

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМИЗАТОРА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПЕРМАНЕНТНОГО МОДИФИКАТОРА НА КАРБОНИЗОВАННОЙ ОСНОВЕ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ

*М.Ю. Бурылин¹, А.А. Пупышев², С.А. Обогрелова², К.А. Романовский¹,
А.Р. Мифтахудинова¹*

¹ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,
факультет химии и высоких технологий
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
burylin@chem.kubsu.ru

²ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина», физико-технологический институт
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
pupyshev@dpt.ustu.ru

Поступила в редакцию 7 ноября 2011 г.

Методом термодинамического моделирования исследованы термохимические процессы в графитовой печи электротермического атомизатора при формировании композитного перманентного модификатора на карбонизованной основе и при атомно-абсорбционном определении легколетучих элементов (As, Cd, Pb, Sb, Se и Te). Согласно расчетам, при термической обработке исходных компонентов модификатора происходит образование на поверхности графитовой печи тугоплавкого карбида циркония и металлического иридия, что в полной мере совпадает с данными физико-химических исследований синтезированных модификаторов. Для термохимических процессов с участием исследуемых элементов и синтезированного модификатора прогнозируется низкотемпературное восстановление всех исследуемых аналитов до элементарного состояния, а также образование термически неустойчивых интерметаллидов Se и Te с иридием. Возникновение разбавленных конденсированных растворов между восстановленными формами аналитов и компонентами перманентного модификатора приводит к существенному повышению температуры стадии пиролиза рассматриваемых легколетучих элементов. Расчетные и экспериментальные значения максимально достижимых температур стадии пиролиза элементов достаточно хорошо совпадают между собой, за исключением кадмия.

Ключевые слов: термодинамическое моделирование, термохимический процесс, атомно-абсорбционная спектрометрия, графитовая печь, легколетучие элементы, кривые пиролиза, перманентный модификатор на карбонизованной основе, карбид циркония, иридий.

Бурылин Михаил Юрьевич – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», факультет химии и высоких технологий.

Область научных интересов – аналитическая и неорганическая химия, физико-химические методы анализа, металл-углерод содержащие функциональные материалы.
Автор более 50 научных работ.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

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

Автор более 400 научных публикаций.

Обогрелова Светлана Александровна – инженер кафедры «Технология неорганических веществ» УрФУ.

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

Автор 24 опубликованных работ.

Романовский Константин Андреевич – студент факультета химии и высоких технологий.

Область научных интересов – аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор 2 опубликованных работ.

Мифтахудинова Алина Рустамовна – студент факультета химии и высоких технологий.

Область научных интересов – аналитическая химия, физико-химические методы анализа.

ВВЕДЕНИЕ

Применение химических модификаторов (ХМ) в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС) необходимо, в первую очередь, для повышения термической стабильности аналитов в графитовой печи (ГП), более полного разрушения и удаления компонентов матрицы, создания благоприятной газовой среды на стадиях пиролиза и атомизации и т.д. [1]. Особенно широкое распространение в качестве ХМ нашли соли элементов платиновой группы (особенно палладия) и никеля, нитрат магния. Они используются как в индивидуальном виде, так и в смесях. Вышеперечисленные вещества являются представителями группы модификаторов обычного (периодического) действия, так как их необходимо вводить в ГП атомизатора каждый раз перед запуском температурно-временной программы атомизации и измерения аналитического сигнала определяемого элемента.

Более простая процедура аналитических измерений реализуется с применением постоянно действующих или, так называемых, перманентных модификаторов. Типичные представители этой группы ХМ – элементы платиновой группы, в первую очередь, Ir и Ru (температура плавления $t_{пл} = 2446$ и 2334 °С соответственно), а также тугоплавкие карбиды (Zr, W, Ta, Nb и т.д.), температуры плавления (разложения) которых превышают значения рабочих температур электротермических атомизаторов. Сведения о способах подготовки этих модификаторов, механизмах действия и примеры использования достаточно хорошо представлены в ряде обзоров [2-5].

Для аналитических определений методом ЭТААС разработаны и изучены новые Pd- и Ni-содержащие ХМ периодического действия на основе активированного угля [6, 7]. Показано, что повышение термической стабильности в графитовой печи легколетучих элементов (As,

Se, Sb, Te, Pb и Cd) достигается за счет комбинированного действия таких композиционных ХМ. Методом термодинамического моделирования установлена возможность восстановления данных аналитов углеродсодержащей матрицей в ГП на самых ранних стадиях температурно-временной программы атомизации, предотвращения возникновения легколетучих оксидов и образования термостабильных разбавленных конденсированных растворов с компонентами ХМ – карбонизованной матрицей и восстановленным металлом-модификатором. Равная экспериментальная эффективность термостабилизации определяемых элементов композиционными ХМ достигнута при отношениях масс металла-модификатора и аналита на порядок меньших, чем при обычном использовании индивидуальных растворов солей металлов-модификаторов [8].

