

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ SrF ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФТОРА

П.В. Зайцева, А.А. Пупышев, Ю.А. Курмачев

*Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
p.v.zaitceva@urfu.ru*

Поступила в редакцию 25 июня 2014 г.,
после исправления – 17 июля 2014 г.

Методом равновесного термодинамического моделирования изучены термохимические процессы, сопровождающие образование газообразных молекул SrF⁹ при электротермическом молекулярно-абсорбционном определении фтора. Разработан алгоритм моделирования. Расчеты выполнены с помощью программного комплекса HSC 6.1 с собственной базой термодинамических данных.

Для проведения расчетов неравновесную термодинамическую систему, реализуемую в графитовой печи, разбивали на последовательные квазиравновесные термодинамические подсистемы, соответствующие основным стадиям температурно-временной программы: высушивание пробы, пиролиз, испарение и образование газообразных димерных молекул. Для каждой стадии рекомендован исходный химический состав термодинамических подсистем при проведении моделирования, способ его реализации и обработки расчетных данных. Оценка правильности моделирования проводили по опубликованным и собственным экспериментам.

Теоретически, в соответствии с экспериментом, рассмотрены случаи совместного внесения растворов Sr(NO₃)₂ и NaF на один участок и раздельное внесение этих растворов на разные участки платформы графитовой печи. Проведенные расчеты позволили установить состав конденсированных остатков после стадий высушивания и пиролиза, состав газовой фазы аналитической зоны графитовой печи на стадии испарения и образования молекул. Установлено, что образование молекул SrF⁹ происходит за счет термического разложения конденсированного SrF₂^c при совместном введении растворов и взаимодействия газообразных соединений фтора с Sr⁹ – при раздельном.

Правильность предложенного алгоритма моделирования подтверждена сопоставлением с экспериментальными температурными кривыми пиролиза и образования молекул SrF⁹, проявлением матричных помех от галлия. Предложенный алгоритм может быть использован для изучения образования других димерных молекул в графитовой печи. Результаты моделирования полезны для выбора температурно-временной программы нагрева, способа градуировки, повышения чувствительности и точности определения галогенов.

Ключевые слова: фтор, стронций, димерные молекулы, молекулярное поглощение, графитовая печь, молекулярно-абсорбционный анализ, термодинамическое моделирование, помехи галлия, температуры сушки, пиролиза и испарения.

Зайцева Полина Владимировна – аспирант кафедры «Физико-химические методы анализа» физико-технологического института ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Область научных интересов – аналитическая химия, исследование термохимических процессов в атомизаторах.

Автор 21 научной публикации.

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.

Курмачев Юрий Андреевич – студент 5 курса физико-технологического института ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Область научных интересов – аналитическая химия, атомный спектральный анализ. Автор трех публикаций.

1. ВВЕДЕНИЕ

Появление атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектров (**High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – HR CS AAS**) сделало практически доступным определение S, P, F, Cl, Br и I по спектрам поглощения их двухатомных молекул, наблюдаемых в традиционных пламенных и электро-термических атомизаторах [1]. Одновременно с разработкой методик определения вышеперечисленной группы элементов в различных объектах анализа возник вопрос механизма образования их двухатомных молекул, особенно в графитовой печи. Знание этого механизма и возможность управления им могут существенно влиять на достигаемые пределы обнаружения, способ градуировки, диапазон определяемых концентраций, матричные помехи и правильность определения вышеуказанных элементов.

Для количественного определения фтора потенциально можно использовать спектры поглощения, эмиссии и флуоресценции двухатомных молекул AlF, BF, BaF, CuF, GaF, CaF, InF, KF, LaF, LiF, MgF, NaF, SiF, SrF и YF, зарегистрированные в различных пламенах, графитовых электротермических атомизаторах, дуговом и высокочастотных разрядах, в тлеющем разряде полого катода [2-5]. Недавно авторы работ [6, 7] с использованием прибора HR CS AAS Contra 700 получали кривые пиролиза и сигналы молекулярного поглощения SrF при внесении растворов фторидов натрия (обычно используется для градуировки при определении фтора методом молекулярно-абсорбционного анализа) и нитрата стронция (реагент для образования SrF) совместно на один участок платформы графитовой печи или отдельно на разные ее участки

