

## ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ ПЕРМАНЕНТНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ ГИДРИДНОГО АТОМНО- АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ АРСИНА В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

*М.Ю. Бурылин<sup>1</sup>, В.И. Зайковский<sup>2</sup>, К.А. Романовский<sup>1</sup>, П.Р. Арушанян<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ГОУ ВПО Кубанский государственный университет,  
факультет химии и высоких технологий  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149  
[burylin@chem.kubsu.ru](mailto:burylin@chem.kubsu.ru)

<sup>2</sup> Институт катализа сибирского отделения Российской академии наук,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 9 декабря 2010 г.

Исследованы характеристики новых Zr-Ir и W-Ir перманентных сорбентов-модификаторов на карбонизованной основе для определения мышьяка методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с концентрированием в графитовой печи. Результаты электронно-микроскопических исследований, локального рентгеновского элементного анализа и измерения электронной микродифракции подтвердили формирование карбидов циркония и вольфрама. Частицы этих соединений имеют размеры от 50 до 200 нм. Иридиевая компонента присутствует в виде наночастиц (5–10 нм) конденсированных систем с карбидообразующим металлом. Распределение частиц в карбонизованной основе равномерное. Подтверждено достижение необходимого уровня чистоты перманентных систем в ходе их синтеза в графитовой печи. Исследованы параметры этапов концентрирования арсина новыми сорбентами-модификаторами и атомизации мышьяка: скорость поступления реагентов, температура и время этапа концентрирования, температура стадии атомизации. Оптимизированные режимы использованы при определении As в образце поверхностной природной воды. Пределы обнаружения мышьяка составили 7 нг/л для Zr-Ir модификатора и 5 нг/л для W-Ir модификатора.

**Ключевые слова:** перманентный модификатор, цирконий, иридий, вольфрам, структурные исследования, определение мышьяка, генерация гидридов, *in situ* накопление в графитовой печи, электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия.

**Бурылин Михаил Юрьевич** – доктор химических наук, доцент по специальности аналитическая химия, профессор кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета.

Область научных интересов: аналитическая и неорганическая химия, физико-химические методы анализа, металл- и углеродсодержащие функциональные материалы.

Имеет 42 опубликованные работы.

**Зайковский Владимир Иванович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института катализа СО РАН.

Область научных интересов: катализ, химия твердого тела, электронная микроскопия.

Автор 250 публикаций.

**Романовский Константин Андреевич** – студент факультета химии и высоких технологий.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.

**Арушанян Пируз Робертович** – студент факультета химии и высоких технологий.

Область научных интересов: атомно-абсорбционный метод анализа, стандартизация и сертификация пищевых продуктов.

## ВВЕДЕНИЕ

В результате антропогенной деятельности значительные количества мышьяка попадают в окружающую среду. В настоящее время его можно обнаружить как в атмосфере, водах, почвах и донных осадках, так и в тканях живых организмов [1]. Токсичность мышьяка и его соединений требует разработки чувствительных аналитических методов. Это необходимо также и для выявления тенденции накопления его в объектах окружающей среды.

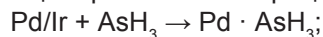
Анализ литературных данных [2-4] свидетельствует об успешном применении в аналитической практике метода атомно-абсорбционной спектроскопии с генерацией гидридов (ГГ-ААС). К его достоинствам относят отличные метрологические характеристики, легкость автоматизации процедуры определения и полное освобождение определяемого элемента в виде газообразного гидрида от матрицы перед стадией атомизации [5]. Аппаратура для получения гидридов и транспортировки их к измерительной ячейке к настоящему времени уже достаточно хорошо отработана и вполне доступна. Использование техники генерации гидридов позволяет определять содержание мышьяка на уровне  $n \cdot 10^{-1}$  нг/мл [6].

Снизить пределы обнаружения позволяет процедура концентрирования элемента, отгоняемого из раствора пробы в виде арсина, непосредственно в графитовой печи [2] или в колонке с палладий- или никельсодержащими сорбентами-модификаторами. В последнем случае после проведения концентрирования водная суспензия использованного сорбента дозируется в графитовую печь электротермического атомизатора для последующего измерения аналитического сигнала. Предел обнаружения мышьяка при этом составил 12 нг/л [7, 8]. Проведение концентрирования непосредственно в графитовых печах, модифицированных металлами платиновой группы или тугоплавкими карбидами, позволяет снизить этот показатель до единиц нанogramмов в литре. Применение модификаторов обеспечивает повышение эффективности сорбции, снижает температуру этого процесса и формирует оптимальные условия атомизации аналитов. При использовании палладиевых сорбентов-модификаторов необходимо особое внимание к чистоте используемых реактивов. Для перманентных систем [9] эти требования снижены за счет высокотемпературной обработки материала в графитовой печи при его подготовке.

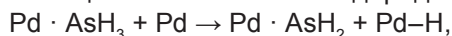
При исследовании механизма адсорбции арсина в графитовой печи (ГП), обработанной растворами Pd, Ir или их смесью, установлено,

что этот процесс «накопления» протекает в три этапа [10]:

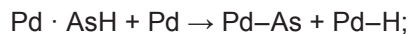
– иницирующая физическая сорбция:



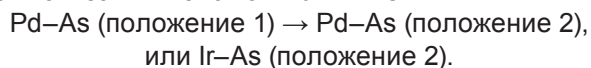
– хемосорбция, сопровождающаяся последовательным отщеплением атомов водорода:



... и



– миграция в сорбенте-модификаторе химически связанных атомов Pd/Ir и As:



Как видно из приведенной последовательности, эффективность концентрирования мышьяка, а по сути – концентрирования арсина, обусловлена физико-химическими взаимодействиями компонентов и миграцией мышьяка в объеме сорбента-модификатора. Более того, не исключено, что эти взаимодействия, согласно выводам обзора [11], протекают во внутреннем приповерхностном слое (10-30 мкм) стенки графитовой печи. С учетом этого, допуская протекание миграционных процессов в объеме сорбента-модификатора, в настоящей работе предложено состав перманентных цирконий-иридиевого и вольфрам-иридиевого модификаторов дополнить карбонизованной основой [12].

Цель настоящей работы заключается в исследовании возможности электротермического атомно-абсорбционного определения мышьяка с генерацией гидрида (ГГ-ЭТААС) и предварительным концентрированием арсина в графитовых трубках, обработанных перманентными сорбентами-модификаторами на карбонизованной основе, содержащими смеси W-Ir и Zr-Ir.

В работе решали следующие задачи:

1. Синтез в графитовых печах перманентных модификаторов с использованием солей иридия, вольфрама или циркония, а также активированного углерода: **W-Ir-AU** и **Zr-Ir-AU**;

2. Электронно-микроскопическое исследование химических и структурных свойств полученных сорбентов-модификаторов;

3. Оптимизация режимов определения мышьяка с предварительным концентрированием арсина в графитовой печи;

4. Апробация аналитической схемы при определении мышьяка в природных поверхностных водах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование, материалы и реактивы

В работе использован атомно-абсорбционный спектрометр SpectrAA-800 с автодозатором и блоком электротермической атомизации GTA-100 (все «Varian», Австралия), графитовые

печи с пиропокрытием (Германия), система генерации гидридов HVG-1 («Shimadzu», Германия). Методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (прибор JEM-2010) и рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) (прибор EDAX) использованы для исследования структуры и состава частиц синтезированных материалов.

В качестве защитного и транспортирующего газа при атомно-абсорбционных измерениях использован аргон «повышенной чистоты». Режимы атомно-абсорбционного спектрометра: длина волны 193.7 нм, ширина щели 0.5 нм, ток лампы 10 мА.