При разработке перманентных модификаторов на карбонизованной основе экспериментально достигнуто усиление эффективности действия широко используемого ХМ, состоящего из Ir и тугоплавкого карбида циркония [9]. В такой системе температура начала испарения иридиевой компоненты оказалась почти на 150 °С выше по сравнению с аналогичными модификаторами без карбонизованной основы. Кроме этого, помехи анионов SO_4^{2-} и Cl⁻ не проявлялось до их содержаний в анализируемых растворах 0.1 и 1 г/л соответственно. Разработанный Zr-Ir модификатор на основе активированного угля был успешно применен при определении As, Sb, Te, Pb и Cd в городских сточных водах [10].

Цель настоящего исследования – теоретически изучить термохимические процессы в графитовой печи, протекающие:

– в ходе формирования перманентного модификатора (Zr + Ir) на основе активированного угля в ГП;

– на стадии пиролиза в ГП при ЭТААС определении легколетучих элементов (As, Sb, Te, Pb и

Cd) в присутствии сформированного композитного перманентного модификатора.

Теоретические исследования выполнены методом термодинамического моделирования. Результаты проведенных расчетов сопоставлены с экспериментальными кривыми пиролиза изученных аналитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. В работе использован атомно-абсорбционный спектрометр AA-6800 с блоком электротермической атомизации GFA-EX7 и автодозатором ASC-6100, графитовые трубки с пиропокрытием (все фирмы Shimadzu, Германия); защитный газ – аргон «повышенной чистоты».

Реактивы и материалы. Для приготовления перманентных модификаторов использовали растворы солей H_2IrCl_6 и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в бидистиллированной воде с концентрацией 1 мг/мл металла в каждом. Карбонизованной основой ХМ служил кокосовый активированный уголь марки PJ1240W-60 (производство Филлипины).

Подготовка модификаторов. Суспензию активированного угля в растворах вышеперечисленных реактивов (табл. 1) вносили автодозатором в графитовые печи. Режимы приготовления перманентных модификаторов в графитовой печи, проводимые при скорости защитного газа 500 мл/мин, включали в себя:

– дозирование 50 мкл суспензии активированного угля в растворе солей Zr и Ir в графитовую печь с последующим высушиванием и термической обработкой: 110 °С (5 с подъем температуры и 25 с выдерживание при данной температуре), 130 °С (10 с и 30 с), 600 °С (20 с и 15 с) и 1000 °С (10 с и 15 с); в зависимости от предполагаемой массы перманентного модификатора дозировку суспензии и последующую термическую обработку повторяли необходимое количество раз;

– высокотемпературное формирование покрытия: 1100 °С (1 с и 10 с), 1400 °С (10 с и 10 с), 1500 °С (3 с и 5 с), 1600 °С (1 с и 2 с), 1700 °С (1 с и 2 с), 1800 °С (1 с и 2 с), 1900 °С (1 с и 2 с), 2000 °С (1 с и 5 с); пятикратная обработка.

При таких режимах обработали для получения слоев перманентных ХМ две параллельные серии графитовых трубок.

Рабочие растворы аналитов приготовлены разбавлением соответствующих государственных стандартных образцов растворов ионов (ЭАА “Экоаналитика”) бидистиллированной водой.

При получении кривых пиролиза дозированные объемы (всегда 10 мкл) исследуемых аналитов вносили в ГП с приготовленным перманентным ХМ, высушивали в течение 20 с при 120 °С и скорости потока защитного газа 100 мл/мин. Минимальное значение температуры стадии пиролиза составило в наших исследованиях 200 °С, шаг подъема температуры этой стадии – 100 °С, скорость потока защитного газа – 500 мл/мин. На стадии атомизации и измерения аналитического сигнала в режиме «газ-стоп» для всех исследуемых аналитов применена максимальная скорость подъема температуры. Используемые в настоящей работе температуры атомизации и времена выдержки (°С и с) установлены нами в предыдущих исследованиях [10] и составили: Cd – 1500 и 2; As – 2000 и 3; Sb – 2000 и 2; Pb – 2200 и 4; Se – 2200 и 2, Te – 2200 и 2.

Результаты. Полученные экспериментально кривые пиролиза перечисленных аналитов для всех трех систем рассмотренных ХМ и двух серий их нанесения на графитовые трубки приведены на рис. 1 в нормированном виде по максимуму сигнала атомного поглощения. Из сопоставления этих данных видно, что кривые пиролиза каждого элемента показывают высокую эффективность полученных композитных модификаторов и в большинстве случаев практически совпадают между собой для различных исходных систем ХМ. В то же время есть некоторое несовпадение результатов для двух серий нанесения ХМ на графитовые трубки. Например, для As (рис. 1, а), Pb (рис. 1, в), Sb (рис. 1, ж) и Se (рис. 1, л) наблюдались в одной серии нанесений более низкие температуры стадии пиролиза для системы 1 (табл. 1) ХМ (меньшее количество химических реагентов, вносимых на поверхность графитовой трубки), а для Pb (рис. 1, е) и Te (рис. 1, и) – для системы 3 ХМ (большее количество химических реагентов, вносимых на поверхность графитовой трубки).