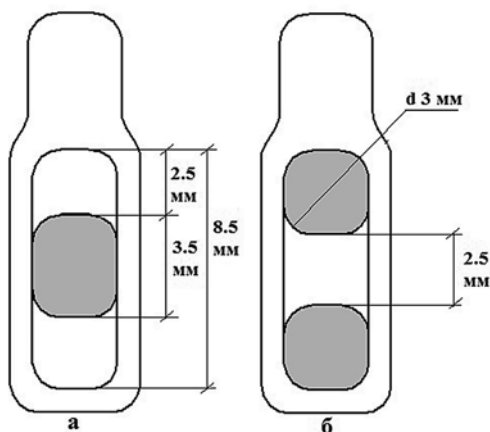
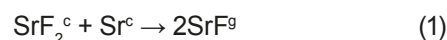


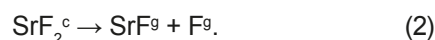
Рис. 1. Схема размещения дозируемых объемов растворов на графитовой платформе в случае их совместного (а) и раздельного (б) внесения (по данным [6, 7])

(рис. 1). Это позволяет, по мнению данных авторов, экспериментально изучить механизм образования молекул SrF в графитовой печи.

В случае раздельного введения растворов фторидов натрия и нитрата стронция реакция газ-фазного взаимодействия атомов стронция и фтора является, по мнению авторов [6, 7], единственным путем для образования газообразного (верхний индекс – g) SrF^g. Однако в случае обычного совместного внесения данных растворов на один участок поверхности платформы графитовой печи при повышении температуры возможно взаимодействие стронция и фтора в конденсированной фазе во время стадий высушивания/пиролиза с образованием, например, конденсированного (верхний индекс – c) SrF₂^c. В этом случае одним из путей образования SrF^g является разложение конденсированного SrF₂^c или газообразного SrF₂^g (рис. 2). Но, по мнению авторов [6, 7], возможен и другой путь: например, реакция



является более энергетически выгодной по сравнению с реакцией разложения



Авторы [6, 7] также отмечают, что невозможно сделать детальный вывод о пути перехода от SrF₂^c до SrF^g. Кроме того, для совместного и раздельного способов введения фтора и стронция на поверхность графитовой печи пути образования SrF₂^c и прекурсоров в конденсированной и/или газовой фазе могут отличаться от истинного механизма. Фактически, по мнению авторов [6, 7], SrF₂^c может не образовываться в конденсированной фазе. Например, в работах Д.А. Кацкова и др. [8, 9] предположено, что выход атомных и молекулярных паров определяется диффузией из граничного слоя, где возможно множество реакций, включающих взаимодействие газ-газ, газ-образец и газ-подложка, происходящих одновременно. Можно также предположить [6, 7], что перед шагом образования молекулы SrF^g аналит может реагировать с отдельно инжестрированным Sr^c или его остатками от предыдущих циклов нагрева графитовой печи, и схема механизма может изменяться.



Рис. 2. Возможные механизмы образования SrF^g по данным [7] (Sr^{+2 аq} избыток – водный ион)

В заключение авторы [6, 7] сообщают, что основным путем образования SrF^9 является газо-фазное взаимодействие между атомарными Sr и F, которые могут образовываться по различному механизму. По мнению авторов [6, 7], предложенный ими механизм образования SrF^9 может быть перенесен и на другие двухатомные молекулы.

Учитывая неоднозначность выводов работ [6, 7], ограниченных изучением только молекулярного поглощения SrF^9 в варьируемых условиях эксперимента, и необходимость рассмотрения в дальнейшем механизма образования других двухатомных молекул, уже успешно используемых для определения неметаллов по молекулярным спектрам поглощения с помощью приборов HR CS AAS, целью данных исследований являлась разработка алгоритма теоретического изучения механизма образования двухатомных молекул в графитовой печи на примере SrF^9 .