Для приготовления растворов с известной концентрацией мышьяка использован стандартный раствор As(III) ГСО ЭАА «Экоаналитика». При проведении исследований на этапе генерации и отгонки арсина применены реактивы и их концентрации, рекомендованные технической документацией к гидридной приставке HVG-1: щелочной 0.4 %-ный раствор боргидрида натрия приготовлен растворением 2.5 г порошка  $\text{NaBH}_4$  и 2 г  $\text{NaOH}$  в 500 мл бидистиллированной воды, реактивы квалификации ч.д.а (Россия). Для создания кислой среды использовали 5М соляную кислоту, полученную разбавлением  $\text{HCl}$ , х.ч. (Россия). Растворы иридия, циркония и вольфрама с концентрацией ионов каждого металла 1 мг/мл

приготовлены растворением навесок  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в бидистиллированной воде. Квалификация этих реактивов не ниже х.ч. В качестве карбонизованной основы синтезированных сорбентов-модификаторов использовали кокосовый активированный уголь марки PJ1240W-60 (Филиппины), предварительно измельченный в яшмовой ступке. Суспензию модификатора готовили смешиванием 6.7 мг активированного угля с 1 мл водного раствора, содержащего по 500 мкг циркония и иридия или вольфрама и иридия. Непосредственно перед каждой дозировкой суспензию тщательно гомогенизировали при помощи микродозатора «Plastomed» объемом 100 мкл.

Формирование перманентных модификаторов в атомизаторе осуществляли шестикратной дозировкой в графитовую печь 50 мкл суспензии активированного угля в растворе ионов иридия и циркония (или вольфрама) с последующей обработкой печи по температурной программе, приведенной в табл. 1.

Принципиальная схема измерительного комплекса ГГ-ЭТААС определения мышьяка приведена на рис.1. Стандартный фторопластовый капилляр автодозатора заменен кварцевым наконечником аналогичного размера. На стадии концентрирования  $\text{AsH}_3$  наконечник опущен внутрь графитовой печи, содержащей

Таблица 1

Температурная программа работы спектрометра в режиме синтеза модификаторов

№ стадии	Температура, °С	Длительность стадии, с	Скорость подъема температуры, °С/с	Защитный газ, л/мин
1	125	70	4	1
2	600	10	12	0.5
3	1000	10	80	0.5
4	1500	10	100	0.5
5	2200	5	70	0.5

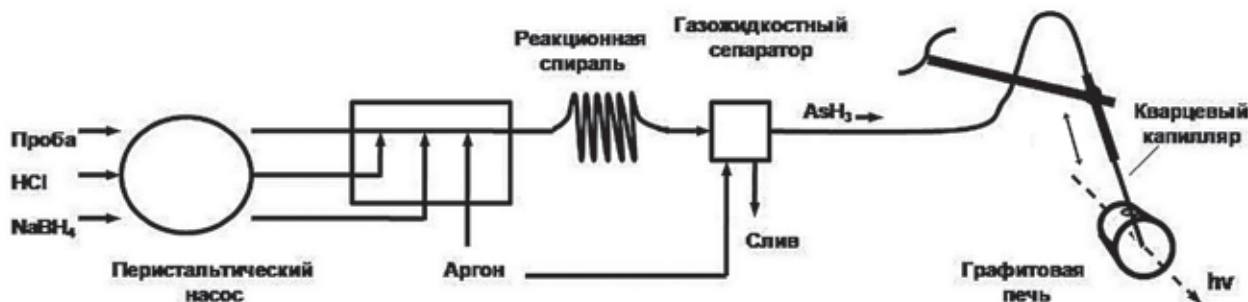


Рис.1. Блок-схема измерительного комплекса ГГ-ЭТААС определения мышьяка с концентрированием арсина в графитовой печи

Таблица 2

Температурная программа работы спектрометра в режиме определения мышьяка методом ЭТААС-ГП (\* - значения варьировались для нахождения оптимальных)

№ стадии	Температура, °С	Длительность стадии, с	Скорость изменения температуры, °С/с	Защитный газ, л/мин
1	300*	100*	250*	0.1
2	300	3	0	0.1
3	50	5	27	0.3
4	50	2	0	0.3
5	2400*	1	более 2000	0
6	2400	2	0	1

модификатор. На следующем этапе наконечник извлекают из печи, после чего происходит атомизация мышьяка и измерение аналитического сигнала (АС). Температурно-временной режим работы измерительного комплекса приведен в табл.2.

#### Методика проведения исследований

ПЭМ и ЭДС исследования проведены в соответствии с рекомендациями фирм-изготовителей микроскопа и дополнительного оборудования.

Температуру стадии атомизации и измерения аналитического сигнала мышьяка установили с учетом данных работ [12, 13]. Наибольшее значение этого параметра ограничивается началом испарения иридиевой компоненты в подобных системах. Без карбонизованной основы температура эксплуатации таких перманентных модификаторов не должна превышать 2100 °С [13]. Для систем, приготовленных на основе активированного угля, она может быть повышена на 100–250 °С в зависимости от соотношения компонентов в модификаторе. Для каждого из синтезированных сорбентов-модификаторов исследована термическая стабильность иридиевой компоненты в соответствии с процедурой, приведенной в [12].

С учетом этого ограничения построены кривые зависимости АС мышьяка от температуры стадии атомизации после концентрирования определяемого элемента в виде арсина в графитовой печи с исследуемыми сорбентами-модификаторами.

Температурные характеристики стадии концентрирования арсина в ГП исследованы при выбранных оптимальных температурах стадии атомизации.

При оптимальных температурных условиях стадии концентрирования проведены оптимизация скорости поступления реагирующих растворов и выбор максимально допустимого для данных концентраций времени накопления мышьяка.

Результаты проведенных исследований использованы для определения мышьяка в пробе воды одного из озера Карасун (г. Краснодар). Проверка результатов проведена методом «введено-найденно». При этом сделана попытка прямого электротермического атомно-абсорбционного определения элемента в исследуемой пробе. Температурная программа определения (пиролиз при 1300 °С, атомизация при 2200°С) выбрана по результатам предшествующих исследований [14]. При этом использована ГП, модифицированная 2.5 мг АУ, 250 мкг Zr и 250 мкг Ir.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Данные ПЭМ и ЭДС

Основа перманентного модификатора – активированный уголь в виде тонкодисперсных частиц неопределенной формы с преобладающим размером порядка 1 мкм. Их микроструктура образована искривленными углеродсодержащими кристаллическими слоями, расстояния между которыми близки к  $d_{002} = 0.34$  нм, характерных для графита. Длина слоев обычно не более 5 нм и радиус кривизны не более 3 нм (рис.2, а). После обработки в ГП при 2500 °С (среда аргон) исходный уголь частично кристаллизуется. Это проявляется в увеличении радиуса кривизны до 5-7 нм и длины слоев до 7–10 нм (рис.2, б и в). Углеродная структура принимает вид перемешанных и тесно связанных многослойных скорлупок.