Эти расхождения, по-видимому, могут быть обусловлены некоторой невоспроизводимостью химического состава, толщины слоя и однородности покрытия поверхности графито-

Таблица 1

Состав исходной суспензии для приготовления перманентного модификатора, мкг/мл

Система	Уголь активированный	Цирконий*	Иридий*
1	2500	25	25
2	2500	125	125
3	2500	250	250

Примечание: * - содержание циркония и иридия в суспензии дано в пересчете на металл.

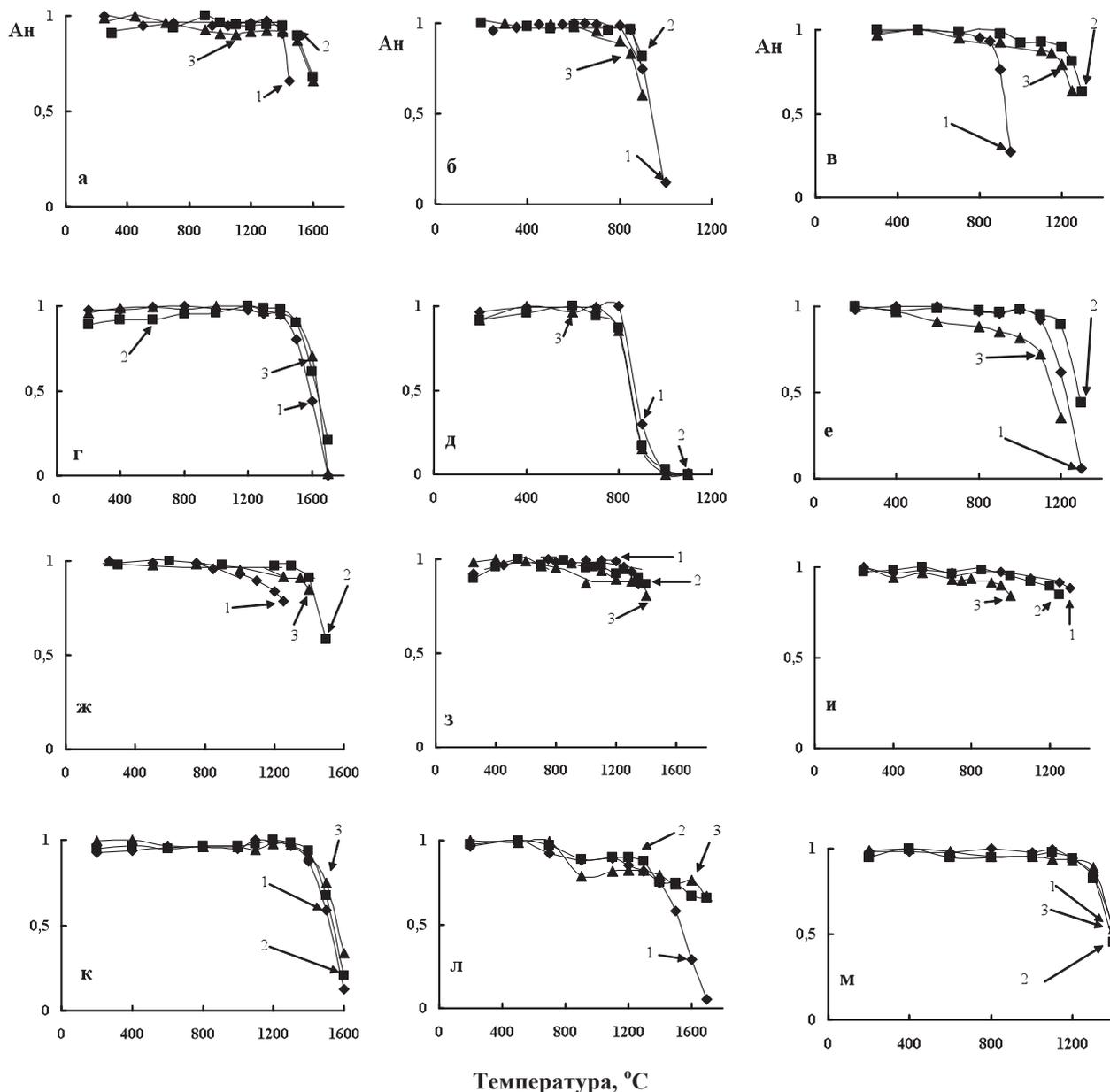


Рис. 1. Нормированные экспериментальные кривые стадии пиролиза для As (а, г), Cd (б, д), Pb (в, е), Sb (ж, к), Se (з, л) и Te (и, м), полученные с использованием различных систем синтезированных перманентных химических модификаторов – 1, 2 и 3 (см. табл. 1): а, б, в, ж, з, и – первая серия обработанных графитовых трубок; г, д, е, к, л, м – вторая. Ан – нормированное значение абсорбционности

вой трубки композиционным модификатором, получаемым отдельно для каждой графитовой трубки (от трубки к трубке), т.е. недостаточной воспроизводимостью технологии нанесения ХМ. В этом случае должна изменяться степень участия сформированного композиционного модификатора в термохимических процессах с аналитами.

