очень важные для аналитической практики элементы, как As, Bi, Cd, P, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl и Zn.

2. Превращение различных соединений определяемого элемента, присутствующих в реальных пробах, в единую химическую форму.

3. Увеличение летучести нежелательных сопутствующих компонентов для удаления их из атомизатора еще во время стадии пиролиза.

4. Термическая стабилизация некоторых мешающих веществ до значений температур, превышающих температуру атомизации аналита.

5. Связывание определенных мешающих соединений в менее затрудняющие анализ вещества.

6. Облегчение низкотемпературной атомизации определяемых элементов перед испарением основной части матрицы пробы.

7. Обеспечение полноты удаления остатков пробы на стадии очистки графитовой печи.

8. Обеспечение лучшего контакта между образцом и поверхностью атомизации, что обеспечивает полноту протекания процессов сушки и/или пиролиза.

9. Выполнение анализа *in situ* для различных валентностей определяемых элементов.

10. Увеличение чувствительности определений.

11. Повышение устойчивости поверхности атомизатора к действию кислот, органических растворителей и экстрактов, матриц или химических модификаторов, склонных к проявлению

сильной коррозии по отношению к графиту.

Наиболее важными достоинствами химической модификации для ЭТА-ААС из перечисленных являются возможность резкого снижения летучести определяемых элементов и/или перевода соединений матрицы в летучие соединения, что позволяет разделить моменты их появления в аналитическом пространстве графитовой печи.

При использовании химических модификаторов создаются лучшие условия для проведения одновременного многоэлементного анализа с использованием многоканальных атомно-абсорбционных приборов. Это становится возможным благодаря термической стабилизации летучих определяемых элементов до практически одинаковых температур стадии пиролиза и атомизации, позволяя использовать единые температурно-временные программы атомизации для групп, включающих несколько элементов [1, 4, 5].

Ниже перечислены проявляемые недостатки и ограничения химической модификации в методе ЭТА-ААС [1, 7].

1. Уменьшение эффективности действия химических модификаторов в пробах с реальными матрицами [6] из-за конкурирующих реакций с компонентами матрицы и/или компонентами растворителя (снижение, по сравнению с безматричными пробами, температуры стадии пиролиза, особенно для галогенидных и сульфатных матриц, избытка кислот в растворах).

2. Увеличение длительности температурно-временных программ атомизации из-за неблагоприятной кинетики твердофазных реакций, обычно ответственных за термическую стабилизацию аналита в графитовой печи и/или устранение помех от матрицы пробы. Это уменьшает производительность анализа, увеличивает затраты на его проведение, препятствует использованию быстрых температурно-временных программ (длительностью менее одной минуты), использующих ввод пробы в нагретую графитовую печь, высушивание пробы при повышенных температурах и устранение стадии пиролиза.

3. Проявление высоких и трудно компенсируемых фоновых сигналов по определяемым элементам из-за ввода в графитовую печь значительных количеств химических модификаторов, что требует использования высокочистых (т.е. дорогих) реагентов, при необходимости - проведения их доочистки, или применения дополнительных стадий температурной обработки.

4. Появление эффекта «сверхстабилизации» аналитов, наблюдаемое в виде задержки их атомизации и расширении пика поглощения при



использовании больших количеств химического модификатора, постепенно накапливающегося в атомизаторе.

5. Коррозионное действие некоторых химических модификаторов на графит или пиролитическое покрытие графитовой печи, что сильно влияет на срок службы атомизатора.

6. Постепенное накопление некоторых химических модификаторов (Cr-, Mg-, Mo-, Ni-, P-, Pd-, V-содержащие вещества и др.) в графитовой печи, что делает практически невозможным последующее определение данных элементов с использованием той же графитовой печи.

7. Проявление некоторыми химическими модификаторами собственного высокого неселективного поглощения. Его устранение требует применения наиболее эффективной системы коррекции с использованием эффекта Зеемана.

8. Высокая токсичность некоторых химических модификаторов, содержащих кадмий или ртуть, сероуглерод, тиомочевину и др., что не позволяет рекомендовать их для постоянной работы.

9. Проблемы совместимости исходных растворов химических модификаторов и анализируемых проб.

10. Образование «островной» структуры покрытий атомизаторов с перманентными модификаторами при некоторых технологиях нанесения покрытий. Это приводит к появлению отдельных центров пиролиза и атомизации на поверхности печи, резкому искажению формы пиков поглощения [1].

11. Существование обширной и мало систематизированной эмпирической информации по исследованию механизма действия и применению разнообразных химических модификаторов, а также множества несоответствий в литературных данных.

Однако, несмотря на большое число вышперечисленных недостатков, прием химической модификации столь успешен, что применяется сейчас при реализации практически любой методики ЭТА-ААС. Эффективная термическая стабилизация легко- и среднелетучих определяемых элементов до высоких температур стадии пиролиза  $T_{\text{пир}}$  является неотъемлемой частью концепции STPF (ТСПП - температурно-стабилизированная печь с платформой), применяемой практически во всех современных приборах ЭТА-ААС [7].

К настоящему времени изучено и использовано несколько сотен различных составов индивидуальных и смешанных химических модификаторов. Однако опубликованные данные об оптимальных методических параметрах (температу-

ры  $T_{\text{пир}}$  и  $T_{\text{ат}}$ , количество вводимого модификатора и его химическая форма, соотношение компонентов в смешанных модификаторах) и достигнутых аналитических результатах (характеристические массы и пределы обнаружения, воспроизводимость и правильность результатов анализа, степень подавления неселективных помех и др.) часто находятся в серьезном противоречии друг с другом. Причиной этих расхождений, по нашему мнению, является некоторое различие:

- применяемой аппаратуры ЭТА-ААС;
- длительности стадий предварительной термической обработки пробы;
- материала поверхности печей, возраста и предыстории графитовой печи;
- места дозировки пробы и химического модификатора;
- используемых количеств химических модификаторов;
- полных составов анализируемых растворов проб (растворитель, кислотность, наличие стабилизатора или увлажнителя, матричный состав), состава и скорости защитного газа и др.

По нашему мнению, эти факторы должны пока обязательно приниматься во внимание при сравнении литературных данных и использовании ранее опубликованных методик анализа. После проведения критической оценки значимости факторов их число, несомненно, может быть уменьшено. Поэтому предварительно необходимо выделить главные факторы, определяющие поведение элементов в графитовой печи в реальных матрицах и присутствии химических модификаторов.

В ЭТА-ААС нашли использование органические и, применяемые наиболее часто, неорганические химические модификаторы, классифицированные в ниже перечисленные группы [1-3, 6, 8, 9].

1. Компоненты неорганических солей: катионы - Pd (II), Ni (II), Fe (II), Mg (II),  $\text{NH}_4^+$ , платиноиды и др. анионы - нитраты, фосфаты, ванадаты, вольфраматы и др.

2. Элементоорганические и комплексные формы химических модификаторов -  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{Pd}$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ,  $\text{PdCl}_4\text{CH}_3(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2)_3(\text{H}_2\text{N})_2$  и др.

3. Неорганические кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.) и основания ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

4. Органические кислоты (уксусная, винная, лимонная, аскорбиновая и др.) и основания.

5. Комплексообразующие агенты, удерживающие в растворе определяемые элементы, химические модификаторы и/или матричные элементы (например, трилон Б, 8-оксихинолин и др.).



6. Восстановители, создающие наиболее благоприятные условия для благородных металлов, используемых в качестве химических модификаторов (аскорбиновая и лимонная кислоты, хлорид гидроксилamina, смесь водорода с аргонem и др.).

7. Окислители ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{O}_2$ , воздух и др.), обеспечивающие полноту озоления *in situ* органических матриц.

8. Химически активные газы (водород, кислород, воздух, фреоны и др.).

9. Органические добавки комплексного действия (органические кислоты, органические растворители, поверхностно-активные вещества и др.).

Существует и несколько другая классификация химических модификаторов [10]:

- азотная и щавелевая кислота, а также соответствующие соли аммония;
- нитраты металлов (кроме металлов платиновой группы);
- фосфаты аммония;
- тугоплавкие карбиды;
- органические соединения;
- ионы переходных металлов в высших степенях окисления;
- соединения металлов платиновой группы (кроме осмия).

Данные классификации являются, по нашему мнению, достаточно узкими, подчеркивая только химический состав химических модификаторов, и не учитывая принадлежность некоторых модификаторов одновременно к нескольким группам, механизм действия модификаторов и его применимость к определенным анализам.

Классифицирование химических модификаторов и определяемых элементов в единые группы по сходности их термохимического поведения в процессе ЭТА могло бы способствовать решению следующих задач:

- лучшему пониманию большого разнообразия накопленных к настоящему времени эмпирических наблюдений;
- использованию некоторых теоретических схем для прогнозирования поведения любых новых аналитических систем «определяемый элемент – матрица – химический модификатор»;
- прогнозированию новых, более эффективных составов химических модификаторов.

К сожалению, до настоящего времени, несмотря на очень большое число проведенных исследований по изучению механизма действия химических модификаторов, так и не разработано ни частной теории действия химических модификаторов отдельных групп, ни общей теории, которые позволяли бы надежно предсказывать

вид химического модификатора, наиболее подходящего для определения данного анализа в конкретной матрице, и эффективность его действия. В обычной аналитической работе подбор модификаторов для реальных задач, сравнение эффективности их действия, разработка температурно-временной программы атомизации осуществляются только экспериментально.

Однако главные особенности действия неорганических химических модификаторов, наиболее часто используемых на практике, экспериментально установлены и достаточно хорошо известны [1]:

- большинство элементов-модификаторов образуют в графитовой печи собственные тугоплавкие соединения (металлы, оксиды, карбиды и др.);
- эффект термической стабилизации зависит от количества химического модификатора;
- химические модификаторы всегда применяются в значительном избытке по сравнению с концентрацией определяемых элементов;
- при термической стабилизации легколетучих анализов модификаторы с меньшей атомной массой обычно более эффективны;
- при использовании смешанных химических модификаторов часто проявляется синергетический эффект;
- химические модификаторы обычно увеличивают температуры стадии пиролиза и появления сигнала определяемого элемента, изменяют форму и положение пика абсорбции.

Существуют и рекомендации по выбору химических модификаторов [1], также основанные на большой аналитической практике:

- на стадии пиролиза химический модификатор должен существовать в виде относительно стабильных и нелетучих соединений до температур 1000-1500 °С;
- эффект термостабилизации анализа должен быть частично обеспечен включением его летучих соединений в тугоплавкую матрицу химического модификатора;
- лучший эффект термостабилизации может быть достигнут для таких пар «определяемый элемент – химический модификатор», которые в широком химическом смысле или максимально подобны, или противоположны (!) друг другу;
- определяемые элементы, изоморфные химическому модификатору, будут сильнее удерживаться кристаллической решеткой последнего.

В конечном счете, эффективность действия химических модификаторов зависит от химической природы определяемых элементов и формы их



нахождения в растворе пробы, качественного и количественного состава реакционной среды (матрица пробы, химический модификатор, материал и атмосфера атомизатора), а также от конструкции атомизатора и параметров температурно-временной программы атомизации.

Попытаемся рассмотреть, как проявляются на качественном и количественном уровне основные особенности действия химических модификаторов в случае привлечения экспериментальных данных многих авторов.

## 2. Экспериментальные кривые пиролиза элементов

### 2.1. Принципы рассмотрения

Исследование выполнено на примере достаточно трудных для атомно-абсорбционного определения и поэтому часто изучаемых экспериментально элементов As, Se и Te, обладающих очень низкими температурами стадии пиролиза  $T_{\text{пир}}$  (200...600 °С [11]) и требующих для своего определения обязательного применения неорганических химических модификаторов. Использование эффективных модификаторов позволяет поднять температуры  $T_{\text{пир}}$  для данных элементов до 1000...1300 °С. Одновременно, для полноты оценки информации, рассмотрены кривые пиролиза элементов, используемых в качестве основы химических модификаторов для As, Se и Te.

Для сужения объема исследований в этой работе мы рассматривали экспериментальные данные только для чистых водных растворов элементов (пробы без матрицы). Из обширного круга опробованных для указанных аналитов химических модификаторов рассмотрению подвергались только наиболее эффективные неорганические модификаторы металлического и оксидного типа. Такие условные названия типов модификаторов соответствует их химической форме в электротермическом атомизаторе, обеспечивающей достижение максимальной температуры стадии пиролиза. Например, хорошо известно, что палладий, родий, рутений, платина, иридий, осмий, железо, кобальт, никель, медь, серебро и золото, часто используемые в качестве химических модификаторов в виде различных солей, при максимальных температурах термостабилизации в графитовой печи As, Se и Te (выше 800-900 °С) существуют в виде элементарных металлов, а магний, кальций, стронций, барий, церий и др., также используемые в различных солевых формах для химической модификации, – в виде оксидов. Для упрощения обозначений введем так-

же следующие условные названия химических модификаторов: если модификатором являются соединения палладия – палладиевый, магния – магниевый, магния и палладия – магний-палладиевый и т. д.

При изучении кривых пиролиза определяемых элементов мы обязательно обращали внимание на дозировку аналита (так как иногда наблюдается изменение температуры стадии пиролиза в зависимости от этого показателя [12]), молярное соотношение модификатор/аналит (лучшая эффективность модификации достигается при высоком значении этого соотношения [11]), место испарения аналита (стенка графитовой печи или платформа), химическую форму аналита и модификатора. К рассмотрению принимались только те опубликованные результаты, где приведены кривые пиролиза и в полной мере изложены операционные условия анализа.

Для удобства сопоставления данных различных авторов все кривые пиролиза элементов приведены в нормированных сигналах  $A_{\text{норм}}$  (атомное поглощение для метода атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией элементов или ионный ток для метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и электротермическим испарением проб): максимальное значение аналитического сигнала при измерении кривой пиролиза принято за единицу.

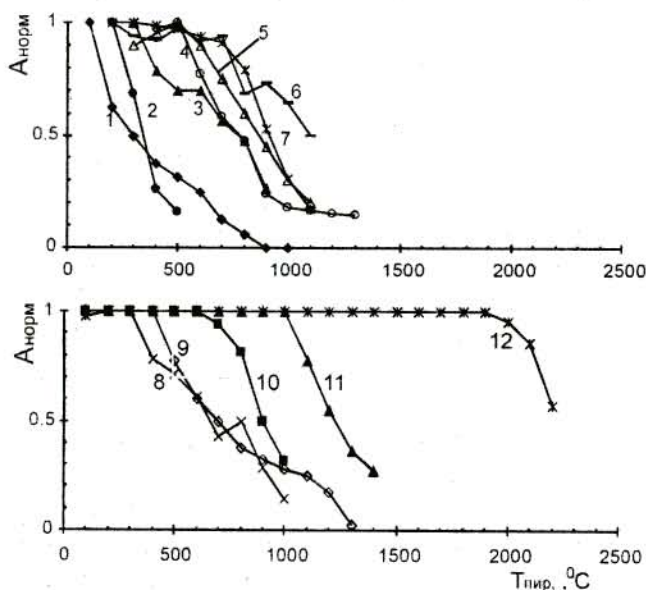
### 2.2. Кривые пиролиза для мышьяка

Сравнивая по публикациям различных авторов экспериментальные кривые пиролиза мышьяка (рис. 1) при его электротермической атомизации в графитовой печи из чистых водных растворов, можно заключить следующее. Основная часть экспериментальных данных, полученных измерением атомного поглощения As, достаточно хорошо согласуется друг с другом. Обычный диапазон найденных температур стадии пиролиза составляет от 200 до 500 °С. Для коммерческих атомно-абсорбционных приборов с электротермическими атомизаторами рекомендуемые фирмами температуры стадии пиролиза для чистых водных растворов мышьяка составляют несколько более узкий диапазон  $T_{\text{пир}} = 300 \div 400$  °С [11].

Известно, что при определении малых содержаний мышьяка в растворах методом ИСП-МС с использованием квадрупольных приборов основную проблему вызывает спектральная помеха: наложение сигнала фонового иона  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  на сигнал  $^{75}\text{As}^+$  (одинаковое отношение массы к заряду  $m/z = 75$  для обоих ионов). Можно предположить, что аномальный ход крив. 1 на рис. 1 обус-



ловлен низкотемпературными потерями примесей хлорид-ионов из анализируемых растворов и проявлением указанной спектральной помехи.



**Рис.1.** Нормированные кривые пиролиза для водных растворов мышьяка при испарении с платформы или со стенки печи (1, 6, 10). Дозировка As, мг: 1 – 0.020 [13]; 2 – 1 [14]; 3 – не указано [5]; 4 – 0.5 [15]; 5 – 2 [16]; 6 – 1 [17]; 7 – 0.5 [18]; 8 – 0.04 [19]; 9 – 2 [20]; 10 – 0.2 [21]; 11 – 0.2 [21]; 12 – 0.2 (с добавлением сажи) [21]. Химическая форма мышьяка: (1-4), (6-8), 10, 11 – нитраты; 5, 9 – смесь хлоридов и нитратов

Сильные низкотемпературные потери мышьяка, наблюдаемые в печи с концевыми крышками (рис. 1, крив. 2) из представленных экспериментальных данных [14] объяснить пока невозможно.

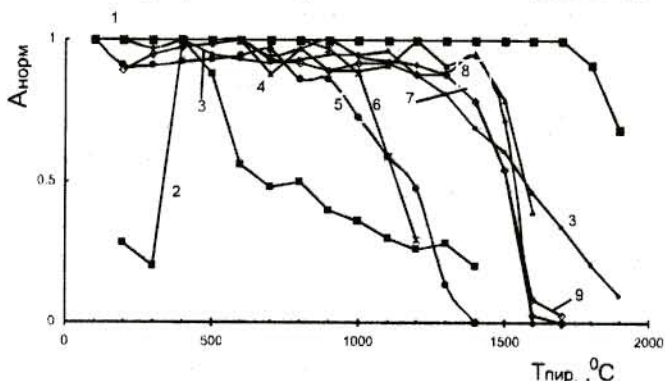
Наибольшая термическая устойчивость As (600 °C и выше) зарегистрирована на крив. 10 и 11, полученных при испарении As со стенки печи или платформы, изготовленных из пористого графита [21]. Можно предположить, что в этих случаях раствор мышьяка глубоко проникает в поры графита на стадиях дозирования и сушки. Поэтому скорость потерь мышьяка на стадии пиролиза существенно уменьшается. Возможно, что при используемой авторами [21] постоянной длительности стадии пиролиза (25 с) процесс термообработки не успевает пройти полностью, что и приводит к данному виду кривых пиролиза.

Это подтверждают, например, крив. 12 (рис. 1), приведенная в этой же работе для стадии пиролиза мышьяка при дозировании его раствора в графитовую печь с внесенным порошком сажи, или очень высокие температуры пиролиза мышьяка (1700-1800 °C) для данной печи в присутствии никелевого или палладиевого модификатора [21]. Но обращает внимание, что больше ни

в одной работе не удалось обнаружить для мышьяка столь высоких температур стадий пиролиза и в дальнейшем подобный прием термостабилизации мышьяка в практике анализа не использовался.

Значимых различий кривых пиролиза для испарения из чистого раствора мышьяка с поверхности платформы или стенки печи не прослеживается (кроме случая применения пористого графита – крив. 10 и 11). Нет отчетливого проявления влияния дозируемой массы аналита и его химической формы на ход кривой пиролиза.