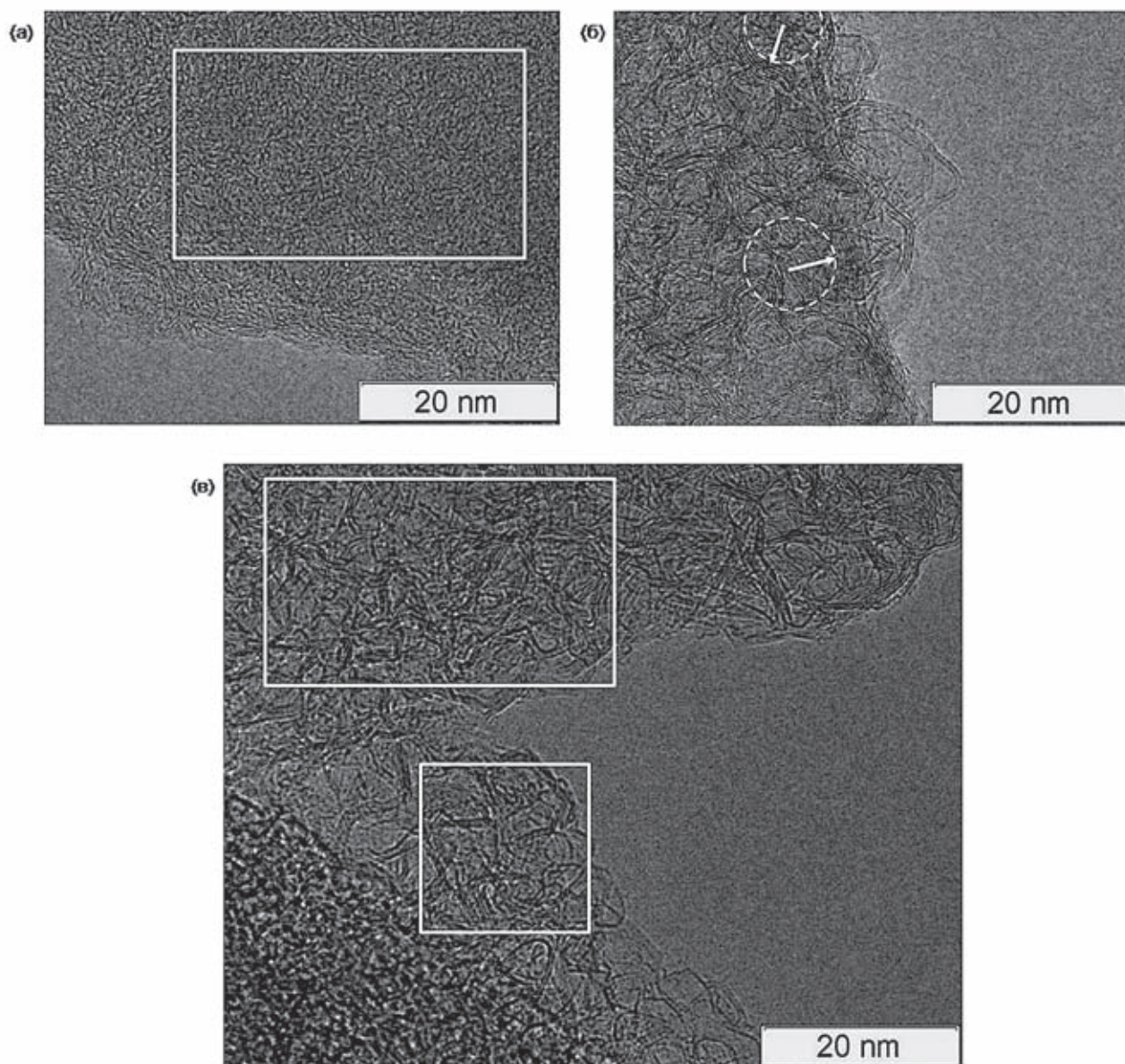


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения исходного (а) и термически обработанного активированного угля (б и в)

По данным ЭДС в материале углеродной основы присутствуют примеси К, Са, Сl, S и Р; в термически обработанном углеродном материале посторонние примеси практически отсутствуют.

При введении в графитовую печь суспензии активированного угля в растворе, содержащем вольфрам и иридий, после термической обработки при 2500 °С в среде аргона структура углеродного носителя аналогична чистому термически обработанному активированному углю. Для металлосодержащих частиц характерно различие их размеров в широком диапазоне (рис. 3, а). На данном углеродном носителе за-

фиксированы металлосодержащие частицы двух видов.

Для первого вида характерно:

- крупные частицы размером в несколько десятков нанометров (рис.3, б - участки 1 и 2);
- ЭДС анализ показал присутствие вольфрама и иридия в таких частицах с преобладающим содержанием карбидообразующего металла (рис. 3, б, в и г);
- эти крупные частицы характеризуются набором межплоскостных (**м/пл**) расстояний (0.227 и 0.260 нм), соответствующих карбиду вольфрама  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C.

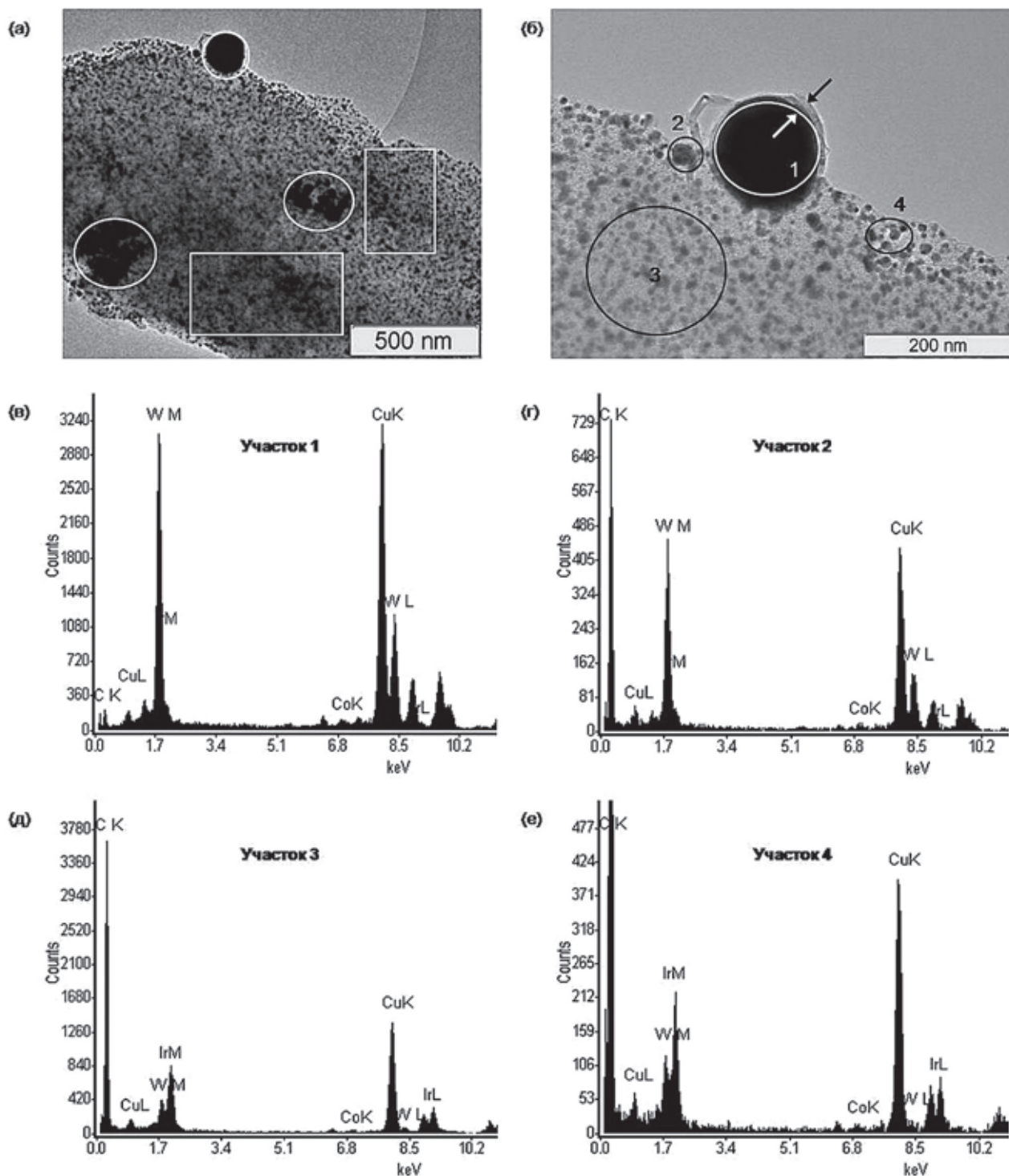


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения системы W-Ir-AU (а и б) и спектры, полученные при помощи рентгеновского энергодисперсионного анализатора (в–е) для соответствующих участков поверхности модификатора