Кривые пиролиза, приведенные на рис. 1, позволяют определить максимально достижимые экспериментально значения температур данной стадии, при которых, согласно принятому нами критерию, потеря определяемых элементов не превышает 10 отн. % (табл. 2). Эти значения свидетельствуют о действи-

тельно высокой термостабилизирующей эффективностью разработанного перманентного модификатора и практически одинаковой эффективностью рассмотренных систем ХМ (табл. 1) при отлаженной технологии нанесения ХМ. Такое идентичное экспериментальное поведение трех систем ХМ, проявленное для разных элементов на стадии пиролиза, позволяет сделать предположение, что и теоретические результаты термодинамического моделирования термохимического поведения аналитов с различными системами ХМ на этой стадии температурно-временной программы будут одинаковыми.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Сущность метода термодинамического моделирования (ТДМ) заключается в нахождении равновесного состава сложных многокомпонентных гетерогенных систем в экстремуме термодинамического потенциала с учетом образования потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ [11]. Способы расчета термодинамического равновесия исследуемых систем, т.е. определение всех равновесных параметров, термодинамических свойств, химического и фазового состава, основаны на максимизации энтропии или минимизации энергии Гиббса системы. В настоящее время существует ряд расчетных программ, которые успешно решают данные задачи. Но применительно к каждому объекту моделирования необходима разработка конкретной модели, позволяющая, в первую очередь, перенести расчеты равновесной системы на реальную неравновесную. Методические вопросы термодинамического моделирования в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии, а также предложенные с его помощью модели расчетного определения температур стадии пиролиза проб и температурной зависимости эффективности атомизации элементов в графитовой печи приведены в работах [12-14]. Применение данного подхода в исследовании термостабилизирующей эффективности металлосодержащих (Pd и Ni) модификаторов на основе активированного угля потребовало корректировки модельных представлений, обычно применяемых для описания термодинамических процессов в графитовой печи [15]: исходного качественного и количественного состава исследуемых термодинамических систем, включая содержание инертного аргона; степени участия углерода во взаимодействиях [8]. В настоящей работе, посвященной изучению механизма действия композитного перманентного ХМ, что ранее с использованием термодинамического моделирования не изучалось, также проведена корректировка модели и использованы данные физико-химических исследований модификаторов на карбонизованной основе методами просвечивающей электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским анализатором и приставкой электронной микрофракции, РФЭС и термогравиметрического анализа в инертной атмосфере.

Проведение моделирования. Расчеты в диапазоне температур от 25 до 2025 °С выполнены с шагом 100 °С с помощью программы HSC-6.0 [16], имеющей собственный банк термодинамических свойств индивидуальных веществ.

Таблица 2

Максимально достижимые экспериментальные значения температуры стадии пиролиза элементов в присутствии комбинированного перманентного модификатора (две серии графитовых трубок с различным приготовлением модификаторов)

Элемент	Система	Температура, °С
As	1	1450
	2	1500
	3	1500
Sb	1	1400
	2	1400
	3	1400
Pb	1	1100
	2	1200
	3	1100
Cd	1	800
	2	750
	3	750
Se	1	1300
	2	1400
	3	1300
Te	1	1200
	2	1200
	3	1200

Первоначально, в полном соответствии с экспериментом (исходный химический состав систем и температуры обработки), методом ТДМ были изучены термодинамические процессы формирования перманентного ХМ в ГП и установлен химический состав готовых ХМ на поверхности печи. Затем, используя эти расчетные результаты и экспериментальные данные по количеству и химической форме введенных легколетучих аналитов, вновь методом ТДМ изучили термодинамические процессы на стадии пиролиза при определении элементов методом ЭТААС.

Термодинамические процессы при формировании перманентных модификаторов. При расчетах в исходном химическом составе рассматриваемых термодинамических систем учитывали реальные экспериментальные содержания компонентов химических модификаторов (солей металлов, углерода, кислорода) – табл. 3. В расчетах предполагалось условие равномерного перемешивания компонентов модификаторов при их синтезе. В расчетах приняли, что активированный уголь содержит 60 % кислорода [8]; иридий задан в виде IrCl_3 , цирконий – ZrOCl_2 , активированный углерод – как углерод аморфный. Присутствие кислорода в различных системах ХМ, согласно результатам физико-химических исследований, учитывалось в расчетах до максимальных температур

Таблица 3

Полный исходный состав расчетных термодинамических систем синтеза модификатора, мкмоль

Система (см. табл. 1)	ZrOCl ₂	H ₂ IrCl ₆	Активированный уголь		Ar
			O	C	
1	0.27	0.13	58.6	130	200
2	1.4	0.65	58.6	130	200
3	2.7	1.3	58.6	130	200

их нагрева. Молярное соотношение «аргон/конденсированные компоненты систем» принято равным 1/1, как рекомендуется для расчетов по термодинамической обработке больших количеств оксидов [17].