Палладий, используемый в качестве химического модификатора для мышьяка в виде нитрата или предварительно восстановленным до металла, обеспечивает термическую стабилизацию мышьяка по данным различных авторов до температур 1000...1400 °C (рис. 2). Лучшая термостабилизация мышьяка достигается для самых больших молярных соотношений Pd/As (крив. 1, 7, 8, 9). Аномальный ход крив. 2, полученной также для большого молярного соотношения Pd/As, но показывающей низкотемпературные потери мышьяка, связан, по-видимому, с использованием хлоридной формы палладия. Действительно, предварительное термическое восстановление хлорида палладия до металла значительно изменяет ход кривой пиролиза мышьяка (крив. 8).

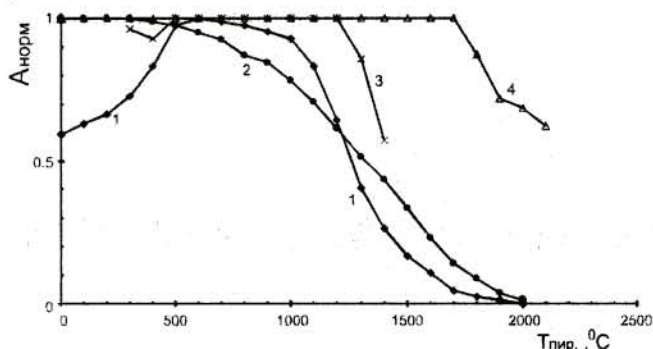


**Рис.2.** Нормированные кривые пиролиза для водных растворов мышьяка в присутствии палладия в качестве химического модификатора при испарении с платформы или со стенки печи (3, 5). Молярное соотношение Pd/As: 1 –  $7 \cdot 10^4$  [21]; 2 –  $1.4 \cdot 10^4$  [14]; 3 –  $7 \cdot 10^3$  [22]; 4 –  $4.2 \cdot 10^3$  [23]; 5 –  $5.4 \cdot 10^3$  [13]; 6 –  $4.2 \cdot 10^3$  [18]; 7 –  $1.4 \cdot 10^4$  [14]; 8 –  $1.4 \cdot 10^4$  [14]; 9 –  $1.4 \cdot 10^4$  [14]. Химическая форма палладия: хлорид – 2; нитрат – (3, 5-7, 9); восстановленный – 8; коллоидный – 4; неизвестная – 1

Существенного различия хода кривых пиролиза мышьяка в присутствии палладиевого модификатора при испарении с платформы или стенки печи не прослеживается. Но при испарении элемента с поверхности пористого графита (крив. 1, рис. 2), как уже упоминалось выше, наблюдалась с этим химическим модификатором максимальная температура  $T_{пир} = 1700$  °C, не до-



стигаемая больше ни в одной из опубликованных работ.



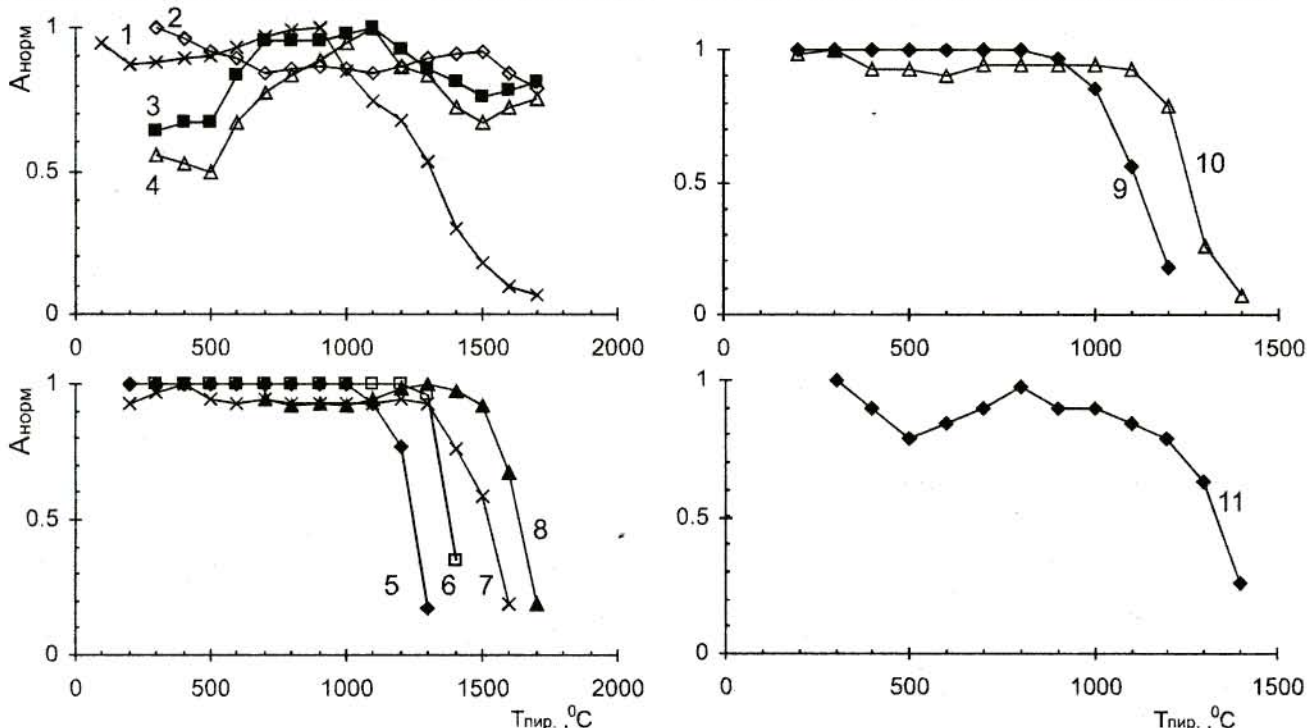
**Рис.3.** Нормированные кривые пиролиза для водных растворов мышьяка в присутствии никеля в качестве химического модификатора при испарении с платформы или со стенки печи (1). Молярное соотношение Ni/As: 1, 2 –  $6.4 \cdot 10^4$  [24]; 3 –  $2 \cdot 10^3$  [16]; 4 –  $1.3 \cdot 10^5$  [21]. Химическая форма никеля: 1, 2 – смесь фторида и нитрата; 3, 4 – нитрат

Применение никелевого химического модификатора (рис. 3) повышает термическую стабильность мышьяка в графитовой печи до  $T_{пир} = 1300^\circ\text{C}$  и даже выше, особенно при использовании нитратной формы (крив. 3 и 4) никеля и проведении процесса на поверхности пористого графита (крив. 4). В последнем случае температура  $T_{пир}$  может достигать  $1700^\circ\text{C}$ . Однако применение смеси нитрата и фторида никеля приводит к потерям мышьяка уже при  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  (крив. 1 и 2). Особенно аномальный ход кривой пиролиза наблюдается в этом

случае при испарении со стенки печи (крив. 1).

Иридиевый химический модификатор стабилизирует мышьяк до температурного диапазона  $T_{пир} = 1000 \dots 1700^\circ\text{C}$  (рис. 4, крив. 2-4), кроме случая использования хлоридной формы иридия на стадии пиролиза (крив. 1). Принципиальных отличий кривых пиролиза при использовании постоянного иридиевого покрытия (крив. 2) и введении модификатора с каждой дозировкой мышьяка (крив. 3 и 4) не прослеживается.

Применение смешанного палладий-магниевого химического модификатора успешно стабилизирует мышьяк до температур  $1000 \dots 1300^\circ\text{C}$  (рис. 4, крив. 5, 7 и 8) при близких и больших молярных соотношениях Pd/As и Mg/As. В случае использования индивидуального магниевого химического модификатора температуры стадии пиролиза могут составлять лишь от  $900$  до  $1100^\circ\text{C}$  для практически одинаковых с предыдущими молярных соотношений Mg/As (крив. 9 и 10). Для смешанного никель-палладиевого модификатора отмечены как ранние небольшие потери мышьяка (около  $500^\circ\text{C}$ ) так и его дальнейшая термическая стабилизация, но только до  $800^\circ\text{C}$  (крив. 11). Однако необходимо отметить, что такое неустойчивое действие смешанного химического модификатора было получено при очень малых молярных соотношениях (Pd+Ni)/As.



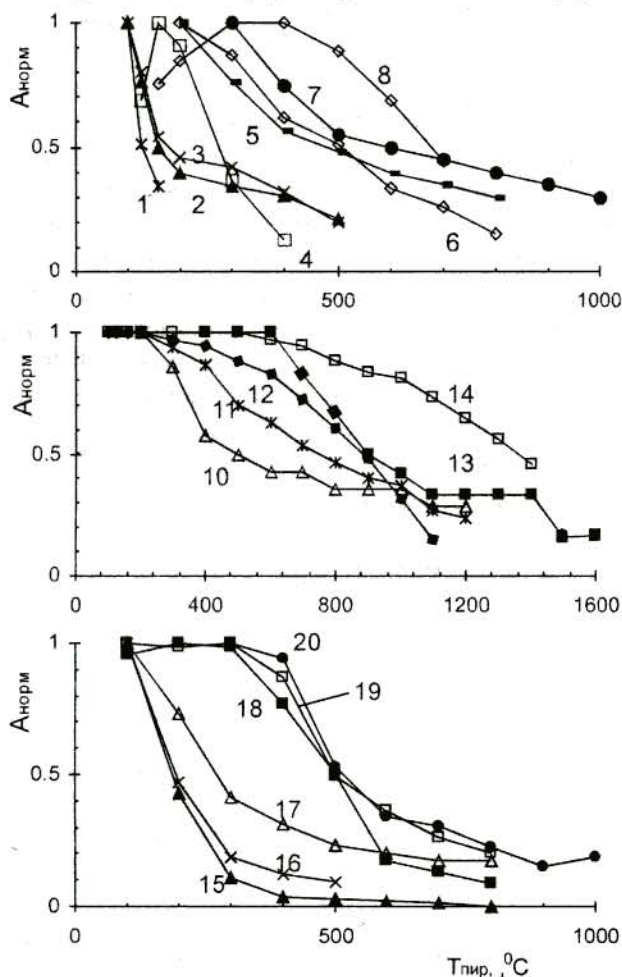
**Рис.4.** Нормированные кривые пиролиза для водных растворов мышьяка в присутствии иридия (1-4), палладия и магния (5-8), магния (9, 10), палладия и никеля (11) в качестве химических модификаторов при испарении с платформы или со стенки печи (1). Молярное соотношение Ir/As: 1 –  $3 \cdot 10^4$  [13], 2 –  $40 \text{ ng As}$  нанесены на иридиевое покрытие [19], 3 –  $2 \cdot 10^4$  [19], 4 –  $1 \cdot 10^4$  [19]; Pd/As и Mg/As: 5 –  $4 \cdot 10^3$  и  $1.8 \cdot 10^4$  [18], 6 – дозировка As не указана,  $15 \text{ мкг Pd}$  и  $1.6 \text{ мкг Mg}$  [5], 7 –  $1 \cdot 10^4$  и  $6 \cdot 10^3$  [17], 8 –  $1.4 \cdot 10^4$  и  $1.5 \cdot 10^4$  [14]; Mg/As: 9 –  $1.8 \cdot 10^4$  [18], 10 –  $1.5 \cdot 10^4$  [14]; Pd/As и Ni/As: 11 – 35 и 63 [25]. Химическая форма иридия: 1 – хлорид, (2-4) – не указано; Pd, Ni и Mg – нитраты



### 2.3. Кривые пиролиза для селена

Для чистых растворов селена опубликованные кривые пиролиза показывают, что диапазон температур  $T_{\text{пир}}$  может составлять от 100 до 600 °С (рис. 5). Но рекомендуемые значения температуры стадии пиролиза в методических указаниях к различным коммерческим графитовым электротермическим атомизаторам составляют всего лишь 200-300 °С [11].

Отсутствует общее принципиальное различие в кривых пиролиза селена (рис. 5) при его испарении со стенки печи (крив. 4, 6-14), верхней (1, 2, 5, 15-20) или нижней (крив. 3) плоскости платформы.



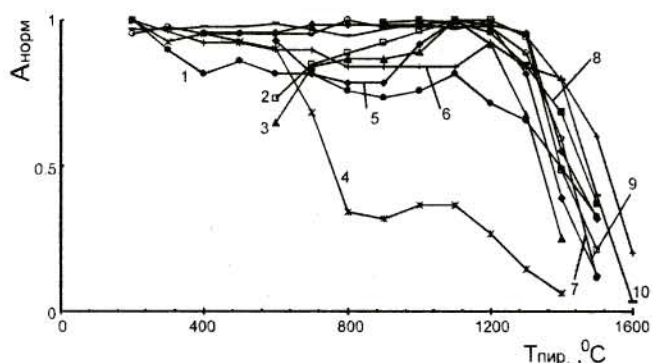
**Рис.5.** Нормированные кривые пиролиза для чистых водных растворов селена при испарении с верхней (1, 2, 5, 15-20) и нижней (3) части платформы или стенки (4, 6 - 14) печи. Дозировка Se, нг: 1 - 1 [26], 2 - 2 [27], 3 - 2 [27], 4 - 10 [28], 5 - 2 [29], 6 - 2 [24], 7 - не указано [5], 8 - 1 [30], 9 - 2 [31], 10 - 4 [32], 11 - 2 [33], 12 - 0.4 [34], 13 - 2 [35], 14 - не указано [36], (15 - 19) - не указано [37], 20 - 0.08 [19]. Химические формы селена: нитрат - (1 - 7), 11, 20; хлорид - 8, 12-14; смесь хлорида и нитрата - 10; смесь нитрата и хлората - 9; триметилселенония иодид - 15; селено-D,L-метионин - 16; селено-D,L-цистин - 17; селенат - 18; селенит - 19

Аномальный высокотемпературный и затянутый ход кривой пиролиза селена, представленный крив. 14 (рис. 5), можно объяснить использованием в данном эксперименте [36] в качестве

защитного газа азота вместо аргона. Азот обладает существенно большей теплопроводностью, чем аргон. Поэтому при одинаковой прикладываемой к печи мощности питания в случае азота температура стенки печи будет меньше. Поскольку градуировка температур графитовых печей осуществляется при использовании в качестве рабочего газа аргона, то увеличение температуры стадии пиролиза в случае азота, по-видимому, является кажущимся.

Принципиальных общих отличий кривых пиролиза (рис. 5) при испарении хлоридных (крив. 8, 12-14) или нитратных (крив. 1-7, 11 и 20) форм селена, а также различных дозировок селена (ср., например, крив. 10 и 20) не прослеживается. Низкие температуры  $T_{\text{пир}} = 100$  °С зарегистрированы для органических форм вводимого в печь селена (крив. 15 - 17).

Никелевый химический модификатор успешно стабилизирует селен до температур 1000...1200 °С (рис. 6, [41]). Аномальный ход крив. 4 с ранними потерями селена соответствует очень низкому молярному соотношению Ni/Se = 70. Однако, по-видимому, с ростом молярного соотношения Ni/Se эффективность термостабилизации селена достигает предельного значения (крив. 8 и 10). Это подтверждают данные по изучению кривых пиролиза для никелевого модификатора при варьировании соотношения Ni/Se от 70 до 10000 [24] (крив. 1 и 4) и от 670 до 13500 [29] (крив. 9 и 10).



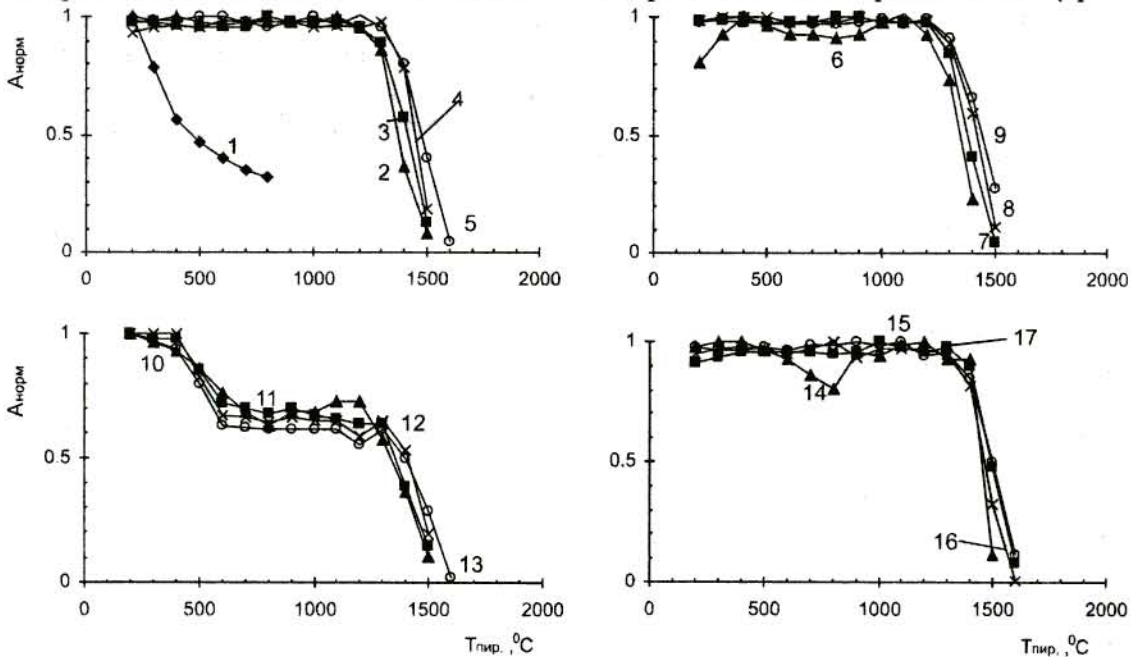
**Рис.6.** Нормированные кривые пиролиза селена в присутствии никелевого химического модификатора при испарении с платформы или стенки печи (1, 3, 4, 6, 8). Молярное соотношение Ni/Se: 1 -  $1 \cdot 10^4$  [24], 2 -  $7 \cdot 10^3$  [38], 3 -  $1 \cdot 10^4$  [39], 4 - 70 [24], 5 -  $7 \cdot 10^3$  [38], 6 -  $3 \cdot 10^4$  [31], 7 -  $3 \cdot 10^3$  [35], 8 -  $4 \cdot 10^4$  [40], 9 -  $6 \cdot 10^2$  [29], 10 -  $1 \cdot 10^4$  [29]. Химические формы никеля: нитрат - (1-5, 7-10); смесь нитрата и хлората - 6

В работе [29] было подробно изучено термостабилизирующее действие различных химических форм никелевого модификатора (рис. 7). Нитратная форма модификатора (крив. 2-5), а также восстановленная форма никеля (металл) из нитрата и хлорида (крив. 6-9 и крив. 14-17) очень хоро-



шо задерживают температуру стадии пиролиза селена до 1200...1300 °С уже при молярном соотношении Ni/Se = 670. Увеличение этого соотношения в 20 раз лишь в небольшой степени по-

вышает термическую стабильность селена в графитовой печи: на 50-100 °С. Для хлоридной формы никелевого модификатора наблюдаются потери части селена при 400-600 °С (крив. 10-13).