Для второго вида характерно:

- мелкодисперсная фракция, состоящая из наночастиц W-Ir (рис.3, б - участки 3 и 4), размеры которых составляют 5–10 нм;
- атомное отношение в этих частицах, согласно ЭДС, составляет W:Ir  $\approx$  1:2 (рис.3, б, д и е);
- исследования методом электронной микро-дифракции показали значения м/пл расстоя-

- ний, соответствующих вольфрам-иридиевому сплаву со структурой пространственной группы Fm $\bar{3}$ m, идентичной чистому иридию;
- для некоторых мелкодисперсных частиц измерены и другие значения м/пл расстояний, что свидетельствует о формировании конденсированных систем иного состава (W<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>).

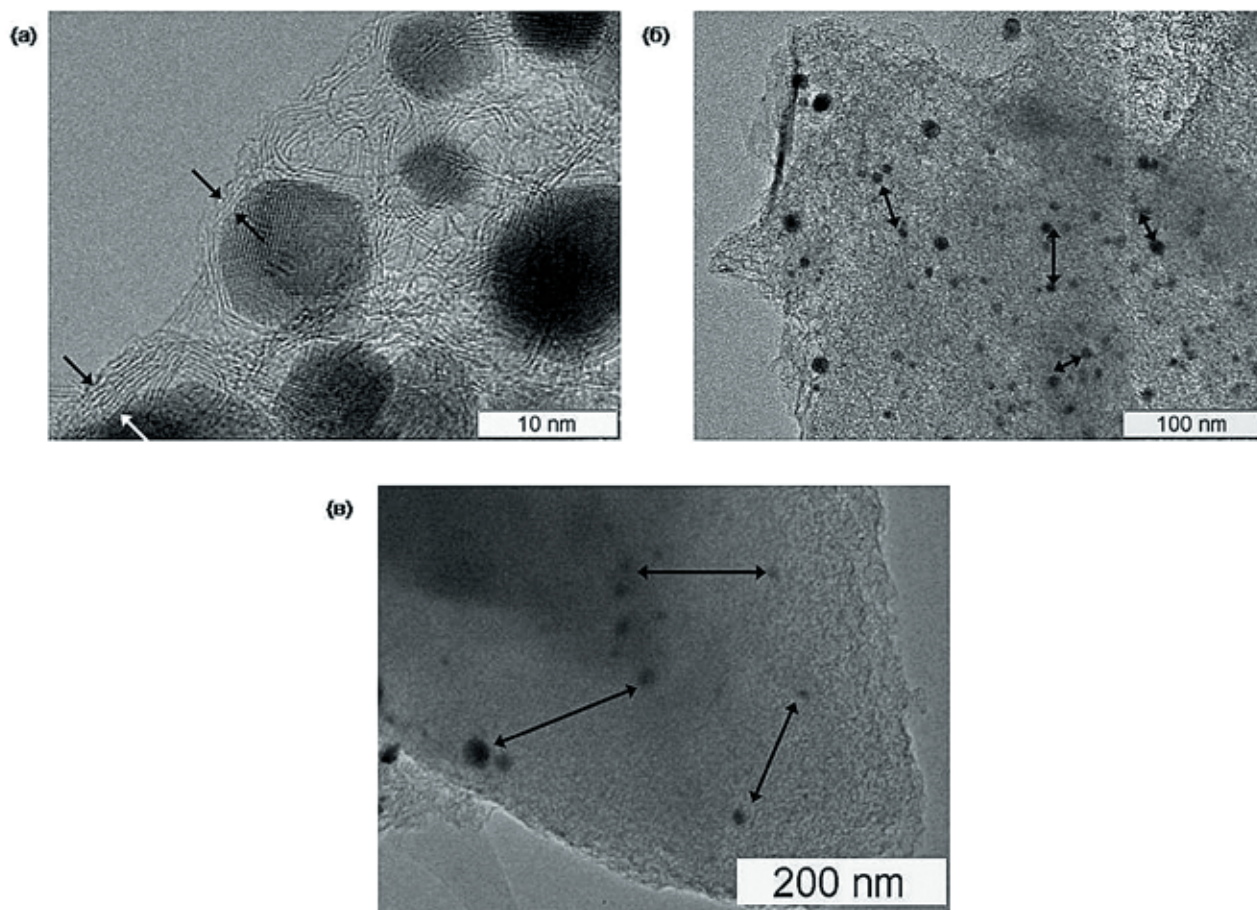


Рис. 4. Распределение металлосодержащих частиц на различных участках поверхности для системы W-Ir-AU

Таким образом, в исследуемом перманентном модификаторе его компоненты присутствуют в виде грубодисперсных частиц  $\alpha$ - $W_2C$  и наночастиц с преобладающим составом конденсированной фазы  $WIr_2$ .

На поверхности частиц карбида вольфрама расположен графитовый слой, толщина которого увеличивается с размерами частиц. На частице с размером 150 нм толщина слоя графита составляет 10-20 нм (рис.3, б - участок 1). На W-Ir-наночастицах толщина слоя углерода не превышает 1 нм, т.е. практически состоит из нескольких графеновых слоев (рис. 4, а).

Крупные вольфрамсодержащие частицы расположены на поверхности углеродной основы, а мелкие – «притоплены» в ее поверхностном слое. Заполнение поверхности нанесенными частицами неодинаково для различных агрегатов угля: расстояние между частицами для одних агрегатов составляет 5-10 нм (рис. 4, б), в то время как для других агрегатов это расстояние может достигать десятков и сотен нанометров (рис. 4, в). Несмотря на это, размеры на-

ночастиц W-Ir одинаковы для разных степеней заполнения ими поверхности угля.

Система синтезированного перманентного модификатора на основе активированного угля с добавкой циркония и иридия характеризуется более равномерным распределением по размерам металлосодержащих частиц: от 10 до 100 нм (рис. 5, а). Химический состав нанесенных частиц зависит от их размеров.

В крупных частицах (50-100 нм) по данным ЭДС определяется Zr с небольшой примесью Ir (рис. 5, б - участки 1 и 2; 5, в и г). Состав частиц в этих случаях соответствует  $Zr_{1-x}Ir_xC$ , где  $x$  – не более 5 ат. %. Значения межплоскостных расстояний, измеренные для этих частиц, характерны для фазы  $ZrC$ , не содержащей иридия. Все это свидетельствует о том, что небольшая добавка иридия не влияет существенно на морфологию и структуру частиц карбида.