Результаты расчетов термодинамического поведения используемых компонентов в ходе формирования ХМ трех различных составов достаточно близки между собой. Для примера данные для «системы 1» представлены на рис. 2. Из рассмотрения всех расчетов следует однозначный вывод о термодинамическом прогнозировании полного связывания циркония в ZrC₄ уже при достаточно низких температурах. Исходное хлорсодержащее соединение иридия распадается с образованием металлического Ir при температурах выше 450 °С (рис. 2, а). Углерод незначительно расходуется на образование ZrC₄(тв) и большей частью связывается в CO₂(г), а затем в CO(г) при температурах выше 400 °С (рис. 2, б). Хлор, присутствующий в исходных компонентах синтезируемого модификатора, оказался полностью удаленным из всех систем при используемых режимах термической обработки (рис. 2, в). Результаты расчетов, проведенных с учетом возможности образования конденсированного раствора между металлическим иридием, цирконием, углеродом и карбидом циркония, показали отсутствие изменений в составе образующего модификатора. Таким образом, после термической обработки исходных компонентов ХМ системы 1 (табл. 3), состав композитного перманентного модификатора на поверхности ГП должен быть представлен С, ZrC₄ и Ir.

С увеличением исходного количества металлосодержащих компонентов в ХМ «система 2» и «система 3» (табл. 1 и 3) можно отметить следующие закономерности:

- температура завершения процесса образования металлического иридия повышается соответственно с 450 °С до 650 °С;
- количество остающегося в системах конденсированного углерода уменьшается до 50 % для «системы 2» и до 44 % для «системы 3» от исходного количества углерода.

Опубликованные ранее результаты электронномикроскопических исследований разработанных перманентных модификаторов на карбонизованной основе [18] дополняют выявленную общую картину протекающих термодинамических процессов и химический состав формируемых систем. Образующийся металлический иридий входит в крупные частицы карбида циркония (50–100 нм), состав которых можно

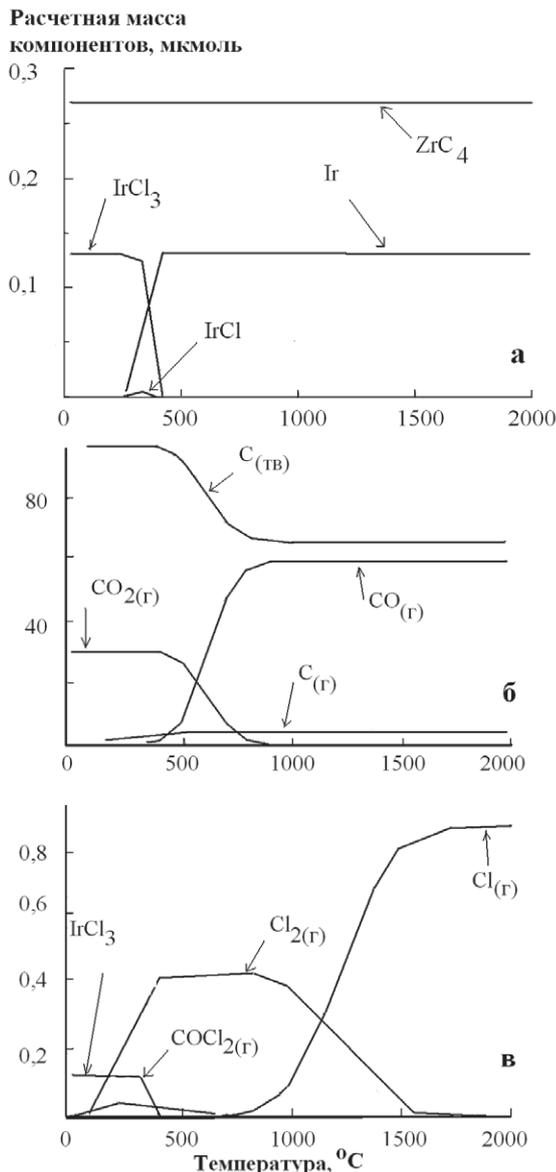


Рис. 2. Расчетный равновесный состав системы 1 композитного перманентного химического модификатора (табл. 3) в зависимости от температуры процесса для: а – иридий- и цирконийсодержащих, б – углеродсодержащих и в – хлорсодержащих компонентов

Таблица 4

Расчетный состав термодинамических систем, получаемый после синтеза композитного перманентного ХМ и применяемый для моделирования термохимических процессов с участием аналитов, мкмоль

Термодинамическая система	ZrC ₄	Zr	Ir	C	Ar	Аналит
После синтеза ХМ	1.08	0.32	0.65	29	–	–
На стадии пиролиза	0.108	0.032	0.065	2.9	3.0	As – 13.4 Sb – 8.2 Se – 8.9 Te – 7 Cd – 0.2 Pb – 1.9

представить как $Zr_{1-x}Ir_xC$, где x составляет не более 5 ат. %. Эта добавка Ir не влияет существенно на морфологию и структуру карбида. В образующихся мелких металлосодержащих частицах (5-10 нм) преобладает металлический иридий. С увеличением их размеров (~30 нм) увеличивается доля циркония в частицах – до 50 ат. %.