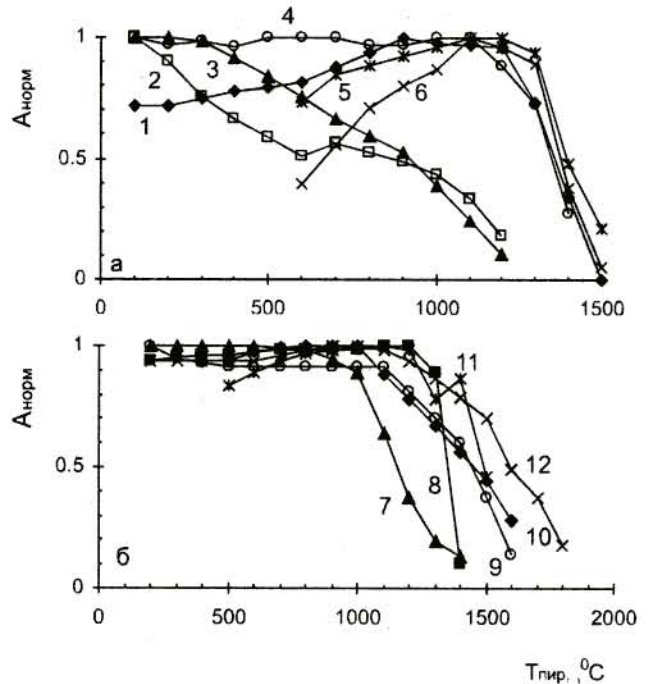


**Рис.7.** Ход нормированных кривых пиролиза селена при испарении с платформы [29] для различных форм никелевого модификатора: Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – (1–5), термически восстановленный Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – (6–9), NiCl<sub>2</sub> – (10–13), термически восстановленный NiCl<sub>2</sub> – (14–17). Молярное соотношение Ni/Se: 2, 6, 11, 14 – 3.4·10<sup>3</sup>; 3, 7, 10, 15 – 6.7·10<sup>2</sup>; 4, 8, 12, 16 – 6.7·10<sup>3</sup>; 5, 9, 13, 17 – 1.35·10<sup>4</sup>. 1 – чистый раствор селена (для сравнения)

Затем, после термического восстановления никеля углеродом атомизатора, происходит термостабилизация оставшейся части селена до обычного диапазона температур T<sub>пир</sub> = 1200-1300 °С. При этом вновь повышение молярного соотношения Ni/Se в 20 раз (от Ni/Se = 670) лишь незначительно увеличивает температуру стадии пиролиза селена.

Палладиевый химический модификатор успешно стабилизирует существование селена в графитовой печи до температур 900...1300 °С (рис. 8, [45]). Аномальный ход стадии пиролиза на крив. 2 с низкотемпературными потерями селена связан с тем, что селен и палладий были нанесены на разные (верхнюю и нижнюю) плоскости платформы, когда физический контакт данных компонентов в конденсированной фазе отсутствовал. Поэтому данная кривая пиролиза описывает термическое поведение чистого селена без модификатора (ср. с рис. 5).

В случае предварительного смешения компонентов при таком же молярном соотношении Pd/Se получается хорошая термическая стабилизация селена (рис. 8, крив. 4): повышение T<sub>пир</sub> практически на 1000 °С. При получении экспериментальной крив. 3, когда не обеспечивается высокая термическая стабильность селена, были ис-

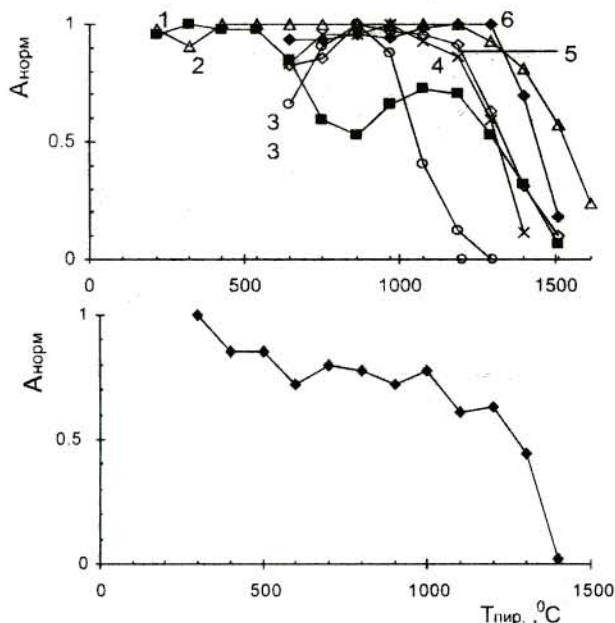


**Рис.8.** Нормированные кривые пиролиза селена в присутствии палладиевого химического модификатора при испарении с платформы (2 – Se и Pd на разных сторонах платформы) или стенки печи (1, 3, 7, 9-12). Молярное соотношение Pd/Se: 1 – 7.4·10<sup>2</sup> [42], 2 – 3.7·10<sup>2</sup> [27], 3 – 7.4 [42], 4 – 3.7·10<sup>2</sup> [27], 5 – 3.7·10<sup>3</sup> [38], 6 – 3.7·10<sup>3</sup> [38], 7 – 1.9·10<sup>2</sup> [33], 8 – 3·10<sup>3</sup> [43], 9 – 3.7·10<sup>2</sup> [32], 10 – 7.4·10<sup>3</sup> [44], 11 – 1.9·10<sup>3</sup> [30], 12 – 1·10<sup>3</sup> [33]. Химические формы палладия: нитрат – (1-4), 7, 12; хлорид – 6, 9; металл – 5, 8, 11; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub> – 10



пользованы самые низкие из рассмотренных молярные соотношения  $Pd/Se = 7.4$ . Принципиальных отличий кривых пиролиза селена при его испарении с платформы (крив. 4, 5, 8 и 10) или стенки печи (крив. 1, 3, 7-12) не прослеживается. Для хлоридной формы палладия возможны низкотемпературные потери селена при использовании малых температур стадии пиролиза (крив. 6).

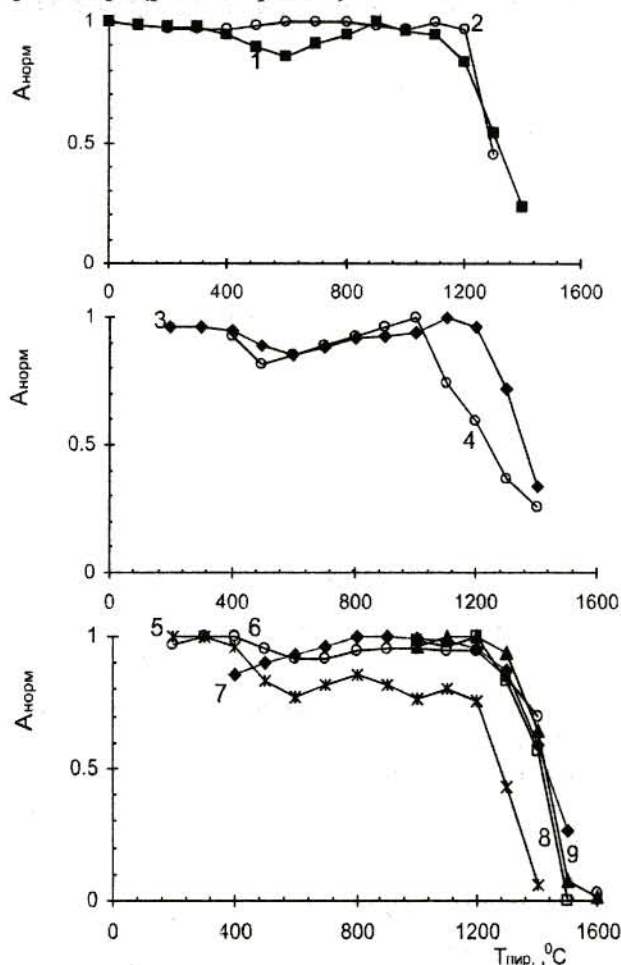
Медный химический модификатор может повышать температуру стадии пиролиза для селена до 1000-1200 °С (рис. 9). Однако ввод селена в органической форме приводит к его более ранней потере (крив. 3). Аномальное поведение кривой пиролиза 1 обуславливается, по-видимому, очень малым соотношением  $Cu/Se = 60$ . Влияние молярного соотношения  $Cu/Se$  на приведенных кривых прослеживается очень хорошо: крив. 1 для  $Cu/Se = 60$  и крив. 2 для  $Cu/Se = 12000$ . Кроме того, данные работы [24] показывают, что если при изменении  $Cu/Se$  от 60 до 1200 происходит резкое увеличение температуры стадии пиролиза селена (на 600-700 °С), то в диапазоне соотношения  $Cu/Se$  от 1200 до 12000 изменение  $T_{пир}$  очень мало: 50-100 °С. Различия в кривых пиролиза при испарении с платформы (крив. 3-5) или стенки печи (1, 2 и 6) не прослеживается.



**Рис.9.** Нормированные кривые пиролиза для водных растворов селена в присутствии меди (1-6), палладия и никеля (7) в качестве химических модификаторов при испарении с платформы или со стенки печи (1, 2, 6). Молярное соотношение  $Cu/Se$ : 1 – 60 [24], 2 –  $1.2 \cdot 10^4$  [24], 3 –  $6.2 \cdot 10^3$  [38], 4 –  $6.2 \cdot 10^3$  [38], 5 –  $6.2 \cdot 10^3$  [38], 6 –  $1.2 \cdot 10^4$  [39];  $Ni/Se$  и  $Pd/Se$ : 7 –  $1.3 \cdot 10^4$  и  $1.8 \cdot 10^4$  [39]. Химические формы меди, никеля и палладия – нитраты

Опубликованных данных по использованию для термостабилизации селена смешанного никель-палладиевого химического модификатора

мало. Представленная на рис. 9 кривая пиролиза 7 обнаруживает постепенные потери селена при 300...1000 °С. Нужно отметить, что подобное не слишком эффективное действие в области низких температур иногда наблюдается и для индивидуального никелевого химического модификатора (рис. 6, крив. 1).



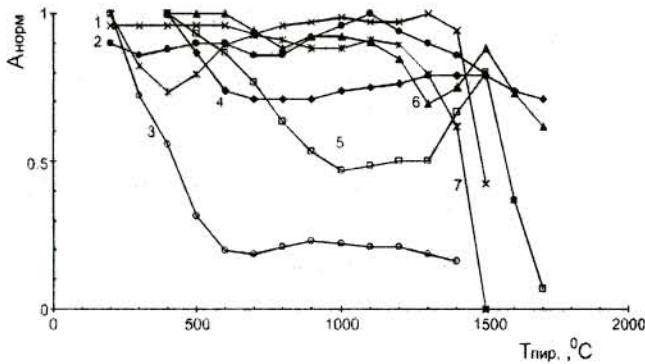
**Рис.10.** Нормированные кривые пиролиза селена в присутствии платинового (1, 2), рутениевого (3, 4) и родиевого (5 - 9) химических модификаторов при испарении с платформы или со стенки печи (1, 5, 7). Молярное соотношение  $Pt/Se$ : 1 – не указано [46], 2 –  $3.5 \cdot 10^3$  [43];  $Ru/Se$ : 3 –  $3.1 \cdot 10^3$  [43], 4 –  $1 \cdot 10^4$  [47];  $Rh/Se$ : 5 –  $1.5 \cdot 10^3$  [48], 6 –  $3 \cdot 10^3$  [43], 7 –  $7.7 \cdot 10^3$  [43], 8 (графитовая печь с поперечным нагревом) и 9 (печь с концевыми крышками) – не указано [49]. Химические формы платины: 1 –  $H_2PtCl_6$ , 2 – металл; рутения: 3 – металл, 4 – хлорид; родия: 5, 8, 9 – хлорид, 6 – металл, 7 –  $(NH_4)_3RhCl_6$

Платиновый (крив. 1 и 2), рутениевый (крив. 3 и 4) и родиевый (крив. 5-9) химические модификаторы показывают во многом аналогичное действие в отношении термостабилизации селена (рис. 10) до температур 1000...1200 °С (родиевый – до 1300 °С). При 400...600 °С наблюдаются некоторые потери селена, связанные с использованием хлоридных форм химических модификаторов. Влияние молярного соотношения модификатор/селен хорошо прослеживается только при большом различии этих значений в эксперимен-



те: например, крив. 3 и 4 или крив. 5 и 7. Различия в действии данных химических модификаторов при испарении с платформы (крив. 2-4, 6, 8 и 9) или стенки печи (крив. 1, 5 и 7) не прослеживается.

Иридиевый химический модификатор стабилизирует селен в графитовой печи до очень высоких температур: 1200...1500 °С (рис. 11). Хлоридная форма иридиевого соединения приводит к значительным низкотемпературным потерям селена (крив. 3). Кривые пиролиза 4, 5 и 6 получены методом ИСП-МС при электротермическом испарении проб. По крив. 4 и 6 можно видеть, что увеличение молярного соотношения Ir/Se приводит к более качественной термостабилизации селена. Можно отметить существенное различие в действии иридиевого модификатора, наносимого в виде постоянного покрытия (крив. 2 и 5), однако данных мало для общего заключения.

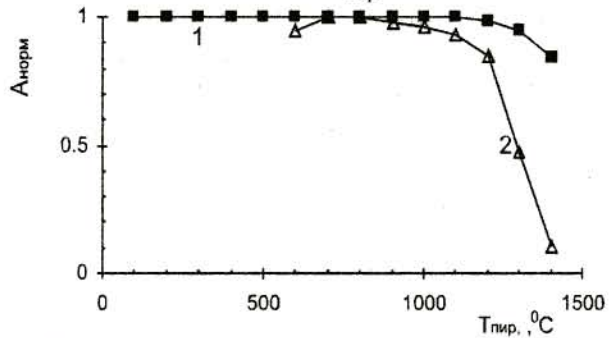


**Рис.11.** Нормированные кривые пиролиза селена в присутствии иридиевого химического модификатора при испарении с платформы. Молярное соотношение Ir/Se: 1 –  $3.3 \cdot 10^3$  [43], 2 – Ir покрытие [50], 3 – не указано [48], 4 –  $5 \cdot 10^3$  [19], 5 – Ir покрытие [19], 6 –  $1 \cdot 10^4$  [19], 7 –  $1.6 \cdot 10^3$  [43]. Химические формы иридия: хлорид – 3; металл – 1, 2, 4, 7; не указано – 5, 6

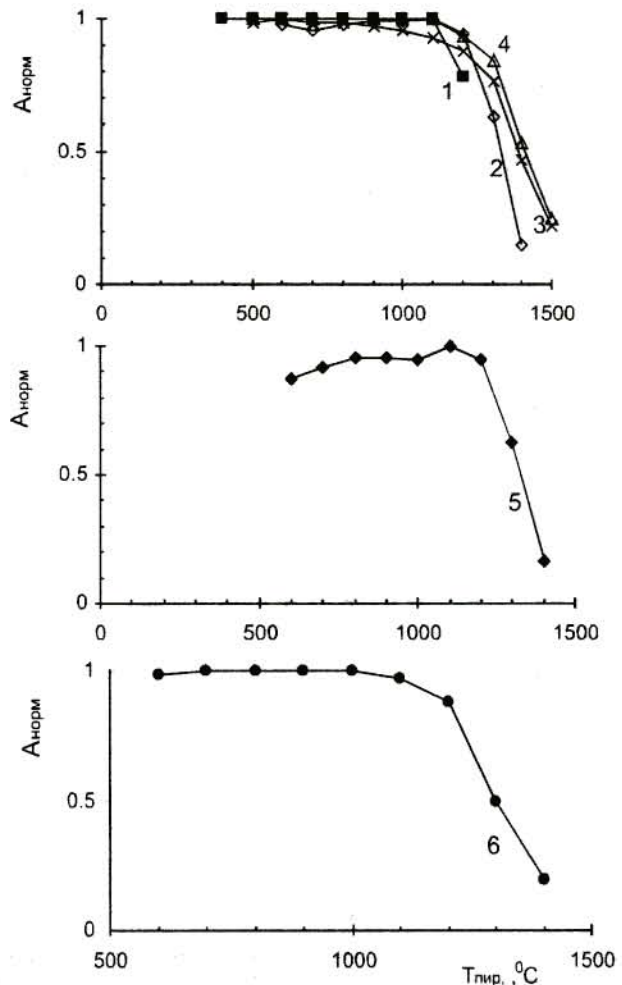
Оксидный магниевый химический модификатор достаточно эффективно термостабилизирует селен до  $T_{\text{пир}} = 1000 \dots 1200$  °С (рис. 12). Увеличение молярного соотношения Mg/Se существенно повышает значение  $T_{\text{пир}}$  для селена (ср. крив. 1 и 2). Но эффективность оксидных химических модификаторов по термостабилизации селена обычно меньше, чем модификаторов металлического типа: никеля, палладия и других благородных металлов (рис. 9–11).

Действие смешанных химических модификаторов оксидно-металлического типа в отношении селена показано на рис. 13. Очень успешно и стабильно повышает температуру стадии пиролиза селена до температур выше 1100 °С магний-палладиевый модификатор (крив. 1-4). Лучшая термостабилизация достигается здесь также для максимального соотношения химический модификатор/селен (крив. 4). Эффективную термоста-

билизацию селена демонстрируют магний-никелевый (крив. 5) и магний-медный (крив. 6) модификаторы. Однако в последнем случае достигается меньшее значение  $T_{\text{пир}}$ .



**Рис.12.** Нормированные кривые пиролиза для водных растворов селена в присутствии магниевого химического модификатора при испарении с платформы (1) или со стенки (2) печи. Молярное соотношение Mg/Se: 1 –  $1 \cdot 10^4$  [26], 2 –  $8 \cdot 10^2$  [39]. Химические формы магния – нитрат

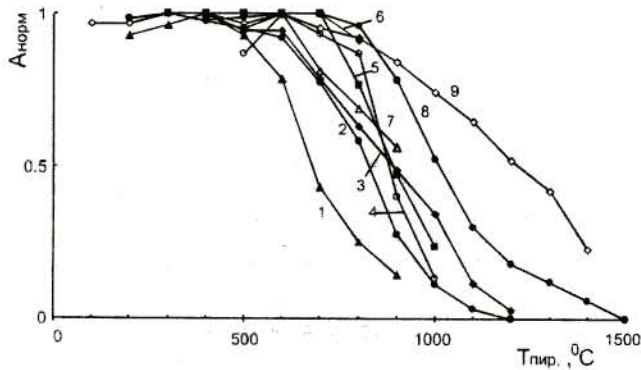


**Рис.13.** Нормированные кривые пиролиза для водных растворов селена в присутствии палладия и магния (1 - 4), никеля и магния (5), меди и магния (6) в качестве химических модификаторов при испарении с платформы или со стенки печи (6). Молярное соотношение Pd/Se и Mg/Se: 1 – не указано [5], 2 –  $1.9 \cdot 10^3$  и  $8 \cdot 10^2$  [39], 3 –  $6.2 \cdot 10^3$  и  $2.7 \cdot 10^3$  [37], 4 –  $9.3 \cdot 10^4$  и  $2.4 \cdot 10^5$  [34]; Ni/Se и Mg/Se: 5 –  $6.7 \cdot 10^3$  и  $1.3 \cdot 10^3$  [39]; Cu/Se и Mg/Se: 6 –  $6.2 \cdot 10^3$  и  $1.3 \cdot 10^3$  [39]. Химические формы палладия, магния, никеля и меди – нитраты

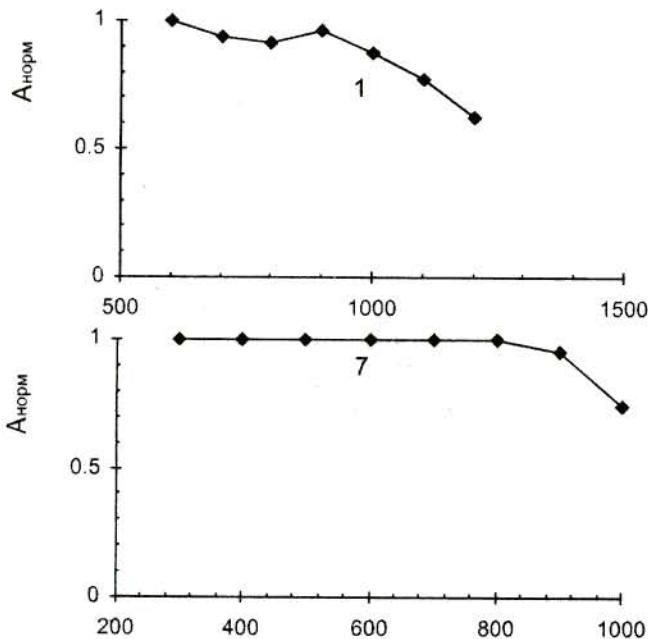


### 2.4. Кривые пиролиза для теллура

Для чистых водных растворов теллура опубликованные экспериментальные кривые пиролиза показывают, что диапазон температур  $T_{\text{пир}}$  может составлять от 400 до 700 °С (рис. 14). Рекомендуемые значения температуры стадии пиролиза теллура для различных коммерческих графитовых электротермических атомизаторов составляют обычно также 400-600 °С [11].