Для самых мелких металлосодержащих частиц (5-10 нм), наоборот, можно предположить образование цирконий-иридиевого сплава с преобладанием иридия (рис. 5, б - участок 3; 5,

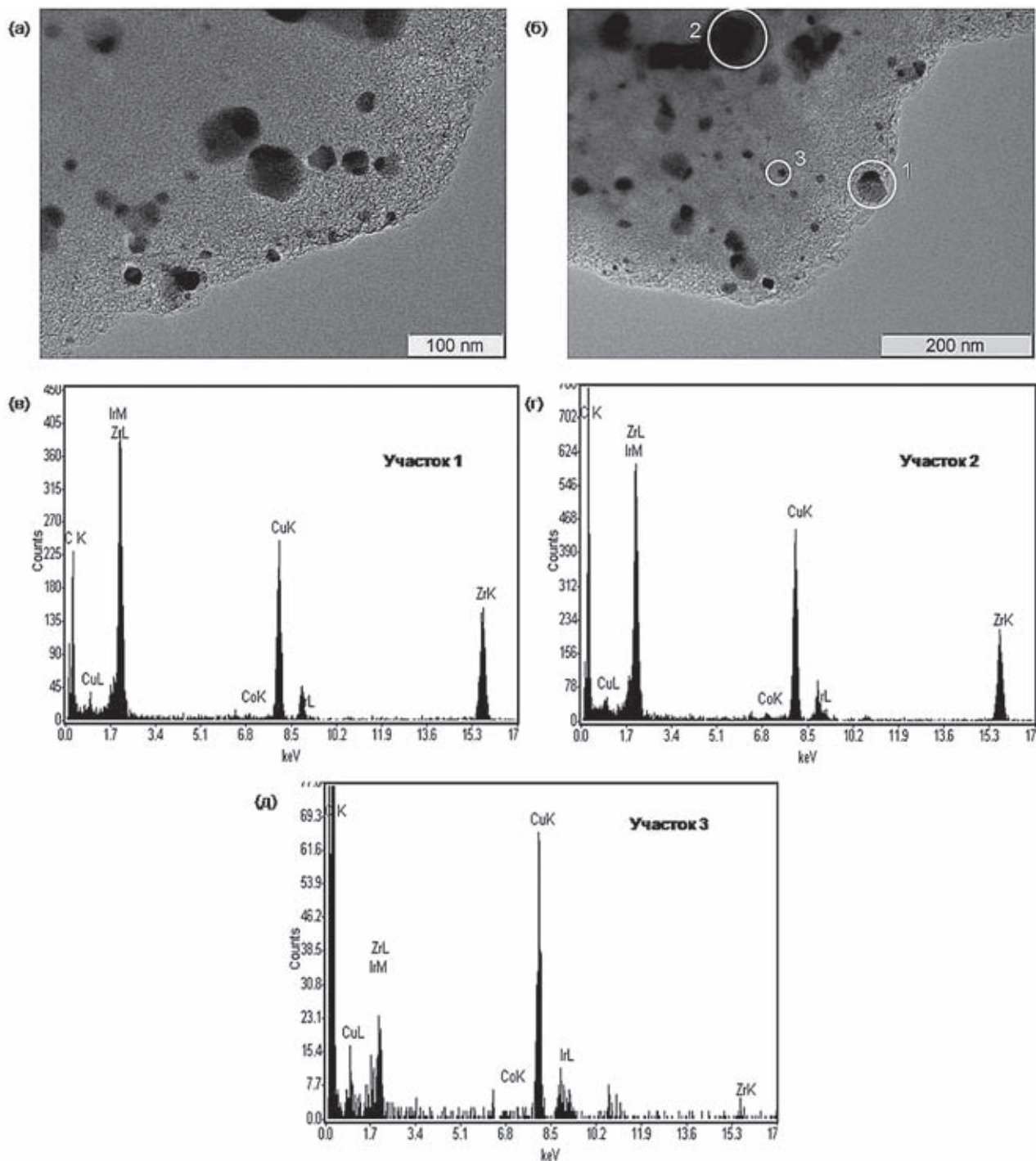


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения системы Zr-Ir-AU (а и б) и спектры, полученные при помощи рентгеновского энергодисперсионного анализатора (в–д) для соответствующих участков поверхности модификатора

д). В этих случаях измеренные значения межплоскостных расстояний близки к параметрам металлического иридия. В то же время спектры, полученные для более крупных частиц (10–30 нм) показывают увеличение содержания циркония до 50 ат.% (рис. 6, а и б). Таким образом, видно, что состав образцов различен и зависит от размеров частиц. В некоторых случаях воз-

можно образование частиц интерметаллидов различного состава  $Zr_xIr_y$ .

На поверхности частиц со структурой ZrC сформирован графитовый слой с толщиной от 3 до 10 нм, характеризующийся более высокой кристаллическостью по сравнению с прокаленным при 2500 °С в инертной атмосфере активированным углем. Кроме того, можно отметить, что при используемой термической обработке графитовые слои отделяются от ZrC, после чего



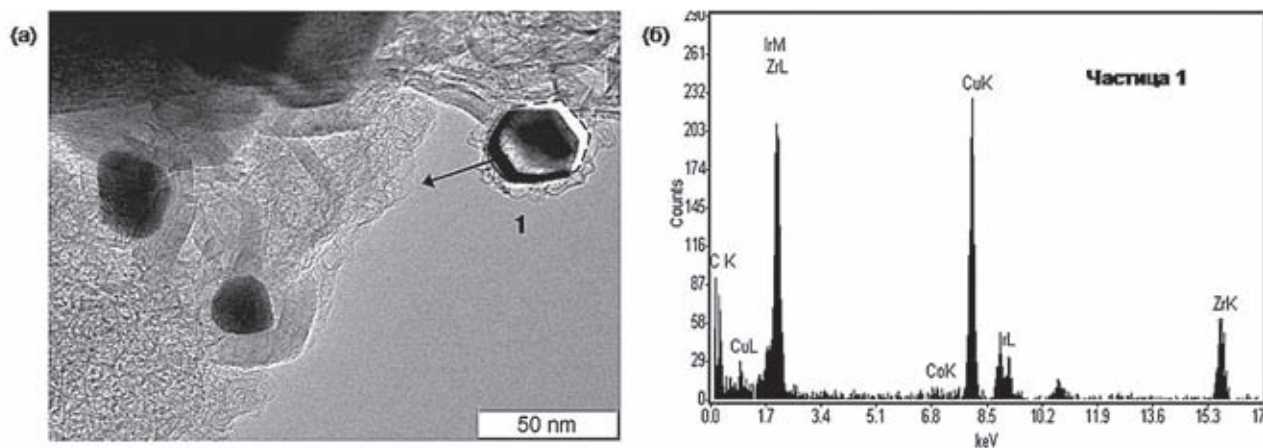


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение Zr-Ir-AU модификатора (а – стрелкой показано перемещение частицы 1) и спектр (б), полученный при помощи рентгеновского энергодисперсионного анализатора для частицы 1

происходит нарастание новых, что проявляется в перемещении частиц ZrC в матрице угля (рис. 6, а - частица 1). Эти процессы приводят к переработке углеродной основы из активированного угля в графит.

### Оптимизация режимов работы измерительного комплекса и определение мышьяка

Исследования термической стабильности иридиевой компоненты графитовых печей, обработанных композиционными перманентными сорбентами-модификаторами на карбонизован-

ной основе, показали допустимость применения для этих систем температур вплоть до 2250 °C (рис. 7) и [10].

Построенные кривые атомизации (рис. 8) позволили выбрать оптимальные параметры этой стадии при определении мышьяка, который вводится в графитовую печь, содержащую перманентные сорбенты-модификаторы, в виде арсина (концентрирование). Они составили 2250 °C для системы Zr-Ir-AU и 2200 °C для системы W-Ir-AU.