Термостабилизация аналитов перманентным модификатором на карбонизованной основе. Поскольку экспериментальные максимально достижимые температуры стадии пиролиза для всех исследованных аналитов практически совпадают для трех систем ХМ (табл. 2), а расчетный качественный состав этих трех приготовленных ХМ после 650 °С идентичен (табл. 4), то для теоретического изучения термохимического поведения аналитов на стадии пиролиза последующие расчеты проводились с одним составом готового ХМ, соответствующим системе 2.

При термодинамическом моделировании содержание аналитов соответствовало эксперименту. Исходная форма аналитов на стадии пиролиза принималась в виде оксидов.

В расчетах предполагалось, что на стадии пиролиза возможно образование разбавленных конденсированных растворов между различными формами аналитов и компонентами перманентных ХМ. Предварительными расчетами было установлено, что из-за мощных восстановительных процессов, обусловленных присутствием в термодинамических системах большого количества углерода, аналиты уже при достаточно низких температурах восстанавливаются до элементарного состояния и могут образовывать интерметаллиды с иридием. Поэтому в расчетах был принят следующий возможный состав разбавленных конденсированных растворов: аналиты в элементарной форме и их интерметаллиды, ZrC₄, Zr, Ir и C.

Для задания исходного количественного состава термодинамической системы, моделирующей термохимическое поведение аналитов

на стадии пиролиза в присутствии ХМ, нужно также знать содержание компонентов модификатора, взаимодействующих с аналитом, и аргона, поскольку это прямо влияет на расчетную температуру стадии пиролиза. Однако сейчас невозможно определить расчетным путем насколько раствор аналита проникает в слой перманентного ХМ, имеющего явно пористую структуру, и какая часть аргона, протекающего через внутреннюю полость графитовой печи за время стадии пиролиза, участвует в процессе переноса выделяющихся при пиролизе газообразных веществ.

Для определения степени участия модификатора и аргона в термохимических взаимодействиях с аналитами проведена серия расчетов при варьировании на 3-4 порядка в меньшую сторону расходов аргона (от всего количества, протекающего через печь на стадии пиролиза: $1 \cdot 10^{-2}$ моль) и доли перманентного модификатора, участвующего в процессе (от всего количества ХМ системы 2 в ГП – табл. 4), т.е. применялся математический прием использования сетки решений для получения численных результатов в условиях неопределенности. Шаг варьирования во всех случаях составлял один порядок концентраций. Найдено, что достаточно близкое совпадение с экспериментом для всех аналитов получается при степени участия химического модификатора 0.1 (это меньше, чем содержание химического модификатора даже в первой системе ХМ) и содержании аргона в системе 3 микромоля.

Исходя из этого, для моделирования термохимических процессов пиролиза аналитов с данными перманентными ХМ предлагается один общий химический состав термодинамических систем, соответствующий химическому составу «система 2» и расчетным данным для синтеза модификатора (табл. 4).

Результаты проведенных термодинамических расчетов (рис. 3) показывают возможность низкотемпературного восстановления оксидов всех рассмотренных аналитов до элементар-