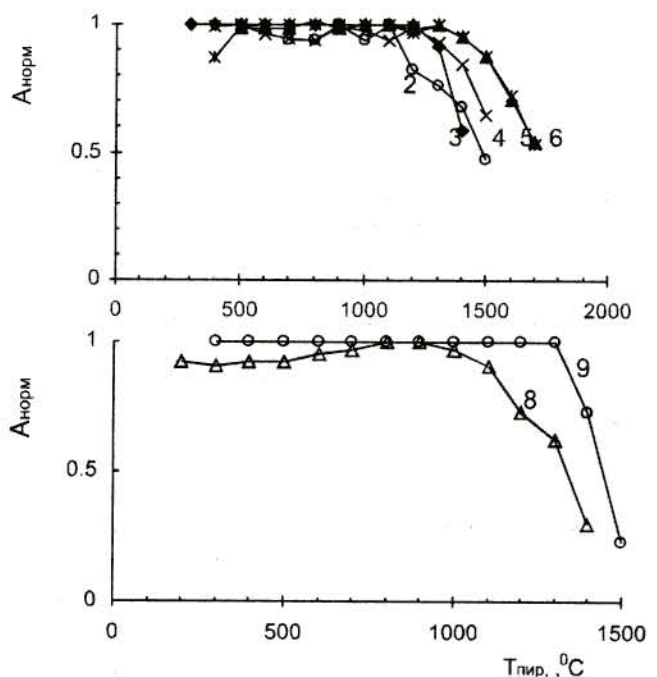
**Рис.14.** Нормированные кривые пиролиза для чистых водных растворов теллура при испарении с платформы или стенки (1, 2, 8, 9) печи. Дозировка  $Te$ , мг: 1 – 2 [51], 2 – 1.5 [52], 3 – 2 [53], 4 – 2 [54], 5 – не указана [5], 6 – 0.5 [26], 7 – 1.2 [4], 8 – 1.5 [44], 9 – не указана [36]. Химические формы теллура: 1-5, 7, 8 – нитрат, 6 – смесь нитрата и хлорида, 9 – хлорид



Отсутствует принципиальное различие в кривых пиролиза теллура при его испарении со стенки печи (крив. 1, 2, 8 и 9) или с платформы (крив. 3-7). Влияние химической формы теллура на его кривые пиролиза не прослеживается. Максимальная термостабилизация теллура наблюдается при испарении со стенки графитовой печи, не имеющей пиролитического покрытия (крив. 8). Отсутствие детальной информации о проведении эксперимента [51] не позволяет объяснить отличный от других ход низкотемпературных потерь селена на крив. 1.

Никелевый химический модификатор стабилизирует теллур в графитовой печи до 900-1000 °С (рис. 15, крив. 1).

Несколько более эффективное действие отмечено для палладиевого химического модификатора (крив. 2-6):  $T_{\text{пир}} = 1100...1300$  °С. Индивидуальный магниевый химический модификатор обеспечивает температуру пиролиза теллура около 900 °С (крив. 7). Применение смешанного магний-палладиевого химического модификатора не обеспечивает большей термической стабильности теллура в графитовой печи (крив. 8 и 9), чем индивидуальный палладиевый модификатор (крив. 2-6).



**Рис.15.** Нормированные кривые пиролиза для водных растворов теллура в присутствии никеля (1), палладия (2 - 6), магния (7), палладия и магния (8, 9) в качестве химических модификаторов при испарении с платформы или со стенки печи (1, 9). Молярное соотношение  $Ni/Te$ : 1 – не указано [51];  $Pd/Te$ : 2 –  $6 \cdot 10^4$  [55], 3 –  $1.2 \cdot 10^3$  [56], 4 –  $1.2 \cdot 10^3$  [53], 5 –  $1.2 \cdot 10^4$  [54], 6 –  $1.2 \cdot 10^4$  [53];  $Mg/Te$ : 7 –  $3.1 \cdot 10^4$  [26];  $Pd/Te$  и  $Mg/Te$ : 8 –  $1.8 \cdot 10^4$  и  $8.6 \cdot 10^3$  [51], 9 – не указано [5]. Химические формы палладия, магния и никеля – нитраты

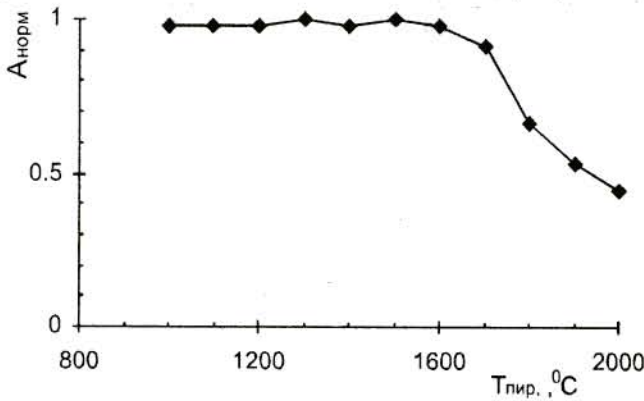
### 2.5. Кривые пиролиза для чистых растворов металлов-модификаторов

Температура стадии пиролиза для чистых растворов никеля составляет, по разным данным,

от 700 до 1400 °С [57-63] и даже 1600 °С (рис. 16) [47]. Рекомендуемые значения температуры стадии пиролиза никеля для различных коммерческих графитовых электротермических атомизато-

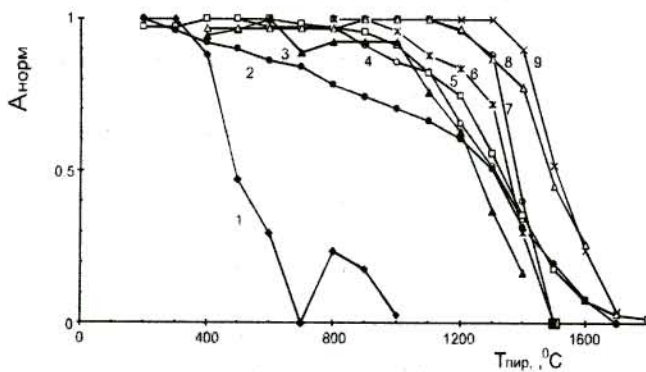


ров составляют обычно 1000...1400 °С [11].



**Рис.16.** Вид нормированной кривой пиролиза для чистого водного раствора никеля (дозировка никеля 0.8 нг) при испарении со стенки печи [64]. Химическая форма никеля: нитрат

Для чистых растворов палладия экспериментально зафиксирован основной диапазон температуры стадии пиролиза 900-1300 °С (рис. 17, крив. 3-9). Рекомендуемые температуры  $T_{\text{пир}}$  для различных коммерческих графитовых электротермических атомизаторов составляют 900...1450 °С [11].

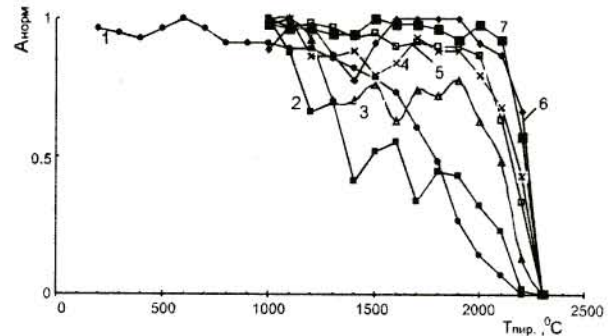


**Рис.17.** Нормированные кривые пиролиза для чистых водных растворов палладия при испарении с платформы (3, 8, 9) или стенки печи. Дозировка Pd, нг: 1 – 1 [65], 2 – 18 [66], 3 – 4 [67], 4 – не указана [3], 5 – 0.5 [68], 6 – 0.6 [12], 7 – 3 [12], 8 – 1 [69], 9 – 1000 [12]. Химические формы палладия: органический комплекс – 1; хлорид – 2, 8; нитрат – 3, 5; не указано – 4; восстановленный – 6, 7, 9

Очень хорошо прослеживается увеличение температуры стадии пиролиза с ростом дозировки палладия в графитовую печь (крив. 6, 7 и 9). Ранние потери палладия возможны при введении его в графитовую печь в виде органических комплексов (крив. 1) и хлоридов (крив. 2). Однако крив. 8 из работы [69] не показывает подобных потерь палладия для хлоридных растворов. Особых отличий кривых пиролиза при испарении палладия с платформы (крив. 3, 8 и 9) или стенки (крив. 1, 2, 4-7) графитовой печи не отмечено.

Предельная температура стадии пиролиза для иридия обычно превышает 1000 °С, но может варьировать (рис. 18) в различных публика-

циях в очень широких пределах: от 400 до 2000 °С. Часто указывается на возможность потери некоторой части иридия при температурах 1000...1500 °С, даже в случае нитратных растворов [70]. Достаточно отчетливо проявляется повышение температуры стадии пиролиза иридия с увеличением его дозировки в печь (крив. 1-4). Низкотемпературное восстановление иридия в печи до металла с использованием лимонной кислоты [70] обеспечивает самые высокие значения  $T_{\text{пир}} = 2000-2100$  °С (крив. 6 и 7), практически не зависящие от дозировки иридия в графитовую печь.



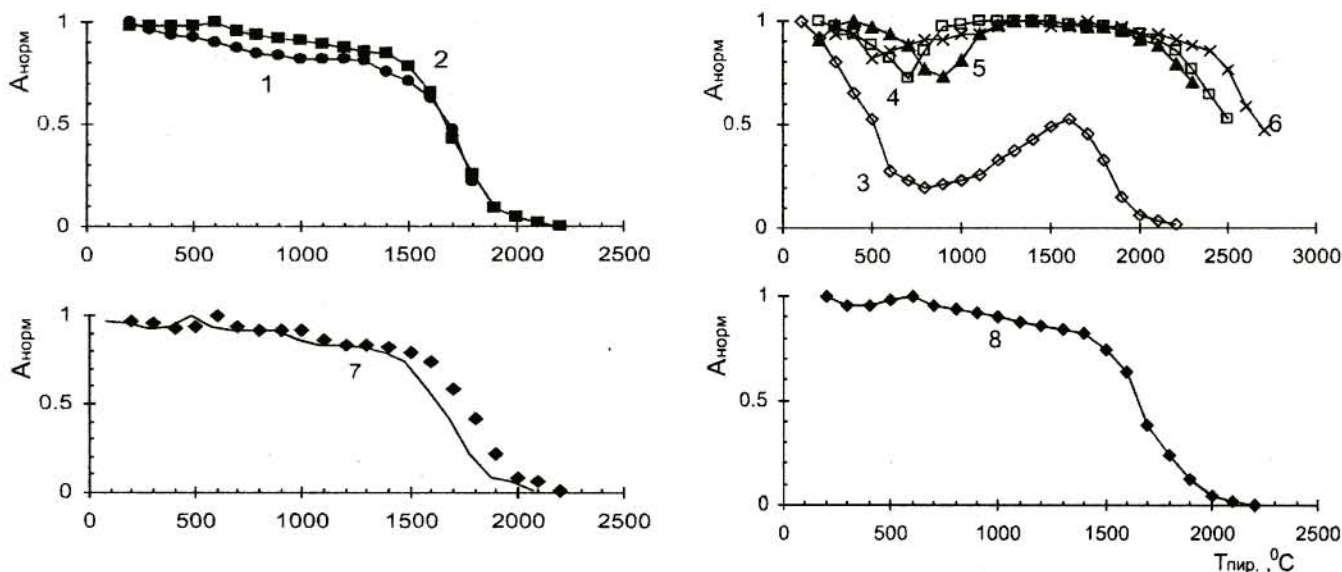
**Рис.18.** Нормированные кривые пиролиза для чистых водных растворов иридия при испарении с платформы или стенки (1) печи. Дозировка Ir, нг: 1 – 0.1 [68], 2 – 5 [70], 3 – 10 [70], 4 – 20 [70], 5 – 40 [70], 6 – 5 [70], 7 – 20 [70]. Химические формы иридия: (1 - 5) – нитрат; 6, 7 – цитрат

Температура стадии пиролиза для чистых растворов платины составляет 1300...1500 °С (рис. 19, крив. 1 и 2). Рекомендуемые температуры пиролиза платины для коммерческих атомизаторов составляют 1300...1600 °С [11]. Нитратная форма изучаемого раствора с осмием приводит к очень ранней по температуре потере этого элемента в газовую фазу (рис. 19, крив. 3). Хлорсодержащие и органические формы осмия также показывают уход части осмия в газовую фазу при температурах 500...1000 °С (крив. 4 - 6). Однако из данных форм, по-видимому, легче происходит образование металлического осмия при нагреве и температура стадии пиролиза может превышать 2000 °С.

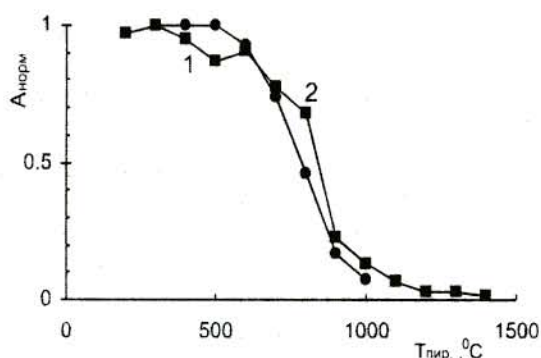
Температура стадии пиролиза рутения и родия может достигать 1400-1500 °С (рис. 19, крив. 7 и 8). Рекомендуемые температуры стадии пиролиза этих элементов для коммерческих атомизаторов составляют 600...1400 °С и 1300...1450 °С, соответственно [11].

Кривые пиролиза для чистых водных растворов серебра показывают (рис. 20), что наблюдение потерь серебра на стадии пиролиза возможно при температурах 400...600 °С. Диапазон температур стадии пиролиза, рекомендуемых для различных типов коммерческих электротермических атомизаторов составляет 400-900 °С [11].





**Рис.19.** Нормированные кривые пиролиза для чистых водных растворов платины (1, 2), осмия (3 - 6), рутения (7) и родия (8) при испарении со стенки печи. Дозировка Pt, нг: 1 - [65], 2 - 0.25 [68]; Os, нг: 3 - 0.5 [68], (4 - 6) - не указано [71]; Ru, нг: 7 - 0.5; Rh, нг: 8 - 0.1. Химические формы платины: 1, 2 - нитрат; осмия: 3 - нитрат, 4 и 6 -  $K_2[OsCl_6]$ , 5 - тиомочевинный комплекс осмия в HCl; рутения: 7 - нитрат; родия: 8 - нитрат. Время пиролиза, с: 1 - 16; 2, 3, 7 и 8 - 20; 4, 5 - 30; 6 - 1



**Рис.20.** Нормированные кривые пиролиза для водных растворов серебра при испарении с платформы. Дозировка Ag, нг: 1 - 0.2 [72], 2 - 0.1 [73]

Использование химических модификаторов металлического типа достаточно сильно увеличивает температуру  $T_{\text{пир}}$  для серебра (рис. 21) – до 1000...1200 °С. Причем в случае палладия (крив. 1) наблюдается больший эффект термостабилизации серебра, чем для иридия (крив. 2). Это связано, по-видимому, с применением существенно превышающего молярного соотношения Pd/Ag над Ir/Ag ( $2 \cdot 10^6$  и  $5.6 \cdot 10^3$ , соответственно).

Для постоянного рутениевого покрытия в двух работах наблюдаются практически одинаковые кривые пиролиза (крив. 3 и 4), показывающие небольшие потери серебра на стадии пиролиза уже выше 600-700 °С и резкое возрастание уровня потерь при  $T_{\text{пир}} > 1100-1200$  °С. Использование смешанного магний-палладиевого химического модификатора обеспечивает (крив. 5 и 6) эффект термостабилизации серебра несколько меньший, чем для одного палладия (крив. 1). Но это вновь связано, по-видимому, с использованием значи-

тельно большего молярного соотношения Pd/Ag в случае индивидуального палладиевого химического модификатора (крив. 1).

### 2.6. Сопоставительные характеристики кривых пиролиза элементов

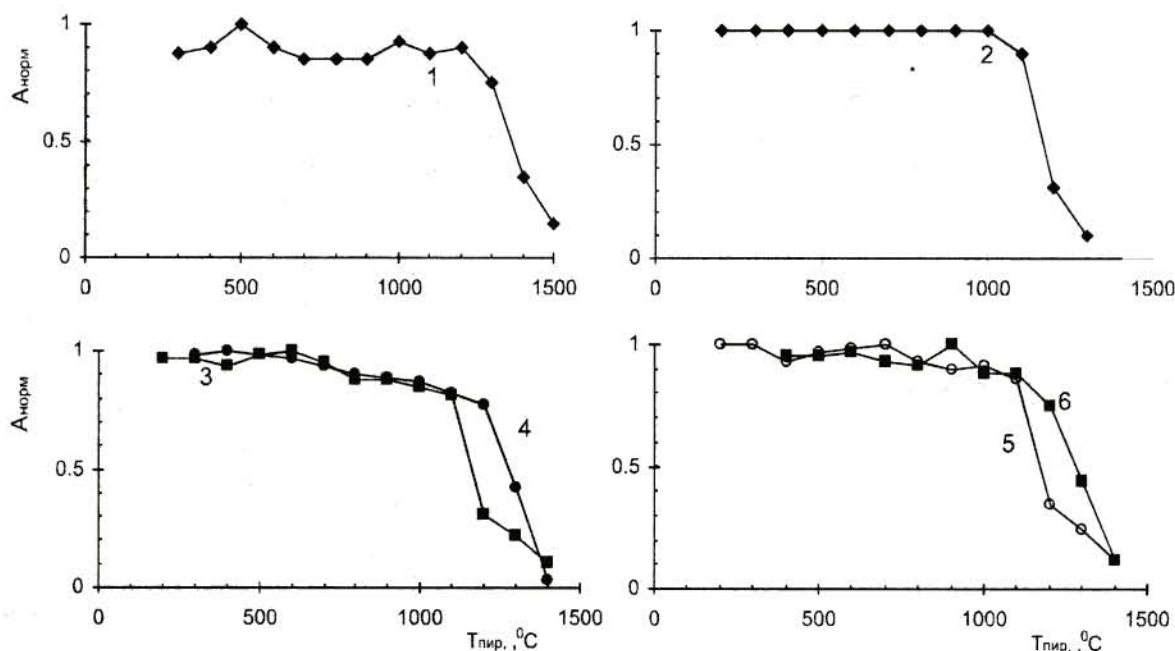
Таким образом, рассматривая многочисленные кривые пиролиза, полученные в достаточно разных экспериментальных условиях для мышьяка, селена, теллура в виде чистых растворов и в присутствии наиболее часто используемых химических модификаторов металлического и оксидного типа, а также для чистых водных растворов элементов-модификаторов, можно сделать следующие обобщения.