Для W-содержащего сорбента-модификатора оказались характерными более жесткие температурные режимы на стадии концентри-

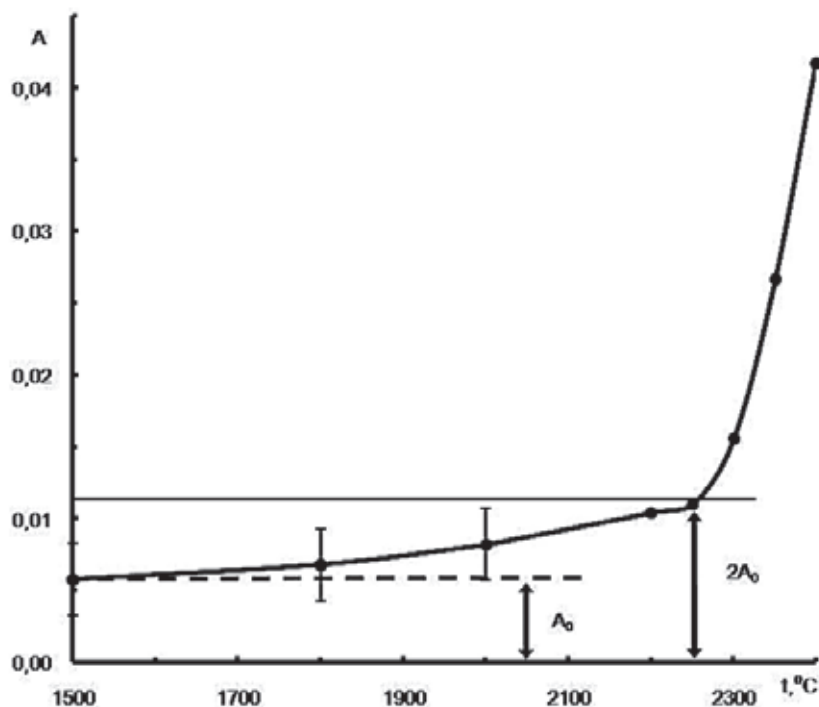


Рис. 7. Зависимость аналитического сигнала Ir от температуры атомизации  $t$  для системы W-Ir-AU ( $A_0$  – фоновый сигнал)

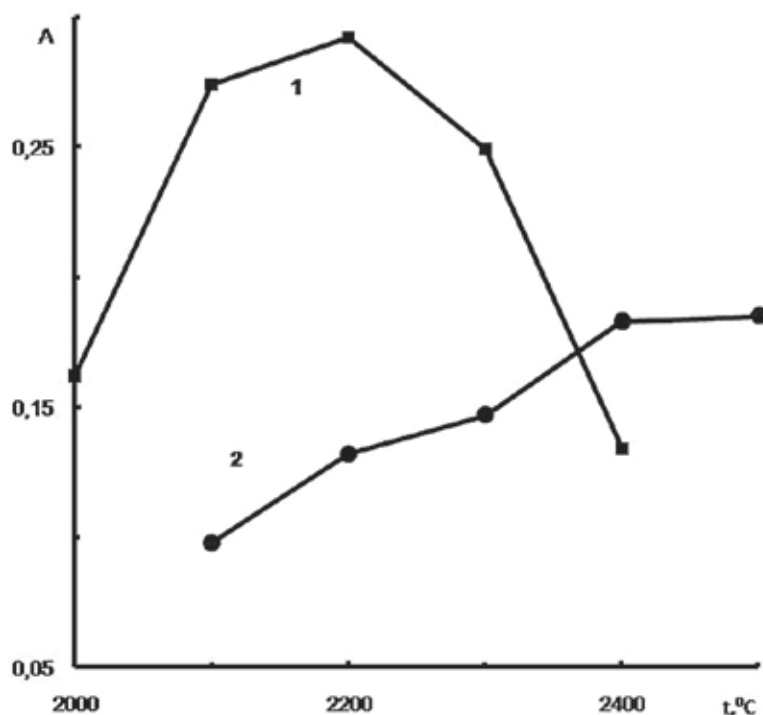


Рис. 8. Зависимость аналитического сигнала мышьяка A от температуры атомизации t для систем W-Ir-AU (1) и Zr-Ir-AU (2)

рования арсина с максимальной эффективностью (рис. 9) – 500 °С. Для циркониевой системы этот параметр оказался ниже на 200 градусов.

Линейный характер зависимости АС мышьяка от скорости поступления анализируемого раствора (рис.10) может служить подтверждением сохранения постоянной степени концентри-

рования арсина в используемых системах на карбонизованной основе в диапазоне скоростей 1.4–7.9 мл/мин для циркониевой системы и 1.4–6.4 мл/мин для вольфрамовой. В дальнейших исследованиях применили скорость поступления анализируемого раствора 5 мл/мин.

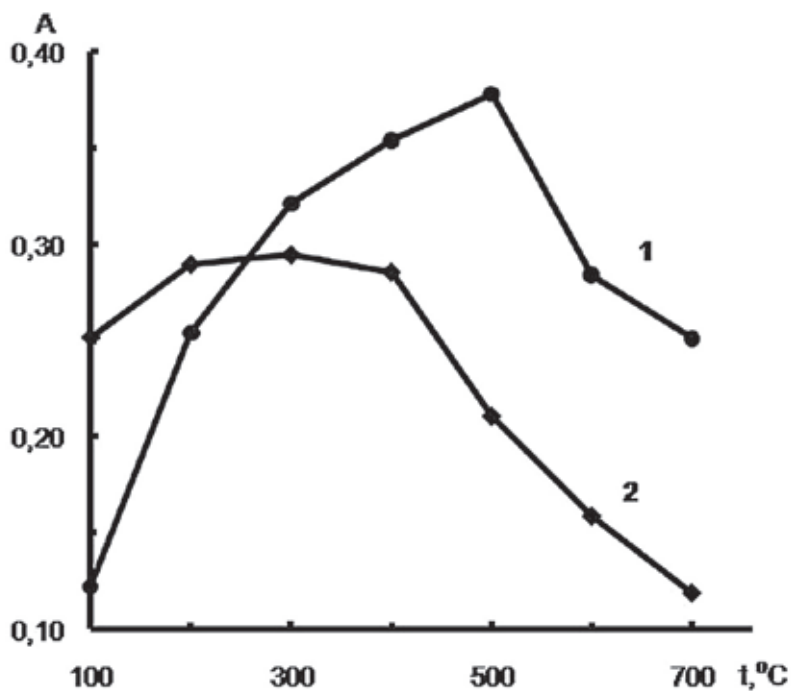


Рис. 9. Зависимость сигнала атомного поглощения A мышьяка от температуры t графитовой печи на стадии концентрирования для систем W-Ir-AU (1) и Zr-Ir-AU (2)