Расчетная масса
аналита, мкмоль

Расчетная масса
аналита, мкмоль

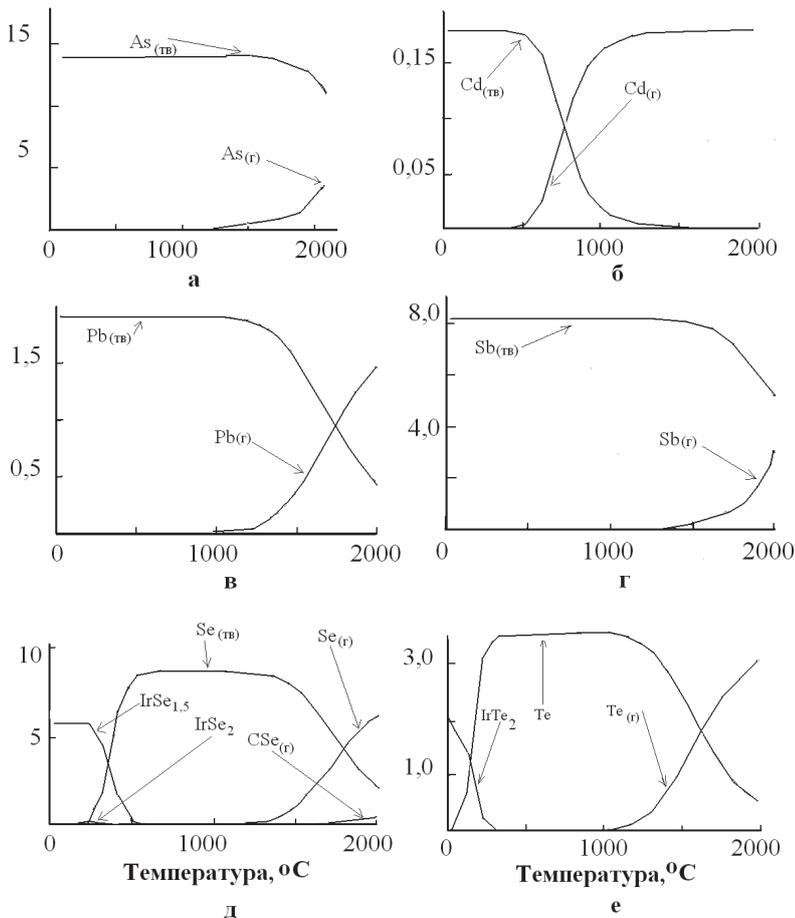


Рис. 3. Расчетное термохимическое поведение аналитов на стадии пиролиза в присутствии перманентного химического модификатора на основе иридия и карбида циркония: а - As, б - Cd, в - Pb, г - Sb, д - Se, е - Te

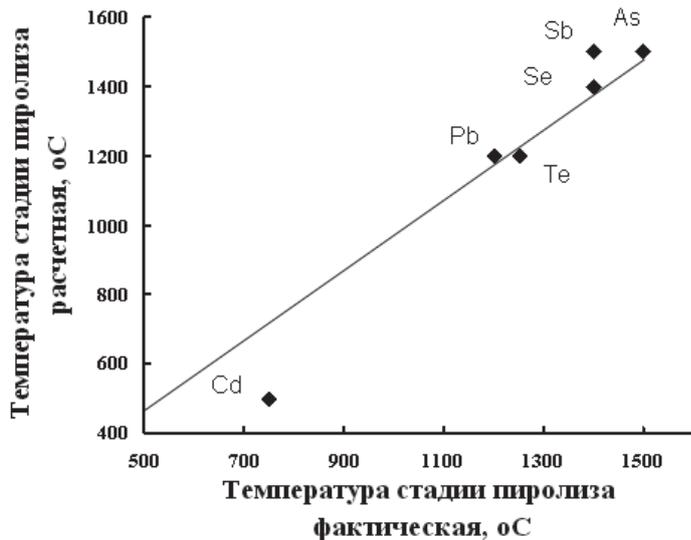


Рис. 4. Сопоставление максимальных экспериментальных и расчетных температур стадии пиролиза изученных аналитов в присутствии перманентного модификатора на основе иридия и карбида циркония (линия тренда соответствует полному совпадению эксперимента и расчетов)

ного состояния и образования интерметаллидов (Se, Te) с иридием. Данные восстановленные формы аналитов удерживаются конденсированным раствором компонентов ХМ. Интерметаллиды с иридием не обладают высокой термической устойчивостью (рис. 2, д и е) и распадаются до 300 °С. Но аналиты в элементной форме продолжают оставаться в структуре ХМ в форме разбавленного конденсированного раствора до высоких температур.

По этим графикам (рис. 3) можно определить расчетную температуру стадии пиролиза, соответствующую предложенному выше уровню 10 % потерь аналита, и сопоставить ее с экспериментом, что приведено на рис. 4. Линия тренда соответствует полному совпадению эксперимента и расчетов. Как видно из этого графика, наблюдается достаточно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных температур стадий пиролиза для всех элементов, кроме кадмия, в выбранных условиях термодинамического моделирования термохимического поведения систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термодинамического моделирования исследованы термохимические процессы в графитовой печи электротермического атомизатора при формировании композитного перманентного модификатора на карбонизованной основе и при атомно-абсорбционном определении легколетучих элементов (As, Se, Sb, Te, Pb и Cd). В ходе синтеза перманентного ХМ расчеты подтвердили формирование тугоплавкого карбида циркония уже при низких температурах, термическое разложение исходного хлорсодержащего соединения иридия до металлической формы при температурах выше 450 °С и полное удаление из системы хлора, присутствующего в исходных компонентах. С увеличением исходного содержания металлосодержащих компонентов ХМ несколько повышается температура завершения процесса формирования металлического иридия, а доля остающегося в системе углерода незначительно понижается.

Для термохимических процессов с участием легколетучих элементов и синтезированного модификатора на карбонизованной основе термодинамическое моделирование (в диапазоне температур ГП от 25 до 2025 °С) прогнозирует низкотемпературное восстановление всех исследуемых аналитов до элементарного состояния и образование термически неустойчивых интерметаллидов Se и Te с иридием. Аналиты после их восстановления и после распада интерметаллидов (до 300 °С) остаются до высоких температур в структуре ХМ в форме разбавленного конденсированного раствора.