1. Ход кривых пиролиза элементов не зависит от способа регистрации аналитического сигнала. При использовании метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и электротермическим испарением проб, когда аналитический сигнал обусловлен любыми формами определяемого элемента, попадающего в ионный источник, и при атомно-абсорбционной регистрации сигнала в случае электротермической атомизации, когда фиксируется только атомарное поглощение элемента, наблюдается практически близкий ход кривых пиролиза.

2. Экспериментальный характер кривых пиролиза определяемых элементов зависит от полного качественного и количественного химического состава термодинамической системы, реализуемом в месте дозировки пробы.

3. Отмечено существенное снижение темпе-





**Рис.21.** Нормированные кривые пиролиза для водных растворов серебра при испарении с платформы в присутствии различных химических модификаторов. Молярное соотношение Pd/Ag: 1 -  $2 \cdot 10^6$  [73]; Ir/Ag: 2 -  $5.6 \cdot 10^3$  [74]; Ru/Ag: 3 - 0.2 нг Ag нанесены на рутениевое покрытие печи [72], 4 - 0.1 нг Ag нанесены на рутениевое покрытие печи [73]; Pd/Ag и Mg/Ag: 5 -  $5.1 \cdot 10^4$  и  $3.3 \cdot 10^5$  [72], 6 -  $1.5 \cdot 10^5$  и  $4.4 \cdot 10^5$  [73]. Используемые химические формы элементов-модификаторов: 1, 5, 6 - нитраты; 2 - не указано; 3, 4 - металл

ратур  $T_{\text{пир}}$  для органических форм некоторых аналитов в чистом растворе (Se – рис. 5 и Pd – рис. 17) и хлоридов палладия (рис. 17). Но в большинстве случаев различная неорганическая химическая форма определяемого элемента в его чистых растворах практически не влияет на значение температуры стадии пиролиза для As, Se, Te, Ir, Pt, Ru и Ag. По-видимому, это связано с процессами диссоциации и гидролиза неорганических химических соединений аналита на стадии сушки и в первоначальной фазе стадии пиролиза [7].

4. Неорганическая химическая форма определяемого элемента практически не влияет на температуру стадии пиролиза при использовании химических модификаторов металлического и оксидного типа. Однако при вводе селена в органической форме вместе с медным модификатором (рис. 9) наблюдались низкотемпературные потери селена.

5. Наиболее сильно влияет на ход кривой пиролиза и температуру стадии пиролиза химическая форма элемента-модификатора: наблюдаются низкотемпературные потери при определении As с палладиевым и иридиевым модификаторами в хлоридной форме (рис. 2 и 4), с никелевым модификатором во фторидной форме – рис. 3; при определении Se с никелевым (рис. 7), палладиевым (рис. 8), иридиевым (рис. 11) платиновым, рутениевым и родиевым (рис. 10) модификаторами в хлоридной форме.

6. Не отмечается существенных различий в

кривых пиролиза при испарении элемента из чистого раствора или в присутствии химического модификатора со стенки атомизатора, верхней или нижней плоскости платформы. Однако действие химического модификатора проявляется лишь при наличии физического контакта между модификатором и определяемым элементом в конденсированной фазе на стадиях сушки и пиролиза (пиролиз селена с палладиевым модификатором – рис. 8).

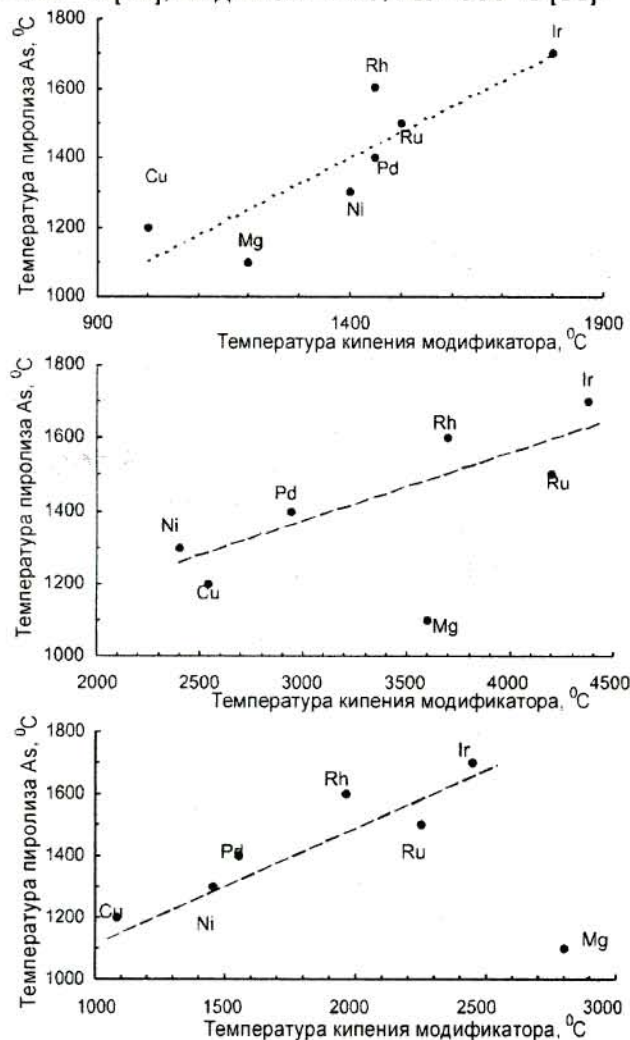
7. Предельные температуры стадии пиролиза As, Se и Te в присутствии химических модификаторов металлического типа коррелируют с температурами плавления и кипения этих металлов (рис. 22). Соответствующие температурные точки для оксида магния (оксидный магниевый модификатор) не соответствуют этим зависимостям. Но наблюдается общая зависимость между предельными температурами стадии пиролиза указанных аналитов в присутствии химических модификаторов металлического и оксидного типа и температурами стадии пиролиза этих элементов-модификаторов.

8. Различие температур стадии пиролиза для чистых растворов рассмотренных определяемых элементов (As, Se, Te) в практически идентичных, но выполненных на разных приборах, экспериментах различных авторов, может достигать 200-400 °C и даже более (рис. 1, 5 и 14).

Например, для селена, обладающего очень низкой температурой стадии пиролиза, диапа-



зон опубликованных температур  $T_{\text{пир}}$  достигает даже 500 °C (рис.5). Очень большие диапазоны экспериментальных температур стадии пиролиза можно наблюдать для Pd (рис. 17) и Ir (рис. 18). Диапазон рекомендуемых  $T_{\text{пир}}$  для As, Se и Te в методических условиях коммерческих атомизаторов (одинаковые химические формы элемента, близкие свойства материала поверхности атомизатора) составляет всего лишь 100-200 °C [11]. Однако для других рассматриваемых здесь элементов этот диапазон может быть и существенно больше: Ag – 500, Mg – 400, Pd – 550, Pt – 300, Ru – 800 °C [11]; но для Cu – 200, Rh – 150 °C [11].



**Рис.22.** Сопоставление предельных температур стадии пиролиза для мышьяка в присутствии различных химических модификаторов с некоторыми температурными характеристиками действующих химических форм этих модификаторов (Cu, Pd, Ni, Rh, Ru, Ir – металлы; Mg – оксид) - температурой плавления и температурой кипения, а также температурой стадии пиролиза элемента-модификатора

9.Различие температур стадии пиролиза для As, Se и Te с использованием одинаковых химических модификаторов в практически идентичных, но выполненных на разных приборах, экспериментах различных авторов, может состав-

лять 200-300 °C и, в некоторых случаях, даже 500-600 °C (табл. 1).

10. При малом молярном соотношении химический модификатор/определяемый элемент (до 100) повышение термостабильности определяемого элемента наблюдается, но прирост температуры  $T_{\text{пир}}$  мал, а действие химического модификатора можно считать неустойчивым (As с палладий-никелевым модификатором – рис.4; Se с никелевым (рис.6), палладиевым (рис. 8) и медным (рис. 9) модификатором). Увеличение этого соотношения до 5000-10000 очень сильно повышает термостабилизацию определяемых элементов в графитовой печи (Pd/As на рис. 2; Ni/Se на рис. 6 и 7; Pd/Se на рис. 8; Cu/Se на рис. 9; Ru/Se и Rh/Se на рис. 10; Ir/Se на рис. 11; Mg/Se на рис. 12; (Pd+Mg)/Se на рис. 13; Ir/Ag и Pd/Ag на рис. 21). Дальнейшее возрастание данного соотношения также увеличивает температуру  $T_{\text{пир}}$ , но уже в гораздо меньшей степени.

11. Для оксидного магниевого модификатора наблюдается меньшая эффективность термостабилизации As, Se и Te по сравнению с металлическими (никелевым, палладиевым, рутениевым, родиевым, платиновым, иридиевым) или смешанным (магний-палладиевый) модификаторами.

12. Не прослеживается отчетливого различия в температурах стадии пиролиза для условий введения химического модификатора каждый раз с дозировкой пробы или использовании непрерывного модификатора: As (рис. 4) и Se (рис. 11) с иридиевым модификатором.

13. Для As, Se и Te не прослеживается определенного влияния количества дозируемого в графитовую печь определяемого элемента на температуру стадии пиролиза (экспериментально изучены лишь небольшие диапазоны варьирования дозировки элементов в графитовую печь) в чистых растворах. Однако для палладия и нитратной формы иридия (специально проведенные эксперименты, представленные на рис. 17 и 18, соответственно) хорошо видно повышение до определенного предела температуры  $T_{\text{пир}}$  с ростом дозировки определяемого элемента.

14. Вид поверхности графитового атомизатора оказывает существенное влияние на ход кривых пиролиза элементов. Испарение элемента с поверхности пористого графита или поверхности печи без пиролитического покрытия значительно увеличивает температуру  $T_{\text{пир}}$  (As на рис. 1; Te на рис. 14). Испарение определяемого элемента в присутствии химического модификатора с таких поверхностей графита также существенно повышает температуру  $T_{\text{пир}}$  (As с палла-



диевым модификатором на рис. 2; As с никелевым модификатором на рис.3)

15. Изменение защитной аргоновой атмосферы печи на азотную приводит, по-видимому, лишь к кажущемуся повышению температуры стадии пиролиза. Это объясняется более низкой температурой поверхности печи в проточной атмосфере азота, имеющего большую теплопроводность, при одинаковых мощностях питания печи.

16. Для полного и более точного сопоставления данных в публикациях зачастую не хватает подробных экспериментальных условий проведения эксперимента, принятых авторами, по-видимому, как мало значимые (например, рис. 4, 10, 14 и др.). Очень мало опубликованных данных, удостоверяющих, что использованная длительность стадии пиролиза достаточно для полного протекания термохимических преобразований

Таблица 1

Диапазоны температур стадии пиролиза для As, Se и Te с использованием различных химических модификаторов и некоторые характеристики последних (для обобщения результатов привлечены дополнительные литературные данные)

Химический модификатор				Температура стадии пиролиза определяемого элемента, °C			
Условный тип	Условное название	Температурные точки «модифицирующей» формы, °C [75]		Температура стадии пиролиза элемента-модификатора, °C	As	Se	Te
		Плавление	Кипение				
Металлический	Медный	1083	2543	(800-1000)	500-1200 [76-80]	650-1200 [2, 76]	500-1000 [76, 81]
	Палладиевый	1554	2940	900-1300 (900-1450)	1000-1400	900-1300	900-1100 [76]
	Никелевый	1455	2900	(1000-1400)	1100-1300	1000-1300	1100-1300
Металлический	Платиновый	1769	3800	1300-1500 (1300-1600)	-	1200	1000-1300 [82]
	Рутениевый	2250	4200	1200-1500 (600-1400)	1250-1500 [2, 12, 82, 83]	1200-1350 [2, 12, 82, 83]	1100-1350 [2, 83]
	Родиевый	1963	3700	1000-1500 (1300-1450)	1000-1600 [12, 83]	1200-1400 [83]	1100-1350 [2, 83]
	Иридиевый	2447	4380	1100-2000	1100-1700	1200-1500	1000-1400 [84]
	Осмиевый	3027	5000	500-2000	-	-	-
Оксидный	Магниевоый	2800	3600	(800-1200)	900-1100	1000-1200	900
Смешанный	Палладий-магниевоый	-	-	-	1000-1300	1000-1200	1100-1300

Примечание: приведенные в скобках значения температуры стадии пиролиза элемента-модификатора соответствуют температурам, рекомендуемым для коммерческих атомизаторов [11]

### 3. Изучение механизма действия неорганических химических модификаторов

Экспериментальные исследования механизма действия химических модификаторов при помощи различных методов опубликованы в очень большом числе работ, обобщенных в обзорах [24, 53, 85-92 и др.]. На основе изучения обширных литературных данных можно выделить основные предлагаемые механизмы действия неорганических химических модификаторов при ЭТА-ААС:

- реакции обмена;

- окклюзия определяемого элемента менее летучей матрицей химического модификатора;
- адсорбция;
- катализ;
- образование активных центров на поверхности атомизатора;
- образование индивидуальных соединений;
- образование твердых растворов.

Рассмотрим данные механизмы подробнее, опять же, в первую очередь, ориентируясь на действие химических модификаторов в приложении к определению As, Se и Te.



### 3.1. Реакции обмена

Галогенидные матрицы вносят наибольшие помехи при ЭТА-ААС из-за потерь определяемых элементов при низких температурах стадии пиролиза, создания сильного неселективного поглощения света и неполной диссоциации соединений аналита на стадии атомизации [10]. Введение избытка азотной кислоты, нитрата аммония или щавелевой кислоты позволяет отогнать галогениды из матрицы пробы на стадиях сушки (частично) и пиролиза за счет простых обменных химических реакций. Тем самым достигается уст-

ранение или ослабление указанных трудностей.

Механизм действия данных химических модификаторов не вызывает никаких сомнений. Их возможности лимитируются главным образом количеством модификатора, внесенного в графитовую печь [10]. По остальным показателям, характеризующим основные закономерности действия химических модификаторов и рекомендации по их подбору, эти химически активные добавки практически не соответствуют остальным группам модификаторов с другими механизмами действия (табл.2).

Таблица 2

Соответствие предлагаемых механизмов действия неорганических химических модификаторов экспериментально установленным закономерностям и рекомендациям по подбору ХМ

Механизм действия химических модификаторов	Основные закономерности действия неорганических химических модификаторов						Рекомендации по подбору неорганических химических модификаторов			
	Образование собственных тугоплавких соединений	Влияние количества модификатора	Использование избытка модификатора	Большая эффективность ХМ с меньшей атомной массой	Синергический эффект для смешанных модификаторов	Увеличение $T_{\text{пир}}$ , $T_{\text{ат}}$ , $T_{\text{п.сигн}}$	Изменения в форме сигнала абсорбции	Существование стабильных соединений ХМ на стадии пиролиза	Включение летучих соединений аналита в матрицу ХМ	Подобие или противоположность свойств аналита и ХМ
Реакции обмена	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-
Окклюзия	-	+	+	-	+	+	-	+	-	-
Адсорбция	-	+	+	-	+	-?	+	-	-	-
Катализ	-	-	-	-	+	?	-	-	-	-
Образование активных центров	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-
Образование химических соединений	+	-	-	-	+	+	+	-	+	-
Образование твердых растворов	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Примечание:  $T_{\text{п.сигн}}$  – температура появления сигнала атомарного поглощения.

Необходимо отметить, что механизм действия за счет реакций обмена проявляют также нитраты и оксалаты металлов, а также фосфаты аммония, традиционно используемые для дальнейшего снижения летучести аналитов в графитовой печи.

### 3.2. Адсорбция и окклюзия

В большом числе публикаций в качестве воз-

можного механизма действия химических модификаторов предлагается адсорбция аналита на поверхности модификатора, а также окклюзия аналита в тело матрицы или модификатора.

Например, в работе [91] рассмотрены процессы, происходящие с аналитом в графитовой печи в присутствии смеси нитратов магния и палладия. Автор предполагает, что стабилизирующий эффект для аналита происходит от его поглоще-



ния гидроксидом магния, образующимся при термогидролизе химического модификатора во время сушки и пиролиза. Допускается, что этот механизм может действовать и в смеси других химических модификаторов, содержащих два и более термостабилизирующих агентов.

При изучении действия различных солей в качестве химических модификаторов для As предположено [14, 93], что стабилизирующий эффект нитратов металлов зависит, в основном, от физических взаимодействий, таких как сорбция или окклюзия аналита в твердых оксидах, образующихся при разрушении нитратов. Для хлоридов, по мнению этих авторов, процесс атомизации зависит от включения оксидов или хлорида мышьяка в матрицу хлорида химического модификатора, которая может быть гидролизованной или нет.

Авторы работы [15], рассматривая термостабилизирующее действие солей никеля и меди, пришли к заключению, что эффективность химического модификатора зависит от его добавленного количества, что обусловлено его химическим или физическим воздействием на аналит. Например, большая вероятность физического механизма, приводящего к улавливанию соединений селена избытком химического модификатора, по мнению авторов, следует из задержки появления аналита на стадии атомизации. Аналогичным образом, исходя из того, что температура появления сигнала Te возрастает с увеличением количества палладиевого химического модификатора, авторы [53] предполагают, что данный модификатор обеспечивает термическую стабилизацию теллура путем физических взаимодействий. При этом данные авторы оспаривают предположение, что термостабилизацию вызывает образование простых интерметаллических связей между палладием и аналитом.

Предположение о физической природе стабилизации фосфора химическим модификатором NaF было сделано в работе [94]. Авторы отметили, что аналит остается в матрице химического модификатора до стадии атомизации.

В работе [95], посвященной исследованию эффективности различных форм палладиевого модификатора, сделан вывод о том, что при использовании нитрата палладия возможно соосаждение селена путем окклюзии, а также совместной кристаллизации или образования химических соединений.

В обзоре [3] упоминается, что возможность сильного связывания некоторых летучих элементов (Al, As, B, Cu, Co, Fe, Ge, P, Se и Si) (почему-то к

летучим элементам авторы отнесли Al и Si) определенными модификаторами (рассматриваются Mo (VI) и V (VI)) может возникать из-за возможного улавливания этих аналитов внутри тетрагональных полостей, существующих в сферической структуре гетерополикислот.

Экспериментально возможность термической стабилизации аналита за счет адсорбции показана в работах [24, 53, 88]. Так, например, в работе [88] методом масс-спектрального анализа установлено поглощение  $\text{SeO}_2$ , образующегося на поверхности NiO. Возможность поглощения образующихся газообразных соединений селена никелем или медью предполагается по результатам исследований сканирующей электронной микроскопией в [24].