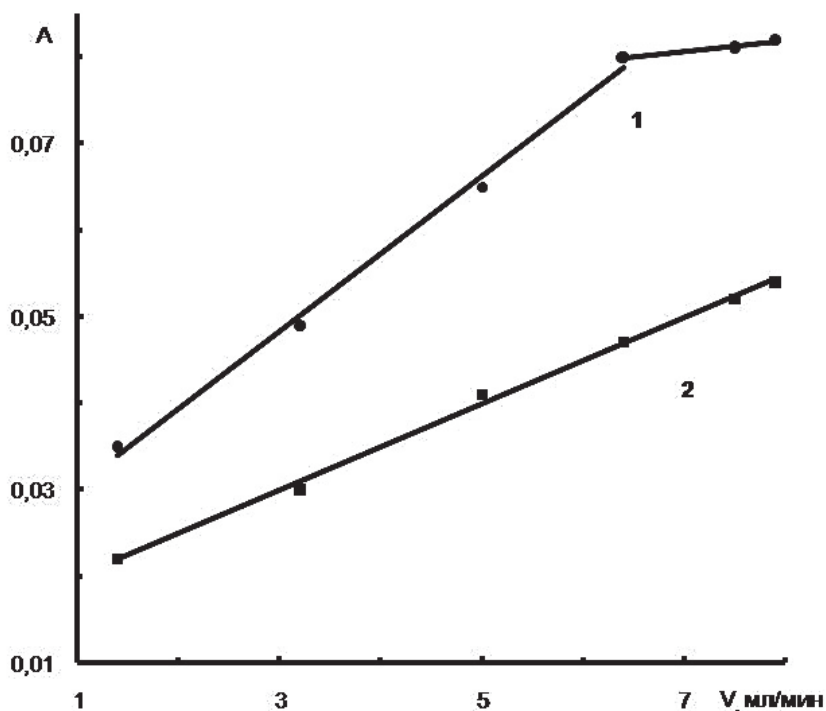


Рис. 10. Зависимость сигнала атомного поглощения  $A$  мышьяка от скорости поступления анализируемого раствора  $V$  для систем W-Ir-AU (1) и Zr-Ir-AU (2)

Построенная зависимость АС мышьяка от времени накопления арсина в графитовой печи (рис. 11) иллюстрирует эффект насыщения сорбентов-модификаторов. При концентрации элемента 0.5 мкг/л максимально допустимое время

стадии концентрирования арсина не должно превышать 100 с.

Градуировочная зависимость определения мышьяка для Zr-Ir-AU сорбента-модификатора при времени накопления 100 с линейна

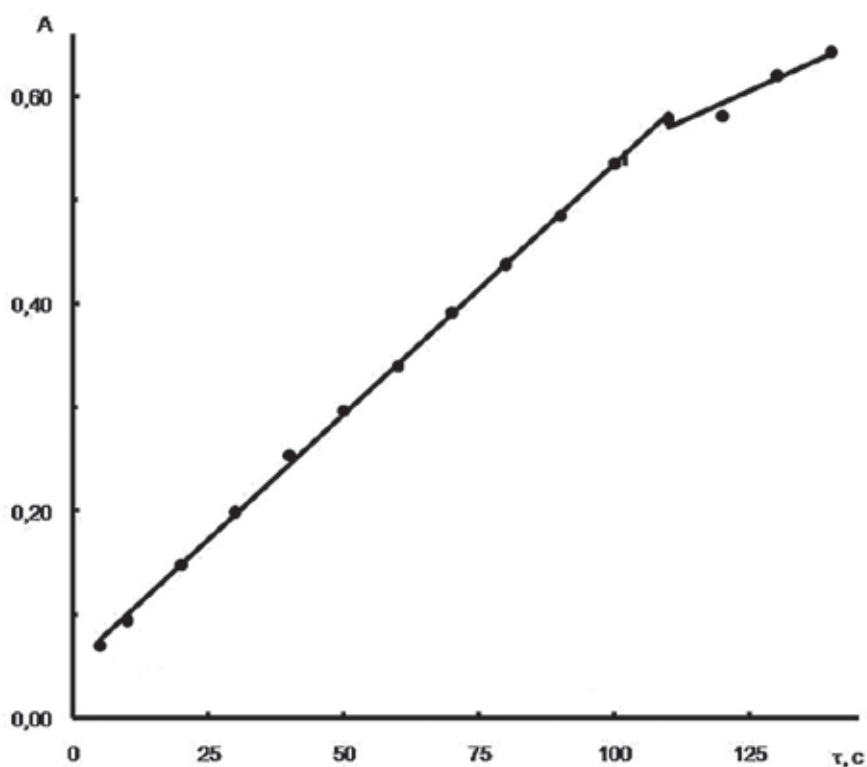


Рис.11. Зависимость сигнала атомного поглощения  $A$  мышьяка от времени стадии концентрирования  $\tau$  на примере системы Zr-Ir-AU

Результат определения мышьяка в природной воде методом ГГ-ЭТААС

Объект анализа	Найдено, мкг/л ( $n = 6, p = 0.95$ )
Вода из оз. Карасун	$0.50 \pm 0.03$
То же + добавка 0.5 мкг/л	$1.01 \pm 0.05$
То же + добавка 1.0 мкг/л	$1.55 \pm 0.07$

в диапазоне 0.05 – 0.5 мкг/л (измерение интегральной абсорбционности). Для W-Ir-AУ сорбента-модификатора при времени накопления 30 с – в диапазоне 0.05 – 0.8 мкг/л (измерение амплитуды сигнала).

С использованием оптимизированных режимов схемы определения мышьяка проведен анализ природной поверхностной воды (оз. Карасун, г. Краснодар). Перед анализом пробу разбавляли в 4 раза. Результаты определений приведены в табл. 3. Пределы обнаружения, рассчитанные по 3 $\sigma$ -критерию, составили 7 нг/л для циркониевого сорбента-модификатора и 5 нг/л для вольфрамового. Результаты настоящего исследования пробы воды одного из Карасунских озер города Краснодара и данные предыдущих работ [15, 16] существенно различаются между собой – в диапазоне от 6,7 до 0,7 мкг/л. Это в полной мере подтверждает факт значительного антропогенного изменения этих водных объектов, уровень загрязнения которых меняется как во времени, так и от объекта к объекту [17].

Результаты прямого ЭТААС измерения аналитического сигнала As в пробе воды показали значительное неселективное поглощение, обусловленное, вероятнее всего, матричными компонентами. Сравнение аналитических сигналов мышьяка прямого ЭТААС определения добавки элемента к пробе и по схеме ГГ-ЭТААС с разработанными сорбентами-модификаторами (рис. 12) позволило сделать вывод, что:

- определение мышьяка на данном уровне содержаний и ниже возможно только с применением техники ГГ-ЭТААС;
- неселективный сигнал в этом случае полностью устраняется.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства новых перманентных сорбентов-модификаторов на карбонизованной основе. Электронномикроскопические исследования подтвердили формирование тугоплавких карбидов Zr и W. Размер этих частиц составляет десятки и сотни нанометров. Иридиевая компонента формирует мелкодисперсные