Расчетные и экспериментальные значения максимально достижимых температур стадии пиролиза достаточно хорошо совпадают между собой, за исключением кадмия. Для этого элемента превышение данных эксперимента над теорией составило 250 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований гранты № 09-03-96520-р_юг_а и № 10-03-00269.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волинский А.Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Ж. аналит. химии. 2003. Т. 5, № 10. С. 1015–1032.
2. Ortner H.M., Bulska E., Rohr U. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action (A tutorial review) // Spectrochim. Acta. Part B. 2002. V. 57. P. 1835–1853.
3. Tsalev D.L., Slaveykova V.I., Lampugnani L. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality // Spectrochim. Acta. Part B. 2000. V. 55. P. 473–490.
4. Volynsky A.B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach // Spectrochim. Acta. Part B. 1998. V. 53. P. 509–535.
5. Volynsky A.B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects // Spectrochim. Acta. Part B. 1998. V. 53. P. 1607–1645.
6. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Бурылин С.Ю. Палладийсодержащие сорбенты-модификаторы для аналитических целей // Перспективные материалы. 2007. № 1. С. 12–18.
7. Бурылин М.Ю., Внукова А.А., Темердашев З.А. Определение гидридообразующих элементов в водах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием никельсодержащих химических модификаторов

// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 3–8.

8. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Пупышев А.А., Каунова А.А., Обогрелова С.А. Термодинамическое моделирование термостабилизирующей эффективности металлсодержащих модификаторов на основе активированного угля в методе электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Ж. прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73, № 5. С. 676–682.
9. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Велигодский И.М. Новый перманентный цирконий-иридиевый модификатор матрицы на основе активированного угля для электротермического атомно-абсорбционного определения легколетучих элементов // Перспективные материалы. 2000. № 5. С. 91–97.
10. Темердашев З.А., Бурылин М.Ю., Велигодский И.М. Электротермическое атомно-абсорбционное определение легколетучих элементов с использованием перманентного модификатора на карбонизованной основе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 11. С. 18–22.
11. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М.: Научный мир, 2002. 185 с.
12. Пупышев А.А., Музгин В.Н. Методические вопросы термодинамического моделирования атомизации элементов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Ж. аналитической химии. 1993. Т. 48, № 5. С. 774–794.
13. Пупышев А.А. Теоретическая оценка температуры стадии пиролиза при электротермической атомизации проб // Ж. аналитической химии. 2000. Т. 55, № 8. С. 790–798.
14. Пупышев А.А. Механизм действия неорганических химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Украинский химический журнал. 2005. Т. 71. № 9-10. С. 17-24
15. Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в спектральных источниках. Учебное электронное текстовое издание. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. 85 с. Электронный ресурс: http://study.ustu.ru/view/aid_view.aspx?AidId=478
16. HSC Chemistry 6.0. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation. Outokumpu Research Oy Information Center, Finland. 2006.
17. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
18. Бурылин М.Ю., Зайковский В.И., Романовский К.А., Арушанян П.П. Характеристики новых перманентных модификаторов для гидридного атомно-абсорбционного определения мышьяка с концентрированием арсина в графитовой печи // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 1. С. 23–36.

THERMODYNAMIC MODELING OF THERMOCHEMICAL PROCESSES IN A GRAPHITE TUBE ATOMIZER TAKING PLACE DURING FORMATION OF A COMPOSITE PERMANENT MODIFIER ON A CARBONIZED BASIS AND ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF VOLATILE ELEMENTS

*M.Yu .Burylin¹, A.A. Pupyshev², S.A. Obogrelova², K.A. Romanovskiy¹,
A.R. Miftahudinova¹*

¹ *Kuban State University, Department of chemistry and high technologies 149 Stavropolskaya Str.,
Krasnodar, 350040, RF
burylin@chem.kubsu.ru*

² *Ural Federal University
Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, RF
pupyshev@dpt.ustu.ru*

Thermochemical processes in a graphite tube atomizer taking place during formation of a composite permanent modifier on a carbonized basis and atomic absorption determination of volatile elements (As, Cd, Pb, Sb, Se and Te) were studied by a method of thermodynamic modeling. The results of the calculations predetermined the formation of high-melting zirconium carbide and metallic iridium. The data are completely identical with those of physico-chemical studies of the synthesized modifiers. The thermodynamic modeling predicts low-temperature reduction of the studied analytes to the elemental state and formation of thermally unstable intermetallic compounds Se and Te with Ir. The analytes remain in the structure of the chemical modifier in the form of diluted condensed solution after their reduction and destruction of intermetallic compounds until achieving high temperatures. There is quite good agreement between the calculated and experimental values for the maximum attainable temperatures of a pyrolysis stage, except of cadmium.

Keywords: thermodynamic modeling, thermochemical process, atomic absorption spectrometry, volatile elements, pyrolysis dependence, permanent modifier on a carbonized basis, zirconium carbide, iridium.