В обзоре [90] упоминается такой возможный механизм модификации золота аскорбиновой кислотой: термическое разложение аскорбиновой кислоты приводит к появлению на поверхности платформы пленки углерода, которая преимущественно адсорбирует атомы золота, что приводит к задержке аналитического сигнала. Но в случае селена предполагается, что данный элемент адсорбируется на активных центрах палладия. Вероятность того, что оксид селена может хемосорбироваться на поверхности оксида палладия также предполагается в работе [95].

В работе [86] для группы аналитов (Al, Ba, Be, Ca, Mg, Se, Sr, V и Y) при исследовании газовой фазы электротермического испарителя методом масс-спектрометрии в большинстве случаев наблюдались низшие оксиды элементов. На основании этого авторами был сделан вывод о том, что атомизация происходит через диссоциативную хемосорбцию газообразных оксидов на поверхности графита (для As, Se, Al и элементов второй группы, кроме Be).

При изучении [92] физическими методами процессов, идущих на поверхности атомизатора, было отмечено, что, по-видимому, молибден в неокислотных растворах адсорбируется на дислокациях или шероховатых местах, а в кислотных растворах наблюдается распределение кластеров на поверхности или в шероховатостях графита.

Как известно адсорбцией называется концентрирование (поглощение) веществ (адсорбатов) из объема фаз на поверхности раздела между ними, например, из газа или раствора на поверхности твердого тела или поглощение на границе раздела жидкость-жидкость, жидкость-газ [96, 97]. Адсорбция происходит под влиянием молекулярных сил поверхности адсорбента и ведет к уменьшению свободной поверхностной энергии. При



физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность, а при химической, когда происходит поглощение вещества с образованием химического соединения (хемосорбция), – нет.

В качестве адсорбентов обычно выступают высокодисперсные тела с большой наружной или внутренней поверхностью, на которой происходит адсорбция соприкасающихся веществ. Адсорбционные свойства адсорбента определяются природой твердого тела, химическим составом и состоянием поверхности, степенью ее химической и геометрической неоднородности, величиной удельной поверхности, размерами и характером пор. С ростом температуры физическая адсорбция уменьшается, так как вследствие возрастания энергии теплового движения все большая часть молекул адсорбата становится способной преодолеть притяжение к поверхности – происходит десорбция. Физическая адсорбция обратима, она уменьшается с уменьшением концентрации адсорбата. Хемосорбция обычно необратима.

Обычно адсорбция сопровождается выделением тепла. Теплоты физической адсорбции мало отличаются от теплот конденсации и составляют от 1...5 (простые молекулы) до 10...20 (большие молекулы) ккал/моль. Теплоты хемосорбции близки к теплотам химических реакций: 10...100 ккал/моль.

Согласно [98], окклюзией называется поглощение (растворение) газов твердыми металлами или расплавами с образованием твердых или жидких растворов или химических соединений. Окклюдируемые газы распределяются повсему объему. Этим окклюзия отличается от адсорбции [96].

Проявление окклюзии или адсорбции представляется, на первый взгляд, наиболее простым и подходящим объяснением механизма действия химических модификаторов в графитовой печи, так как данные процессы неизбежно проявляются в любой многокомпонентной термодинамической системе, содержащей несколько фаз. Соответственно, эти механизмы в той или иной степени удовлетворяют многим закономерностям действия неорганических химических модификаторов и рекомендациям по их подбору (табл. 2).

Однако признание окклюзии или адсорбции в качестве основных механизмов действия химических модификаторов предлагается очень редко, особенно в последние годы. Отсутствуют работы, посвященные теоретической оценке эффективности действия химических модификаторов за счет этих процессов в реальных условиях анализа и прогнозирования таких наиболее вероятных модификаторов для конкретных систем «ана-

лит – матрица пробы».

Это связано, по нашему мнению, с тем, что отсутствует воспроизводимость механизма действия химических модификаторов при любом изменении рассматриваемой термодинамической системы, отсутствуют представления о количественной стороне протекания этих процессов и, самое главное, наблюдаются существенные противоречия ряду закономерностей действия неорганических модификаторов и рекомендаций по их подбору (табл. 2). По этим причинам данные механизмы действия химических модификаторов не могут выступать в качестве универсальных.

### 3.3. Катализ

Чаще всего каталитический механизм действия химических модификаторов в ЭТА-ААС предполагается у металлов платиновой группы (МПГ), которые являются хорошо известными в химии катализаторами для восстановления оксидов металлов, а также карбидов [10].

Например, в работах [92, 99, 100] предполагается каталитическое действие металлического палладия на низкотемпературное восстановление оксидов аналита в графитовой печи. На основе схожести между восстановлением палладиевого химического модификатора графитом поверхности печи или водородом с обычной процедурой подготовки катализатора, в работе [101] сделано предположение о том, что восстановление оксида аналита графитом атомизатора в присутствии палладия приводит к образованию твердого раствора между аналитом и палладием. Высокая эффективность и универсальное действие палладиевых химических модификаторов происходят, по мнению авторов [92], из-за легкости образования металла из его соединений и уникальных каталитических свойств металлического палладия.

Авторы [92] также сообщают, что соли никеля и палладия способствуют восстановлению соединений определяемых элементов при сравнительно низкой температуре стадии пиролиза. Восстановленные аналиты образуют интерметаллические соединения с металлическими Pd и Ni, тем самым минимизируя потери аналита в виде летучих хлоридов и оксидов.

В работах А.Б. Волынского с соавторами [9, 101-103 и др.] при объяснении достигаемой чувствительности определений элементов и термостабилизирующего действия соединений металлов платиновой группы и карбидов переходных металлов очень часто предпочтение отдается каталитическому механизму.



Авторами работы [104] отмечается, что карбиды переходных металлов имеют электронную структуру, подобную металлам платиновой группы. Поэтому, по мнению этих авторов, гидриды аналитов, вводимых в графитовую печь, могут подвергаться каталитической диссоциации на карбидном покрытии, как это имеет место на покрытии МПГ. В работе [101] высказано предположение, что представители этих групп химических модификаторов, проявляя подобие действия на основе сходства их каталитических свойств, ускоряют процессы восстановления неорганических соединений или термическое разрушение органометаллических соединений и летучих гидридов в графитовой печи.

В работе [103], посвященной систематическому рассмотрению процессов, определяющих эффективность действия трех наиболее эффективных и широко применяющихся групп химических модификаторов (соединений металлов платиновой группы, тугоплавких карбидов и органических соединений), рассмотрены возможные каталитические процессы, которые могут происходить в графитовой печи с участием химических модификаторов. По мнению автора [103], основное влияние на эффективность действия химических модификаторов оказывают процессы образования соединений металлов платиновой группы с определяемыми элементами на стадиях сушки и пиролиза. Например, предполагается, что в системе  $C-Na_2SeO_3-Pd$  уже на стадии сушки между соединениями селена и мелкодисперсным металлическим Pd возникает сильное «хемосорбционное/химическое взаимодействие», препятствующее потере летучих соединений. На основании этого автором сделан вывод о каталитическом действии палладия, хотя в этой же работе отмечено, что палладий и другие металлы платиновой группы могут принимать непосредственное участие в реакциях химического восстановления соединений селена графитом.

Снижение неселективного поглощения при определении селена в работе [50] объяснено каталитическим действием поверхности с напыленным иридием.

Как известно, катализом называется явление изменения скорости реакции под действием веществ (катализаторов), многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции, но восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав [96, 97]. При положительном катализе реакция протекает с большей скоростью, чем без катализаторов, при от-

рицательном – с меньшей или даже практически полностью подавляется. Явление катализа не связано с изменением свободной энергии катализатора. Взаимодействие реагирующих веществ с катализатором не приводит к образованию стабильной формы промежуточного соединения.

Характерной особенностью катализа является сохранение катализатором своего состава в процессе реакции, хотя во многих случаях наблюдается изменение структуры катализатора, а иногда и его состава в результате взаимодействия с некоторыми компонентами реакционной смеси. В большинстве технических процессов небольшое количество катализатора способствует превращению весьма значительных количеств реагирующих веществ. Многие катализаторы обладают избирательностью действия. Каталитическая активность смеси катализаторов обычно не аддитивна и иногда значительно превосходит активность компонентов, взятых в отдельности.

Из анализа работ, посвященных возможному каталитическому механизму действия химических модификаторов в графитовой печи при ЭТАААС, видно, что выводы о проявлении данного механизма базируются, в основном, только на предположениях, в то время как экспериментальных доказательств практически очень мало и они не однозначны. В некоторых случаях объяснение действия химических модификаторов процессами катализа явно излишни, так как экспериментально наблюдаемые процессы имеют отчетливый и простой характер протекания химических реакций (например, по обменному механизму [9]). Отсутствуют работы, посвященные теоретической оценке эффективности действия химических модификаторов каталитического действия в реальных условиях анализа и прогнозирования таких наиболее вероятных модификаторов для конкретных систем «аналит – матрица пробы».

Каталитический механизм действия химических модификаторов практически не соответствует основным закономерностям действия неорганических модификаторов и рекомендациям по их подбору, выработанным на основе огромного экспериментального материала (табл. 2). Создание универсальной теории, объясняющей и предсказывающей действие неорганических химических модификаторов на основе каталитических процессов, по нашему мнению, невозможно, так как, кроме отмеченных выше причин, в качестве химических модификаторов при ЭТАААС очень часто выступают вещества, заведомо не обладающие каталитическими свойствами.



### 3.4. Образование активных центров на поверхности атомизатора

Объяснение механизма действия химических модификаторов образованием активных центров на поверхности атомизатора достаточно популярно у исследователей [86, 95, 105 и др.].

Например, в работе [93], посвященной изучению поведения индия в графитовой печи с различными химическими модификаторами, делается вывод о том, что эффективная термическая стабилизация индия возможна, когда частицы модификаторов могут предотвращать восстановление оксида индия, закрепившись за активные центры на графите, особенно при возможности существования углеродных оболочек вокруг эти частиц.

По мнению авторов работы [90], изучавших атомизацию золота методом ИСП-МС с электро-термическим испарением, сделан вывод о том, что многократные циклы атомизации увеличивают число активных центров на графитовой поверхности. Одним из механизмов модификации селена палладием в графитовой печи предполагается адсорбция селена на активных центрах палладия.

В [15] рассматривается гипотеза, что действие химических модификаторов наиболее благоприятно на активных центрах. По мнению авторов, это особенно верно для режима аэрозольного ввода пробы, который имеет следствием образование новых активных центров, на которых могут быть удержаны, например, соединения As. Активные центры или активированная поверхность обычно являются итогом процессов окисления с участием кислорода, что подтверждается физическими методами анализа. Авторы предполагают, что основным механизмом термической стабилизации химическими модификаторами (рассматриваются соединения тория, циркония и ванадия) является все-таки образование твердых оксидных растворов на основе изоморфизма или межслойных соединений. Но данному процессу должно благоприятствовать любое изменение поверхности атомизатора, которое изменяет количество активных центров.

При изучении поведения селена в присутствии никелевого химического модификатора авторы [88] предположили, что окисляющая поверхность в графитовой печи, получаемая при добавлении химического модификатора, вызывает сдвиг сигнала Se в область более высоких температур из-за того, что  $\text{SeO}_{2(\text{ж. тв})}$  собирается в активных центрах окисляющей поверхности.

Согласно [106] активными центрами обычно называют атомы, ионы или радикалы, обладающие неспаренными электронами и проявляю-

щие вследствие этого очень высокую реакционную активность. В химической кинетике активными центрами называют промежуточные продукты реакций, обладающие особенно высокой реакционной способностью. Появление в реакционной системе активных центров может происходить в результате термического распада молекулы, диссоциации молекулы при столкновении с квантом света, а также в результате столкновения двух ненасыщенных молекул. В гетерогенном катализе активными центрами называют небольшие участки поверхности катализатора, на которых протекает реакция. Реагирующие вещества легко образуют на активных центрах промежуточные соединения, что приводит к снижению энергии активации реакции. В некоторых случаях на активных центрах твердой поверхности происходит распад насыщенной молекулы на атомы или радикалы, которые ведут цепь превращений в объеме

На основе анализа вышеприведенных работ, выполнения основных закономерностей действия неорганических химических модификаторов и рекомендаций по их подбору (табл. 2) можно говорить о том, что, образование активных центров в графитовой печи, конечно, имеет место (например, проявление влияния материала поверхности атомизатора и «возраста» печи), но ни в коем случае не носит определяющий характер в механизме термостабилизации аналитов. Отсутствуют какие-либо работы, посвященные теоретической оценке эффективности проявления активных центров на процесс химической модификации в реальных условиях анализа и прогнозирования наиболее вероятных химических модификаторов подобного действия для конкретных систем «аналит – матрица пробы». Скорее всего, данный процесс играет вспомогательную роль в термохимических процессах, имеющих место в графитовой печи при внесении химических модификаторов.

### 3.5. Образование индивидуальных химических соединений

Гораздо более многообещающим механизмом действия химических модификаторов представляется образование индивидуальных термостабильных соединений с прочными химическими связями между определяемым элементом и химическим модификатором. Существует большое количество работ, в которых предлагается или доказывается именно этот механизм.

Методами масс-спектрометрии установлено образование химических соединений между аналитом и химическими модификаторами в рабо-



тах [85, 86, 89, 92]. Различными методами анализа поверхности установлено существование сферических агломератов аналита и химических модификаторов в [87, 92]. Возможное образование различных химических соединений в качестве механизма действия химических модификаторов предполагается в работах [24, 85-87, 89, 91, 92], в том числе низколетучих соединений «модификатор - аналит» (смешанные оксиды и интерметаллиды) [14, 38, 95, 102-111].

С использованием сканирующей электронной микроскопии найдено образование в графитовой печи селенидов [24] и арсенидов палладия в присутствии палладиевого химического модификатора [92]. Добавление такого модификатора стабилизирует селен в графитовой печи до 1200 °С [97]. При этом селен, находящийся в растворах в форме селенистой кислоты, при низких температурах, по мнению авторов, образует с палладием нелетучий селенит палладия. С увеличением температуры последний переходит в более устойчивую форму, возможно, в смешанные оксиды палладия и селена или соединения  $Pd_xSe_y$ . Подобное действие предполагается авторами и при использовании палладий-магниевого модификатора или нитрата магния, а также для других аналитов - теллура, мышьяка и сурьмы.

Предполагаемый механизм модификации селена палладием через образование химических соединений, связанных с графитовой подложкой, и включающих в себя Se, Pd и O, приведен в обзоре [90], что не исключает, по мнению автора, гипотезу о физической природе термической стабилизации аналита палладием.

При изучении механизма модификации селена палладием методами масс-спектрометрии и рентгеновской абсорбционной спектроскопии авторы [89] пришли к выводу, что вид химического преобразования селена в графитовой печи зависит от начальной степени окисления палладия. Но в любом случае происходит образованию соединений селена с палладием. Например, точно установлено образование соединений  $Se_xPd_y$ . Интерметаллические соединения могут существовать в графитовой печи как кристаллиты на графитовой подложке или внедряться в нее. Авторами отрицается образование промежуточных и замещенных твердых растворов селена в палладии.

В работе [86] с помощью методов масс-спектрометрии было установлено, что при добавлении нитрата палладия образуется переходное комплексное соединение  $[Pd_xAs_yO_m]$ , предотвращающее потери аналита во время стадии пиролиза и диссоциирующее с освобождением As при темпе-

ратуре атомизации. Для магния, по мнению авторов, возможна стабилизация графитом с образованием  $MgC_2$  и  $Mg_2C_3$ .

Высокая эффективность и универсальное действие палладиевых модификаторов происходят, по мнению авторов [92], из-за легкости образования металла из его соединений и уникальных каталитических свойств металлического палладия. Образование химических соединений с палладием предполагается в работе [95].

Авторы работы [112] на основании экспериментальных данных принимают, что механизм действия палладиевого и никелевого модификатора включает в себя образование PdAs, NiAs и NiAs<sub>2</sub>, на стадии пиролиза. Известно, что соединения никель-мышьяк имеют точку плавления 800 °С, а палладий-мышьяк – (900-1100) °С. Подобные соединения образуются также с медью и кобальтом при медленном подъеме температуры (100 °С/с). Результаты масс-спектропии подтверждают образование в графитовой печи соединений  $Pd_nAs_mO_l$ , которые в процессе атомизации разрушаются до PdAs, а затем и до свободных атомов As. Соединения типа  $Pd_nSe_mO_l$  подвергаются разрушению до PdSe, а затем, в процессе атомизации, до свободного Se. Механизм действия платинового и родиевого модификаторов аналогичным образом включает в себя образование соединений PtSe и RhSe с более высокой температуры атомизации.

При изучении термостабилизирующего действия солей никеля и меди авторы [24] пришли к заключению, что стабилизация селена зависит от количества добавленных химических модификаторов в результате его химического или физического воздействия: образование селенидов с никелем или медью и/или из-за улавливания соединений селена избытком модификатора.

Отмечается [83], что многие элементы способны образовывать химические соединения и твердые растворы с благородными металлами. Поскольку в присутствии восстановителя такие аналиты, как As, Ge, In, P, Se, Te и Tl, существуют в графитовой печи в элементарном виде, то их относительно высокая электроотрицательность предполагает образование сильных химических связей между аналитом и модификатором из числа металлов платиновой группы.

В обзоре [91], посвященном механизму действию химических модификаторов металлов платиновой группы, отмечено, что с помощью рентгеновских методов было установлено существование в графитовой печи на стадии пиролиза множества разнообразных интерметаллических соединений



химических модификаторов с аналитами (PdSe, Pd<sub>4</sub>Se, Pd<sub>17</sub>Se<sub>15</sub>, Rh-Mg-Se, Pd-Te и Pd<sub>5</sub>Te<sub>4</sub>, PdS и др.), обеспечивающих термическую стабилизацию аналитов. Отмечается, например, что без химического модификатора селен хорошо диффундирует в слой графита, а палладиевый модификатор тормозит этот процесс, образуя соединения Se<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>O<sub>z</sub> и Se<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>. Аналогично для мышьяка предполагается образование Pd<sub>x</sub>As<sub>y</sub>O<sub>m</sub> и As<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>.

При изучении действия химических модификаторов из числа металлов платиновой группы [103] было замечено, что основное влияние на эффективность модификаторов оказывают процессы образования соединений металлов с определяемыми элементами на стадиях сушки и пиролиза.

Термическая стабилизация аналита при модификации поверхности платформы благородными металлами происходит, по мнению авторов работы [105], улавливанием аналита в каплях восстановленного металла-модификатора с образованием между ними твердофазного раствора и/или интерметаллических соединений. Для вольфрамового покрытия платформы термическая стабилизация может происходить также через образование соединений вольфрама с аналитом, например, AsW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

Образование межслойных (intercalation) соединений аналита и графита, обусловленных слоистой структурой графита, по мнению авторов работы [100] объясняется эффект стабилизации и даже сверхстабилизации ряда аналитов. Многие металлы, определяемые методом ЭТА-ААС, легко образуют труднолетучие фосфаты, что позволяет существенно повысить температуру стадии пиролиза [10].

Существуют работы, в которых предполагается образование низколетучих соединений модификатора не с аналитом, а с матрицей пробы. Так, например, в работе [113] термостабилизация селена приписывается образованию соединений фосфора (мешающего элемента) с палладиевым модификатором. Но при этом отрицается образование соединений химического модификатора с аналитом.