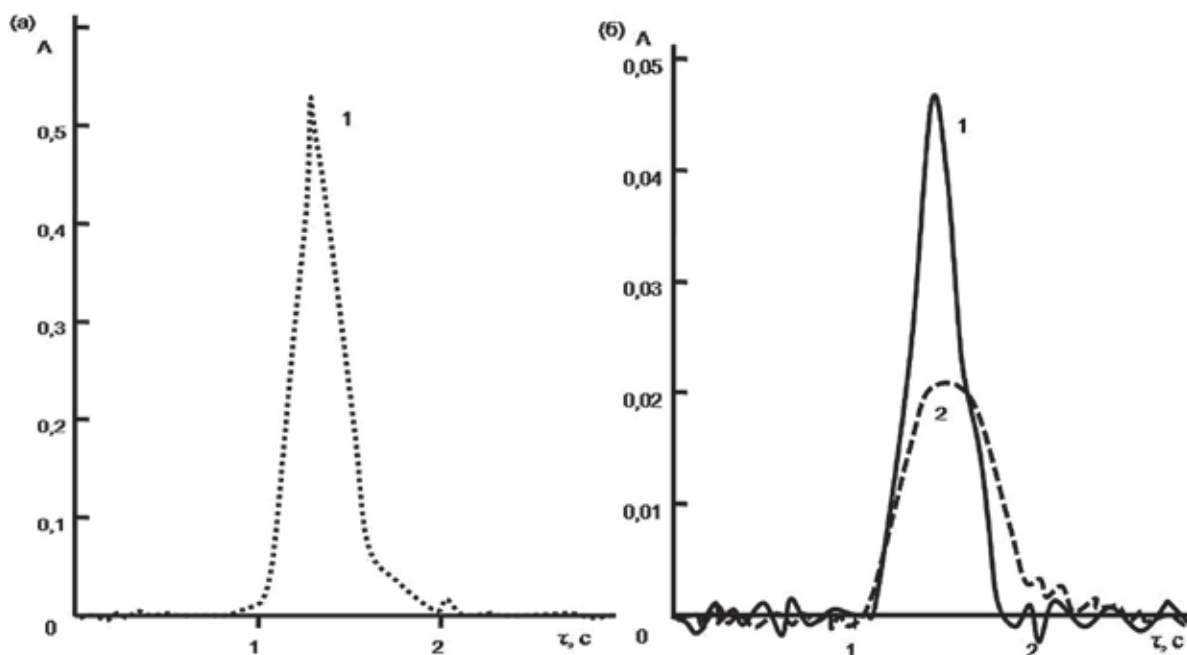


Рис.12. Аналитические сигналы мышьяка при его определении в природной воде по схеме ГГ-ЭТААС (а) и для прямого ЭТААС определения в пробе с добавкой (б): 1 – селективный, 2 – неселективный сигналы

(нанометрового уровня) частицы конденсированных систем с карбидообразующими металлами. Термическая стабильность платинового металла сохраняется до температуры 2250 °С. Карбонизованная основа в ходе синтеза сорбентов-модификаторов в графитовой печи претерпевает дополнительную кристаллизацию и очистку до необходимого уровня, обусловленного требованиями к перманентным модификаторам.

Показана возможность применения разработанных перманентных сорбентов-модификаторов для определения мышьяка с концентрированием арсина в графитовой трубке, обработанных этими материалами. Определены температуры наибольшей эффективности сорбции гидрида мышьяка: 300 °С для Zr-Ir-AU сорбента-модификатора и 500 °С для W-Ir-AU материала. Проведена оптимизация режимов аналитической схемы генерации/отгонки и концентрирования арсина для последующего атомно-абсорбционного определения мышьяка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований гранты № 09-03-96520-р\_юг\_а и № 10-03-00269.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of elemental speciation II: species in the environment, food, medicine and occupation health / Cornelis R. [et al.]. New York: John Wiley and Sons Ltd, 2005. P. 69-83.
2. Matusiewicz H., Sturgeon R.E. Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace // Spectrochim. Acta. Part B. 1996. V. 51. P. 377-397.
3. Matusiewicz H. Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 1997. V. 52. P. 1711-1736.
4. Matusiewicz H. Chemical vapor generation with slurry sampling: a review of atomic absorption applications // J. Appl. Spectrosc. Reviews. 2003. V. 38. P. 263-294.
5. Пупышев А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа: курс лекций // Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2009. С. 131-144.
6. Tsalev D. Hyphenated vapour generation atomic absorption spectrometric techniques // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 147-162.
7. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Полищученко В.П. Исследование свойств и применение палладийсодержащих сорбентов для ЭТААС определения мышьяка // Завод. лаборат. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 4. С. 3-7.
8. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Полищученко В.П. Определение мышьяка методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии после концентрирования арсина на сорбентах, содержащих палладий // Ж. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 7. С. 715-720.
9. Comparative study of different permanently-treated graphite tubes for the determination of As, Sb, and Se in natural waters by hydride generation-electrothermal atomic absorption spectrometry / J. Moreda-Pineiro [et al.]. // Anal. Chim. Acta. 2001. V.431. P. 157-165.
10. Matousek J. P., Javetz R., Powell K. J., Louie H. Mechanistic studies on the trapping and desorption of volatile hydrides and mercury for their determination by electrothermal vaporization-inductively-coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta, Part B. 2002. V. 57. P. 147-155.
11. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action (A tutorial review) / H. M. Ortner [et al.]. // Spectrochim. Acta, Part B. 2002. V. 57. P. 1835-1853.
12. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Велигодский И.М. Новый перманентный цирконий-иридиевый модификатор на основе активированного угля для электротермического атомно-абсорбционного определения легколетучих элементов // Перспективные материалы. 2009. № 5. С. 91-97.
13. Tsalev D. L., D'Ulivo A., Lampugnani L. Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part I Optimization Studies // J. Anal. At. Spectrom. 1995. V. 10. P. 1003-1009.
14. Темердашев З.А., Бурылин М.Ю., Велигодский И.М. Электротермическое атомно-абсорбционное определение легколетучих элементов с использованием перманентного модификатора на карбонизованной основе // Завод. лаборат. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, №11. С. 18-22.
15. Бурылин М.Ю. Атомно-абсорбционное определение гидридообразующих и легколетучих элементов в объектах окружающей среды – проблемы и аналитические решения. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Краснодар, 2008. 45 с.
16. Каунова А.А. Определение легколетучих элементов методом ЭТААС по технике дозирования суспензий образцов на никелевом модификаторе. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2006. 24 с.
17. Привалова Н.М., Двадненко М.В., Шавшуков А.А., Шитухин А.А. Современное состояние Карасунских озер // Фундаментальные исследования. № 9. 2007. С. 79-80.

## THE CHARACTERISTICS OF NEW PERMANENT SORBENT–MODIFIERS FOR THE ARSENIC HYDRIDE GENERATION ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRIC DETERMINATION WITH TRAPPING OF THE ARSINE IN A GRAPHITE FURNACE

*M.Yu.Burylin<sup>1</sup>, V.I.Zaikovsky<sup>2</sup>, K.A.Romanovsky<sup>1</sup>, P.R.Arushanian<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Kuban State University, Department of chemistry and high technologies  
149 Stavropolskaya Str., Krasnodar, 350040, Russia  
burylin@chem.kubsu.ru*

<sup>2</sup> *Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences  
prospect Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090, Russia*

The characteristics of new Zr–Ir and W–Ir permanent sorbent–modifiers on the carbonized basis for the determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) with trapping within a graphite (GF) furnace were studied. The results of the electron microscopic investigation, local X-ray elemental analysis and electron microdiffraction corroborated zirconium and tungsten carbide's formation. The sizes of the particles for these compounds are from 50 to 200 nm. The iridium component presents as nanoparticles (5–10 nm) of condensed systems with the carbide forming metal. There is even distribution of the particles on the basis. Achievement of necessary purity's level of the permanent systems during their synthesis in a graphite furnace is confirmed. The parameters of the stage of arsine trapping by new sorbent-modifiers and arsenic's atomization stage are studied: temperature of trapping stage, velocity of reagent's entering, time of trapping stage, temperature of atomization stage. The optimized conditions were used for the determination of As in natural surface-water. The limits of detection were 7 ng l<sup>-1</sup> and 5 ng l<sup>-1</sup> for the Zr-Ir modifier and W-Ir modifier respectively.

**Keywords:** permanent modifier, zirconium, iridium, tungsten, structural investigations, determination of arsenic, hydride generation, in situ trapping within a graphite furnace, electrothermal atomic absorption spectrometry.