Потери селена, связанные с фосфором, могут объясняться совместным улетучиванием селена с РО или внедрением фосфора в графитовую поверхность, что мешает появлению активных центров графита [44]. Авторами данной работы также предложен механизм термической стабилизации селена путем связывания мешающего элемента фосфора, как палладиевого аддукта или через образование различных соединений Pd<sub>x</sub>P<sub>y</sub>. Такие же процессы, по мнению авторов, могут

иметь место и для родия.

Как известно, под химическим соединением понимается индивидуальное химическое вещество, состоящее из атомов различных элементов [96]. К химическим соединениям относят все вещества, в которых атомы одного или различных элементов соединены между собой тем или иным видом химической связи. Химические соединения обладают однородностью и их состав следует постоянным, простым и кратным отношениям.

Из вышеприведенных работ, прослеживания основных закономерностей действия неорганических химических модификаторов и рекомендаций по их подбору (табл. 2), следует сделать вывод, что образование индивидуальных термически стабильных соединений между определяемым элементом и химическими модификаторами вполне возможно. Данный механизм в ряде случаев достаточно надежно и достоверно объясняет процессы термостабилизации аналита или образования легколетучих соединений матричных элементов в графитовой печи. Для подтверждения механизма сделано несколько расчетных попыток определения вероятности образования индивидуальных химических соединений, на основе возможных отдельных реакций взаимодействия. Но, к сожалению, исходя из этого механизма, мы не можем, например, объяснить такие факты, как необходимость значительного избытка химического модификатора по отношению к определяемому элементу, влияние его атомной массы на эффективность действия, а также требование изоморфизма в рекомендациях по подбору модификаторов.

### 3.6. Образование твердых растворов

Опубликовано достаточно большое количество работ, посвященных механизму термостабилизации аналитов в графитовой печи на основе образования твердых растворов между химическим модификатором и аналитом.

О такой возможности, не исключая вероятности образования индивидуальных соединений между определяемым элементом и химическим модификатором, говорится в работах [5, 38, 53, 83, 85, 87, 100, 107]. Экспериментально образование твердых растворов подтверждено в [85, 91] методами масс-спектрометрии и электронной микроскопии.

При изучении действия перманентного вольфрам-родиевого покрытия (т.е. химического модификатора) платформы графитовой печи [105] выдвинуто предположение, что термическая стабилизация аналита происходит путем его улав-



ливания в каплях восстановленного металла-модификатора с образованием твердофазного раствора и/или интерметаллических соединений между аналитом и химическим модификатором. По мнению некоторых авторов [91, 105], сплошное покрытие поверхности печи металлами платиновой группы, когда графит физически отделен от аналита и не может способствовать его восстановлению, может замедлить образование данных интерметаллических соединений и/или твердых растворов, увеличивая потери аналита путем испарения.

В работе [3] обращается внимание на то, что более легкими для теоретической интерпретации являются действия металлических химических модификаторов (Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt и Au), которые остаются в графитовой печи в элементарной форме до начала стадии пиролиза. Соединения данных химических модификаторов легко восстанавливаются до элементарной формы на ранней стадии пиролиза и дают возможность образования тугоплавких твердых растворов с рядом аналитов. Отмечается, например, что аналиты, которые, согласно справочным данным, могут образовывать твердые растворы с палладием, хорошо термостабилизируются этим химическим модификатором. Аналогичным образом в работе [83] указано, что многие аналиты способны образовывать соединения и твердые растворы с металлами платиновой группы.

В работе [91] подчеркивается, что все металлы платиновой группы легко взаимодействуют с большинством металлов и со всеми полупроводниками, образуя твердые растворы (нестехиометрические сплавы) и стехиометрические интерметаллические соединения. В присутствии больших избытков металлов платиновой группы аналиты могут атомизироваться из нестехиометрических твердых растворов или сплавов.

При изучении реакций на поверхности атомизатора в работе [92] сделан вывод, что восстановленные в графитовой печи Pb, Zn, As и палладиевый химический модификатор образуют стабильные интерметаллические твердые растворы во время стадии пиролиза. Атомы аналита остаются в кристаллической решетке Pd до температуры, достаточно высокой для ее разрушения.

Согласно исследованиям авторов [85] атомизация Se и As в графитовой печи происходит путем диссоциативной адсорбции, а термическая стабилизация аналитов является итогом образования с палладием химических соединений или твердого раствора.

Внедрение аналитов при высоких температу-

рах в решетку термически устойчивого оксида магния предполагается в работе [91]. Авторы распространяют данный механизм термостабилизации аналитов и на смеси химических модификаторов.

Предполагается [5], что механизм термостабилизации As, Bi, In, Pb, Sb, Se, Sn, Te и Tl смесью нитратов палладия и магния обусловлен включением аналитов в матрицу палладия или даже путем образования подобия «сплава» с аналитом.

В работе [95] считается возможным термостабилизация селена, в частности, путем совместной кристаллизации. Растворение теллура в расплавленном палладии или его оксиде во время пиролиза и/или стадии атомизации допускается по данным [53].

Предполагается [15], что, оксиды мышьяка могут демонстрировать некоторые изоморфные свойства с оксидом модификатора (Th, Zr и V) и затем могут включаться в межслойные соединения, высокая термическая стабильность которых хорошо известна [100]. По мнению авторов [15] этому процессу может благоприятствовать любое изменение поверхности атомизатора, которое изменяет количество активных центров.

Термическая стабилизация аналитов может происходить [105] через взаимодействия с различными соединениями W, образующимися в графитовом атомизаторе, например, изоморфно замещая одним атомом аналита один атом W в решетке  $WO_x$ ; образованием соединений вольфрама с аналитом (типа  $AsW_{12}O_{40}$ ); или внедрением летучих элементов в тугоплавкие соединения W.

В работе [3] отмечается, что эффективной термической стабилизации аналитов могут способствовать как условия образования более сильных химических связей между аналитом и химическим модификатором, так и более высокая термическая стабильность оксидов в контакте с графитом. В данной работе авторы объясняют эффект термостабилизации аналитов в графитовой печи изоморфизмом получающихся оксидов. Но при этом они отмечают, что наблюдаются явные исключения из механизма термостабилизации аналита химическим модификатором по этому механизму, так как термостабилизации аналитов модификатором возможна без выполнения условий изоморфизма или когда аналит сам по себе является менее летучим, чем матрица.

Как известно, растворы являются однофазными системами, образованными не менее чем двумя независимыми компонентами [96]. Кристаллическую решетку твердого раствора образуют частицы этих веществ, размещенные друг отно-



сительно друга неупорядоченно. Иными словами, твердый раствор представляет собой смешанный кристалл [97]. Состав растворов, в отличие от состава химических соединений, может в известных пределах изменяться непрерывно. В отличие от механических смесей растворы обладают гомогенностью и наличием возрастания энтропии при смешении компонентов. Теории растворов изложены в работах [94, 114 и др.].

Из анализа литературных источников можно сделать заключение, что механизм образования твердых растворов удовлетворяет многим экспериментальным данным, основным закономерностям действия неорганических химических модификаторов и рекомендациям по их подбору (табл. 2). Именно с точки зрения образования твердых растворов замещения и внедрения объясняется требование изоморфизма, при подборе соответствующего химического модификатора для определенного аналита, т.к. немаловажную роль в данном случае будут играть близости атомных и ионных радиусов, электроотрицательности, потенциалов ионизации элементов, типа кристаллической решетки. Только для механизма образования твердых растворов сделаны наиболее убедительные расчеты вероятности реализации таких процессов [114].

Но в случае данного механизма не удастся объяснить то, что, например, существует несомненная стабилизация селена палладиевым химическим модификатором без выполнения условий изоморфизма. В то же время изоморфный с селеном магниевый модификатор индивидуально оказывается достаточно слабым химическим модификатором. Механизм образования изоморфных твердых растворов не может объяснить действие смешанных модификаторов.

### Выводы

1. В методе атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией элементов для снижения и устранения матричных помех, а также улучшения чувствительности определений, требуется обязательное использование химических модификаторов.

2. Число применяемых в ЭТА-ААС химических модификаторов достаточно велико. Наиболее часто используются неорганические химические модификаторы, обладающие лучшей эффективностью действия. Выбор химических модификаторов для конкретных систем «аналит - матрица пробы» осуществляется только экспериментально на основе эмпирически установленных закономерностей их действия.

3. При рассмотрении многочисленных экспериментальных результатов действия неорганических химических модификаторов отчетливо виден значительный разброс, и даже противоречивость между собой многих количественных и качественных показателей. В то же время прослеживаются некоторые общие закономерности действия химических модификаторов, проявляемые на качественном и количественном уровне.

4. Предложено много различных механизмов, качественно объясняющих действие неорганических химических модификаторов в графитовой печи (реакции обмена, окклюзия, катализ, адсорбция, а также образование активных мест, химических соединений или твердых растворов). Каждый из этих механизмов может в какой-то мере проявляться в термохимических процессах, протекающих в графитовой печи, но все они имеют некоторые серьезные противоречия с экспериментальными данными.

5. Наиболее перспективными для дальнейшего теоретического рассмотрения являются механизмы образования химических соединений и твердых растворов между аналитами и химическими модификаторами. Эти механизмы чаще подтверждаются экспериментальными исследованиями. Только по этим механизмам имеется несколько попыток теоретической оценки вероятности их реализации.

Исходя из проведенного критического рассмотрения обширных экспериментальных данных можно теперь сформулировать некоторые общие требования к теоретической модели действия неорганических химических модификаторов.

6. Экспериментальные данные по кривым пиролиза элементов при электротермической атомизации проб в атомно-абсорбционном анализе или электротермическом испарении в методах масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой практически одинаковы и должны описываться общей теоретической моделью термохимических процессов.

7. Теоретическая модель термохимических процессов на стадии пиролиза должна учитывать качественно и количественно полный химический состав термодинамической системы, реализуемой в локальном участке термической ячейки (атомизатор или испаритель): материал поверхности атомизатора, аналит, модификатор, защитная или активная атмосфера.

8. При теоретическом рассмотрении термохимических процессов на стадии пиролиза для чистых растворов аналитов и в присутствии хими-



ческих модификаторов можно не учитывать исходную химическую неорганическую форму аналитов в растворах, а оперировать с их оксидной формой, получаемой в результате гидролиза и диссоциации исходных солевых форм. В случае рассмотрения исходных органических форм аналитов такой подход не всегда приемлем. Данные положения справедливы и для аналитов в присутствии химических модификаторов.

9. Исходная химическая форма модификатора, присутствующего в анализируемом растворе в гораздо большем количестве, чем аналит, должна обязательно учитываться теоретической моделью в поведении аналита и модификатора в последовательности термохимических превращений, протекающих при реализации стадии сушки и пиролиза.

10. Действие химических модификаторов металлического и оксидного типа на стадии пиролиза экспериментально проявляется только при их физическом контакте в конденсированной фазе и должно быть отражено подобным взаимодействием в теоретической модели.

11. Теоретическая модель должна учитывать термическую последовательность термохимических превращений, протекающих при реализации стадии пиролиза с аналитом и химическим модификатором, количественно отражать экспериментально наблюдаемую связь температуры стадии пиролиза аналита с характерными температурными точками эффективно действующей химической формы модификатора.

12. Полное количественное совпадение экспериментальных и рассчитанных кривых пиролиза элементов из-за большого расхождения экспериментальных данных и ограничений теоретических моделей может быть только случайным.

12. Правильно теоретически рассчитанные кривые пиролиза элементов должны соответствовать их экспериментально наблюдаемому диапа-

зону температур стадии пиролиза  $T_{\text{пир}}$ , отражать их характер и все тенденции изменения при одновременно учитываемых параметрах эксперимента и модели.

14. Теоретическая модель должна описывать экспериментально наблюдаемые зависимости между предельными температурами стадии пиролиза  $T_{\text{пир}}$  и молярным соотношением химический модификатор/аналит (ХМ/Ан): малая степень увеличения  $T_{\text{пир}}$  до ХМ/Ан = 100, существенное увеличение  $T_{\text{пир}}$  при повышении ХМ/Ан до  $10^4$  и замедление прироста  $T_{\text{пир}}$  при дальнейшем возрастании ХМ/Ан.

15. Теоретическая модель должна отражать экспериментально наблюдаемую меньшую эффективность магниевых модификаторов в термостабилизации элементов, чем металлических или смешанного магний-палладиевых химических модификаторов.

16. Теоретическая модель должна одинаково описывать термохимические процессы термостабилизации аналита на стадии пиролиза для условий введения химического модификатора каждый раз в виде раствора с дозировкой пробы или использовании непрерывного модификатора. Однако данное положение нуждается в большем экспериментальном подтверждении.

17. Теоретическая модель должна отражать экспериментально наблюдаемую для палладия и нитратной формы иридия связь между дозировкой аналита в термическую ячейку (атомизатор или испаритель) и предельной температурой стадии пиролиза. Но обязательно необходимы экспериментальные данные, подтверждающие или опровергающие эту корреляцию для других аналитов или их других химических форм.

18. Теоретическая модель термохимических процессов на стадии пиролиза не должна учитывать место дозировки и испарения пробы: стенка печи или платформа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tsalev D.L. Chemical modification in electrothermal atomic absorption spectrometry / D.L.Tsalev, V.I.Slaveikova // In "Advances in Atomic Spectroscopy". V. IV. / Ed. J. Sheddon. Greenwich, Connecticut: JAI Press Inc, 1998. P. 27-150
2. Tsalev D.L. Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry / D.L.Tsalev, V.I.Slaveikova, P.B.Mandjukov // Spectrochimica Acta Rev. 1990. V. 13, N. 3. P. 225-274.
3. Tsalev D.L. Searching for new approaches to matrix modification in electrothermal atomic absorption spectrometry / D.L.Tsalev, V.I.Slaveikova, P.B.Mandjukov // Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik. Bodensee-werk Perkin-Elmer GmbH, Uberlingen, 1989. P. 177-205.
4. Cheu S.-F. Determination of arsenic, selenium and mercury in fish samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / S.-F.Cheu, S.-J.Jiang // J. Anal. Atom. Spectrom. 1998. V.13, №7. P. 673-677.
5. Schlemmer G. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry / G.Schlemmer, B.Welz // Spectrochimica Acta. Part B. 1986. V.41, №11. P.1157-1165.
6. Бейзель Н.Ф. Применение модификаторов мат-



- рицы при определении микропримесей в сложных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / Н.Ф.Бейзель, Ф.И.Даман., Г.Р.Фукс-Поль, И.Г.Юделевич // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48, № 8. С. 1254-1278.
7. Пупышев А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа: Курс лекций. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2003. 442 с.
8. Tsalev D.L. Searching for new approaches to matrix modification in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry / D.L.Tsalev, V.I.Slaveikova, P.B.Mandjukov // *Chemia Analytica*. 1990. V. 35. P. 267-282.
9. Volynsky A.B. Investigation of the mechanisms of the action of chemical modifiers for electrothermal atomic absorption spectrometry: what for and how? / A.B.Volynsky // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1998. V. 53. P. 139-149.
10. Волинский А.Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / А.Б.Волинский // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 10. С.1015-1032.
11. Пупышев А.А. Теоретическая оценка температуры стадии пиролиза при электротермической атомизации проб / А.А.Пупышев // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 8. С.790-798.
12. Slaveykova V.I. Preatomization behavior of palladium in electrothermal atomic-absorption spectrometry / V.I.Slaveykova, P.K.Stoimenov, S.G.Manev, D.L.Lazarov // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1997. V. 52. P. 1259-1267.
13. Uggerud H.T. Modifier effects from palladium and iridium in the determination of arsenic and antimony using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / H.T.Uggerud, W.Lund // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1999. V.54. P. 1625-1636.
14. Cabon J.Y. Effects of various salts on the determination of arsenic by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Direct determination in seawater / J.Y.Cabon // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. V.367. P.714-721.
15. Castro M.A. Behavior of thorium, zirconium and vanadium as chemical modifiers in the determination of arsenic by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry / M.A.Castro, C.Garcia-Olalla, L.C.Robles, A.J.Aller // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2002. V.57. P. 1-14.
16. Бейзель Н.Ф. Послойное определение мышьяка и галлия в кремнии методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией в присутствии модификаторов матрицы / Н.Ф.Бейзель, Г.-И.Хейнрих, Г.Эмрих, И.Г.Юделевич // *Высококачественные вещества*. 1991. № 5. С. 165-169.
17. Total As in seafood as determined by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometry-longitudinal Zeeman background / C.Santos, F.Alava-Moreno, I.Lavilla, C.Bendicho // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V.15. P. 987-994.
18. Pszonicki L. Modifier effects in the determination of arsenic, antimony and bismuth by electrothermal atomic absorption spectrometry / L.Pszonicki, J.Dudek // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V.14. P.1755-1760.
19. Pozebon D. Determination of arsenic, selenium and lead by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using iridium-coated graphite furnace / D.Pozebon, V.L.Dressler, A.J.Curtius // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V.13, №1. P.7-11.
20. Barbosa F. Determination of arsenic in sediment and soil slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry using W-Rh permanent modifier / F.Barbosa, E.C.Lima, F.J.Krug // *Analyst*. 2000. V.125. P.2079-2083.
21. Орлова В.А. Электротермическое атомно-абсорбционное определение мышьяка после автоклавной пробоподготовки / В.А.Орлова, Э.М.Седых, В.В.Смирнов и др. // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45, №5. С.933-941.
22. Pohl B. The determination of As, Bi, Pb, Sb and Te in nickel alloys by atomic absorption spectroscopy / B.Pohl // *Varian AA Instruments at Work. AA-73*. 1987. 6 p.
23. Volynsky A.B. Application of colloidal palladium modifier for the determination of As, Sb and Pb in a spiked sea water sample by electrothermal atomic absorption spectrometry / A.B.Volynsky, S.Akman, C.E.Dogan, U.Koklu // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2001. V.56. P.2361-2369.
24. Mahmood T.M. Physical behaviour of nickel and copper modifiers used in the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry / T.M.Mahmood, H.Qiao, K.W.Jackson // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1995. V.10. P.43-47.
25. Fairman B. Simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in aqueous matrices by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / B.Fairman, T.Catterick // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V.12, №8. P.863-866.
26. Pszonicki L. Behaviour of selenium and tellurium in the presence of various modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry / L.Pszonicki, W.Skware // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V.14. P.1925-1928.
27. Chen G. Low-temperature migration of lead, thallium and selenium onto a palladium modifier during the analysis of solutions and slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry / G.Chen, K.W.Jackson // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1996. V. 51. P. 1505-1515.
28. Fisher J.L. Kinetics of selenium atomization in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS). Part 1: selenium without modifiers / J.L.Fisher, C.J.Rademeyer // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1998. V.53. P.537-548.
29. Hernandez Caraballo E.A. Study of the electrothermal atomization of selenium (IV) in transversely-heated graphite atomizers in the presence of nickel compounds as chemical modifiers / E.A.Hernandez Caraballo, J.D.Alvarado, J.R.Dominguez // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1999. V.54. P.1593-1606.



30. Knowles M. Selenium determination in blood using Zeeman background correction and palladium/ascorbic acid chemical modification / M.Knowles // *Varian AA Instruments at Work*. AA-70. January 1987. 12 p.
31. Демидова М.Г. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение селена в форме селенорганического соединения с гексен-1 в графитовой печи / М.Г.Демидова, В.Г.Торгов, А.Д.Косолапов // *Журн. аналит. химии*. 1989. Т.44, № 7. С.1241-1245.
32. Shan Xiao-quan. Matrix modification for determination of selenium in geological samples by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after preseparation with thiol cotton fibre / Xiao-quan Shan, Kai-jing Hu // *Talanta*. 1985. V.32, № 1. P.23-26.
33. Cassella R.J. Selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry in petroleum refinery aqueous streams volatile organic compounds / R.J.Cassella, O.D. de Sant Ana, A.T.Rangel et al. // *Microchemical J.* 2002. V.71. P.21-28.
34. Januzzi G.S.B. Application of the slurry technique to the determination of selenium in fish samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / G.S.B.Januzzi, F.J.Krug, M.A.Z.Arruda // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V.12, № 3. P.375-378.
35. Liang Yan-zhong. Determination of selenium in seawater by Zeeman GFAAS using nickel plus  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  modifier / Yan-zhong Liang, Mei Li, Zhu Rao // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V. 357. P. 112-116.
36. Chiou K.Y. Determination of tellurium and selenium in atmospheric aerosol samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry / K.Y.Chiou, O.K.Manuel // *Anal. Chem.* 1984. V. 56. P. 2721-2723.
37. Emteborg H. Speciation of selenium in aqueous and biological matrices by microbore ion chromatography coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry via ultra low volume fraction collection / H.Emteborg, G.Bordin, A.R. Rodriguez // *Analyst*. 1998. V.123. P.893-898.
38. Bulska E. Comparison of chemical modifiers for the determination of selenium by electrothermal atomic-absorption spectrometry / E.Bulska, K.Pyrzynska // *Spectrochimica Acta. Part B.* 1997. V.52. P.1283-1291.
39. Optimization of different atomic spectrometric methods for the determination of Se in blood and blood fractions / C.Prohaska, I.Steffan, K.Pomazal, A.Torvenyi // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V.15. P.97-102.
40. Dobrowolski R. Determination of selenium in soils by slurry-sampling graphite-furnace atomic-absorption spectrometry with polytetrafluoroethylene as silica modifier / R.Dobrowolski // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V.370. P.850-854.
41. Пупышев А.А. Термостабилизация селена в графитовой печи на стадии пиролиза в присутствии никелевого химического модификатора / А.А.Пупышев, С.А.Обогрелова // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5, № 3. С.275-288.
42. Fisher J.L. Kinetics of selenium atomization in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS). Part 2: Selenium with palladium modifiers / J.L.Fisher, C.J.Rademeyer // *Spectrochimica Acta. Part B.* 1998. V.53. P.549-567.
43. Volynsky A.B. Behaviour of selenium (IV) in transversely heated graphite atomizer for in electrothermal atomic absorption spectrometry in the presence of platinum metals as chemical modifiers / A.B.Volynsky, V.Krivan // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V. 12, № 3. P. 333-340.
44. Li Mey. Determination of selenium in biological tissue samples rich in P using electrothermal atomization with Zeeman-effect background correction and  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$  + citric acid as a mixed chemical modifier / Mey Li, Zhi-ming Ni, Zhu Rao // *Spectrochimica Acta. Part B.* 1998. V.53. P.1381-1389.
45. Пупышев А.А. Возможности термодинамического моделирования термохимических процессов в плазме индуктивно связанного разряда / А.А.Пупышев, А.К.Луцак // *Аналитика и контроль*. 2000. Т.4, №4. С.304-315.
46. Haldimann M. Determination of selenium in the serum of healthy Swiss Adults and correlation to dietary intake / M.Haldimann, T.Y.Venner, B.Zimmerli // *J. Trace Elements Med. Biol.* 1996. V. 10. P. 31-45.
47. 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 sulphate matrix / A.B.Volynsky, R.Wennrich // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 179-187.
48. Volynsky A.B. A radiotracer study on effectiveness of platinum metal as chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: behaviour of selenium in graphite furnace / A.B.Volynsky, V.Krivan, S.V.Tikhomirov // *Spectrochimica Acta. Part B.* 1996. V.51. P.1253-1261.
49. Tsalev D.L. Electrothermal atomic absorption spectrometric in biological fluids with rhodium modifier compared with hydride generation atomic spectrometric techniques / D.LTsalev, L.Lampugnani, A.D'Ulivo et al. // *Microchemical J.* 2001. V.70. P.103-113.
50. Rademeyer C.J. Reduction of background absorption in the measurement of cadmium, lead and selenium in whole blood using iridium-sputtered graphite tubes in electrothermal atomic absorption spectrometry / C.J.Rademeyer, B.Radziuk, N.Romanova et al. // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V.12, №1. P.81-84.
51. Бейзель Н.Ф. Атомно-абсорбционное определение мышьяка, теллура, таллия в чистом кадмии и мышьяка, таллия - в чистом теллуре / Н.Ф.Бейзель, Т.М.Корда, Н.Г.Юделевич // *Высокочистые вещества*. 1992. № 3. С. 134-137.



52. Muller-Vogt G. Chemical reactions of tellurium in graphite tubes of atomic absorption spectrometry / G.Muller-Vogt, M.Kubler, C.Lussac et al. // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2000. V.55. P.501-508.
53. 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. Atom. Spectrom.* 2001. V.16. P.1172-1179.
54. Shiue M.Y. Determination of tellurium in indium antimonide by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry / M.Y.Shiue, Y.C.Chan, J. Mierza, M.H. Yang // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V.14. P.69-74.
55. Shiue M.Y. Determination of tellurium in indium antimonide semiconductor material by electrothermal atomic absorption spectrometry / M.Y.Shiue, Y.C.Sun, M.H.Yang // *Analyst*. 2001. V. 126. P. 1449-1452.
56. Turner J. The use of ETV-ICP-MS for the determination of selenium in serum / J.Turner, S.J.Hill, E.H.Evans, B.Fair-man // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V.14. P.121-126.
57. Vollkopf U. Determination of nickel in serum using graphite furnace atomic absorption / U.Vollkopf, ZGrobenski., B.Welz // *Atomic Spectroscopy*. 1981. V.2, №2. P.68-70.
58. Ivanova E. Determination of copper, manganese and nickel in biological samples and sea-water by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry / E.Ivanova, K.Benkhedda, F.Adams // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V.13, № 6. P.527-531.
59. Karajova I. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil / I.Karajova, G.Zachariadis, G.Boskou, J.Stratis // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V. 13, №. 3. P. 201-204.
60. Gonzalez M Determination of nickel, chromium and cobalt in wheat flour using slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry / M.Gonzalez, M.Gallego, M.Valcarcel // *Talanta*. 1999. V. 48. P. 1051-1060.
61. Qi W. Определение кобальта и никеля в растительных материалах методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии с графитовой печью / W. Qi, K.Furuya, Y.Gohshi // Бунсэки кагаку. 1987. Т.36, №7. С. 436-440. Цит. по РЖХимия, 1988, ЗГ278.
62. Ribeiro A.S. Determination of As, Cd, Ni and Pb in human hair by electrothermal atomic absorption spectrometry after sample treatment with tetra methylammonium hydroxide / A.S.Ribeiro, A.J.Curtius, D.Pozebon // *Microchemical J*. 2000. V.64. P.105-110.
63. Moffett J.H. The determination of trace metals in palm oil using the GTA A-96 graphite tube atomizer / J.H.Moffett, K.G.Brodie // *Varian AA Instruments at Work*. AA-55. 1985. 12 p.
64. Bermejo-Barrera P. Direct electrothermal atomic absorption spectrometry determination of nickel in sea water using multiple hot injection and Zeeman correction / P.Bermejo-Barrera, J.Moreda-Pineiro, A.Pineiro-Moreda, A.Bermejo-Barrera // *Talanta*. 1998. V.45. P.807-815.
65. Watkins P. Determination of platinum and palladium in chelated systems by GFAAS / P.Watkins, E.Yuriev // *Varian AA Instruments at Work*. AA-118. 1995. 4 p.
66. Chiricosta S. Polymer-supported catalysts in organic synthesis: direct determination of palladium by atomic absorption spectroscopy / S.Chiricosta, G.Cum, R.Gallo et al. // *Atomic Spectroscopy*. 1982. V. 3, № 6. P. 185-187.
67. Jia X. Determination of palladium by graphite furnace atomic absorption spectroscopy without matrix matching / X.Jia, T.Wang, J.Wu // *Talanta*. 2001. V.54. P.741-751.
68. Byrne J.P. Vaporization and atomization of the platinum group elements in the graphite furnace investigated by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry / J.P.Byrne, D.C.Gregoire, M.E.Benyounes, C.L.Chakrabarti // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1997. V.52. P.1575-1586.
69. Brzazicka M. Investigation of the influence of interfering elements on the determination of palladium in copper ores by graphite furnace atomic absorption spectrometry / M.Brzazicka, E.Szmyd // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1999. V. 54. P. 883-889.
70. Slaveykova V.I., Lampugnani L., Tsalev D.L., Sabbatini L. 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 // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1997. V. 52. P. 2115-2126.
71. Колосова Л.П. Атомно-абсорбционное определение осмия в графитовой печи HGA-500 / Л.П.Колосова, Л.А.Ушинская, Т.Н.Копылова // Журнал аналит. химии. 1993. Т.48, № 4. С.644-647.
72. Aucelio R. Q. Comparative study of electrothermal atomic absorption spectrometric methods for the determination of silver in used lubricating oils / R.Q.Aucelio, A.J.Curtius // *Analyst*. 2000. V.125. P.1673-1679.
73. Silva da J.B.B. Determination of Ag, Pb and Sn in aqua regia extracts from sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ru as permanent modifier / J.B.B. da Silva, M.A.M. da Silva, A.J.Curtius, B. Welz // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V.14. P.1737-1742.
74. Slaveykova V.I. Permanent iridium modifier deposited on tungsten and zirconium-treated platforms in electrothermal atomic absorption spectrometry: vaporization of bismuth, silver and tellurium / V.I.Slaveykova, L.Lampugnani, D.L.Tsalev et al. // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1999. V.54. P.455-467.
75. Рабинович В.А. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.
76. Field B. Determination of trace metals in high-purity



- copper using the GTA-95 graphite tube atomizer / B.Field // *Varian AA Instruments at Work*. AA-27. 1982. 4 p.
77. Савельева А.Н. Определение мышьяка в медных сернокислых электролитах и электролитной меди методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / А.Н.Савельева, Т.Е.Арапова // Заводская лаборатория. 1990. Т. 56, № 4. С. 40-42.
78. Mullen J.D. Determination of arsenic in high-purity copper by flameless atomic-absorption spectrophotometry / J.D.Mullen // *Talanta*. 1977. V.24, № 10. P.657-658.
79. Muir M.K. Determination of selenium and tellurium at ultratrace levels in copper by flameless atomic absorption spectrophotometry / M.K.Muir, T.N.Andersen // *Atom. Spectrosc.* 1982. V.3, № 5. P.149-151.
80. Castillo J.R. Determination of As, Sb and Bi in high-purity copper by electrothermal atomic absorption spectrometry / J.R.Castillo, A.Lopez-Molinero, T.Sucunza // *Microchim. Acta*. 1986. V.35, №4. P.330-332.
81. Nakahara Taketoshi. The determination of tellurium in copper refinery slimes by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization / Taketoshi Nakahara, Soichiro Musha // *Bull. Univ. Osaka Prefect.* 1979. V.28, № 1. P.25-31. Цит. по РЖХимия, 1980, 10Г148.
82. Weibust G. Thermal stabilization of inorganic and organically bound tellurium for electrothermal atomic absorption spectrometry / G.Weibust, F.J.Langmyhr, Y.Thomassen // *Anal. Chim. Acta*. 1981. V.128. P.23-29.
83. Tsalev D.L. Comparative study of ruthenium, rhodium and palladium as chemical modifiers in graphite furnace atomic absorption spectrometry / D.L.Tsalev, V.I.Slaveikova // *Spectroscopy letters*. 1992. V.25, №2. P.221-238.
84. Slaveykova V.I. Permanent iridium modifier deposited on tungsten and zirconium-treated platforms in electrothermal atomic absorption spectrometry: vaporization of bismuth, silver and tellurium / V.I.Slaveykova, L.Lampugnani, D.L.Tsalev // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1999. V.54. P.455-467.
85. Styris D.L. Mechanisms of selenium vaporization with palladium modifiers using electrothermal atomization and mass spectrometric Detection / D.L.Styris, L.J.Prell., D.A.Redfield et al. // *Anal. Chem*. 1991. V. 63. P. 508-517.
86. Majidi V. Electrothermal vaporization, part 1: gas phase chemistry. Review / V. Majidi, N. Xu, R.G. Smith // *Spectrochimica Acta. Part B*. V. 55. 2000. P. 3-35.
87. Grotti M. Investigation of the formation of solid phase compounds between tellurium and interfering elements in graphite furnace atomic absorption spectrometry / M.Grotti, R.Frache // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1997. V.52. P.1247-1258.
88. Droessler M.R. Mass spectral and atomic absorption studies of selenium vaporization from a graphite furnace / Droessler M.R., Holcombe J.A. // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1987. V.42, № 8. P.981-994.
89. Lamoureux M.M. Elucidation of mechanisms of palladium induced modification of selenium in electrothermal atomic absorption spectrometry by investigation of condensed species using synchrotron X-ray absorption spectroscopy / M.M.Lamoureux, J.C.Hutton, D.L.Styris // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1998. V.53. P.993-1002.
90. Jackson K.W. Electrothermal atomic absorption spectrometry and related techniques / K.W.Jackson // *Anal. Chem*. 2000. V.72. P.159R-167R.
91. Volynsky A.B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry / A.B.Volynsky // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2000. V.55. P.103-150.
92. Majidi V. Electrothermal vaporization, part 2: surface chemistry / V.Majidi, R.G.Smith, N.Xu et al. // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2000. V.55. P.1787-1822.
93. Mofolo Rita M. Vaporization of indium nitrate in the graphite tube atomizer in the presence of chemical modifiers / Rita M.Mofolo, Dmitri A. Katskov, Paolo Tittarelli, Marco Grotti // *Spectrochimica Acta*. 2001. Part B. V.56. P.375-391.
94. Mandjukov P.B. Regular solution theory in model interpretation of the analyte losses during preatomization sample treatment in the presence of chemical modifiers in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry / P.B.Mandjukov, E.T.Vassileva, V.D.Simeonov // *Anal. Chem*. 1992. V.64. P.2596-2603.
95. Volynsky A.B. Comparison of various forms of palladium used as chemical modifiers for the determination of selenium by electrothermal atomic absorption Spectrometry / A.B.Volynsky, V.Krivan // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1996. V.11, № 2. P.159-164.
96. Краткая химическая энциклопедия. Т.1-5. М.: Советская энциклопедия. 1961- 1967.
97. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. 4-е изд., исправл. М.: Высшая школа, Изд. центр «Академия», 2001. 743 с.
98. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. М.: Сов. энциклопедия, 1984. 944 с.
99. Cabon J. Y. Interference of various salts on the determination of selenium by graphite furnace atomic absorption spectrometry: effect of sea water / J. Y.Cabon, A.Le Bihan // *Analytica Chimica Acta*. 1999. V.402. P.327-328.
100. Bulska E. Intercalation compounds of graphite in atomic absorption spectrometry / E.Bulska, H.M.Orther // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2000. V.55. P.491-499.
101. Volynsky A.B. Catalytic processes in graphite furnaces for electrothermal atomic absorption spectrometry. Review / A.B.Volynsky // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1996. V.51. P.1573-1589.
102. Volynsky A.B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach. Review / A.B.Volynsky // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1998. V.53. P.509-535.



103. Волынский А.Б. Систематический подход к устранению матричных влияний в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Автореферат дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 2001. 47 с.
104. 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, J.I.Cortes et al. // Spectrochimica Acta. Part B. 1999. V.54. P.343-353.
105. Lima E.C. Evaluation of tungsten-rhodium coating on an integrated platform as a permanent chemical modifier for cadmium, lead, and selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry / E.C.Lima, F.J.Krug, K.W.Jackson // Spectrochimica Acta. Part B. 1998. V.53. P.1791-1804.
106. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. А.И.Ермакова. Изд. 29-е, исправл. М.: Интеграл-Пресс, 2002. 728 с.
107. Bermejo-Barrera P. Usefulness of the chemical modification and the multi-injection technique approaches in the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of silver, arsenic, cadmium, chromium, mercury, nickel and lead in sea-water / P.Bermejo-Barrera, J.Moreda-Pineira, A.Moreda-Pineira, A.Bermejo-Barrera // J. Anal. Atom. Spectrom. 1998. V. 13, № 8. P. 777-786.
108. McAllister T. Mass spectrometry and equilibrium of oxides of arsenic, gallium and indium in the graphite furnace / T.McAllister // J. Anal. Atom. Spectrom. 1990. V.5, № 5. P.171-174.
109. Slaveikova V.I. Kinetic approach to the interpretation of analyte losses during the preatomization thermal treatment in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry / V.I.Slaveikova, D.L.Tsalev // Spectroscopy Letters. 1991. V. 24, № 1. P. 139-159.
110. Dedina J. Determination of selenium by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Part 2. Role of nickel for analyte stability / J.Dedina, W.Frech, A.Cedergren et al. // J. Anal. Atom. Spectrom. V.2, № 8. P.435-439.
111. Teague-Nishimura J.E. Direct experimental evidence for in situ graphite and palladium selenide formations with improvement on the sensitivity of selenium in graphite furnace atomic absorption spectrometry / J.E.Teague-Nishimura, T.Tominaga, T.Katsura, K.Matsumoto // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 1647-1651.
112. Niedzielski P. Comparison of modifiers for determination of arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectrometry with atomization in graphite tube or hydride generation and in-situ preconcentration in graphite tube / P. Niedzielski, M. Siepak, J. Siepak // Microchemical J. 2002. V.72. P.137-145.
113. Fischer J.L. Electrothermal atomization of palladium stabilized selenium in the presence of phosphate / J.L.Fischer // Spectrochimica Acta. Part B. 2002. V.57. P.525-533.
114. Mandjukov P. A solid solution theory for matrix modification in electrothermal atomic absorption spectrometry / P.Mandjukov, S.Tsakovski, V.Simeonov, J.Straits // Spectrochimica Acta. Part B. 1995. V.50. P.1733-1746.

\* \* \* \* \*

**THE ACTION OF INORGANIC CHEMICAL MODIFIERS IN ELECTROTHERMAL ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETRY (FOR EXAMPLE OF As, Se and Te DETERMINATION)**

S.A.Obogrelova, A.A.Pupyshev

*The principal peculiarities of chemical modifier action in the electrothermal atomic-absorption spectrometry and elaborated principles of modifier selection for solution of practice tasks are considered. For example of As, Se and Te determination the experimental curves of pyrolysis of these elements from pure water solutions and in presence of chemical modifier are critically observed, the principal qualitative and quantitative laws are established. The earlier proposed mechanisms of chemical modifier action are critically discussed. This is come to a conclusion that formation individual compounds and solid solutions between analyte and chemical modifier can explain thermostabilisation of easily volatile elements in graphite furnace only. The qualitative and quantitative parameters for theoretical model of chemical inorganic modifier action in graphite furnace are proposed.*

*Keywords: Electrothermal atomic-absorption spectrometry, chemical modifier, analyte, matrix of sample, the mechanism of action*