В 1998 г. в работе [5] с использованием метода термодинамического моделирования теоретически уже были изучены термодинамические условия образования молекул AlF , пригодные для молекулярно-абсорбционного определения фтора в пламенах ацетилен-динитрооксид, ацетилен-воздух и водород-воздух, на графитовом стержне и в графитовой печи. Для открытых (стержень) и полузакрытых (трубчатая печь) электротермических атомизаторов, с помощью развитой в работах [10, 11] термодинамической модели граничного слоя [12], теоретически были определены температуры стадии пиролиза и формы преимущественных потерь фтора, температуры достижения максимальной концентрации молекул AlF в аналитической зоне, оптимальные соотношения алюминия и фтора в исходном анализируемом растворе. Найденные теоретически основные операционные оптимальные условия определения фтора с использованием различных термических атомизаторов были достаточно близки к экспериментальным. Механизм образования молекул AlF в электротермических атомизаторах в работе [5] не рассматривали, но отмечено, что поступление молекул AlF в аналитическую зону может происходить только из слоя пробы, контактирующей с углеродом атомизатора.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Для теоретического изучения вновь использован метод равновесного термодинамического моделирования (ТДМ), заключающийся в анализе поведения многокомпонентной гетерогенной высокотемпературной системы на основе расчета ее полного равновесного химического состава в экстремуме термодинамического потенциала [13] (максимизация энтропии или минимизация энергии Гиббса) при учете большинства потенциально возможных в равновесии компонентов. Данный метод

позволяет определять равновесный состав термодинамической системы при рассмотрении одновременного протекания всех возможных взаимодействий газ-газ, газ-образец и газ-подложка. В нашем случае все расчеты выполнены с помощью программного комплекса HSC 6.1 (минимизация энергии Гиббса термодинамической системы) [14] с собственной базой термодинамических данных в нижеуказанных диапазонах температур при атмосферном давлении (0.1 МПа).

Использование метода равновесного термодинамического моделирования при описании термодинамических процессов, протекающих в открытой системе графитовой печи с потоком аргона, уносящим газообразные продукты реакций, требует применения принципа последовательности преобразований исходной пробы [15, разд. 7.6.8], дозируемой на поверхность атомизатора или испарителя: стадия высушивания (раствор), стадия пиролиза и начальный период стадии атомизации или испарения (конденсированный остаток), конечный период стадии атомизации или испарения (газовая фаза графитовой печи). Фактически для моделирования неравновесная термодинамическая система электротермического атомизатора разбивается на локально-квазиравновесные последовательные подсистемы. Конечный равновесный химический состав предыдущей термодинамической подсистемы, с учетом потерь газовой фазы при продувке внутреннего пространства печи аргоном, является исходным составом для последующей подсистемы.

2.1. СТАДИЯ ВЫСУШИВАНИЯ ПРОБЫ

Для моделирования термодинамических процессов на этой низкотемпературной стадии температурно-временной программы атомизации были применены рекомендации [15, разд. 7.6.8.1]: рассматривается раствор пробы с реальными содержаниями компонентов в нем; исходное молярное соотношение $\text{Ar} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ (запись химической формулы индивидуального вещества курсивом обозначает количественное содержание данного компонента); взаимодействие с углеродом поверхности атомизатора отсутствует; в расчетах учитываются газообразные и конденсированные индивидуальные вещества (не учитываются ионные формы составляющих веществ в растворе).

Состав исходной термодинамической системы задавали согласно экспериментальным данным [7]: 10 мкг стронция в виде $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и 0.5 нг фтора в виде NaF ; дозировка каждого водного раствора пробы составляет 5 мкл при раздельном внесении растворов, а общий объем дозируемой пробы при совместном внесении – 10 мкл. Тогда, согласно рекомендациям [15], содержание H_2O и Ar в расчетах принимается по $5.5 \cdot 10^{-4}$ моль в случае совместного внесения растворов на один участок платформы и по $2.8 \cdot 10^{-4}$ моль в случае внесения растворов

Таблица 1

Индивидуальные вещества, учитываемые в расчетах для стадии высушивания [14]

Газообразные	Конденсированные	Водные (a)
Ar	-	-
F, F ₂ , FNO, FOO, FNO ₂ , FNO ₃ , F ₃ NO, HF, H ₂ F ₂ , H ₃ F ₃ , HN ₃ , HOF, NF, NF ₂ , NF ₃ , N ₂ F ₂ , N ₂ F ₄ , NHF, NHF ₂ , NH ₂ F, NOF, NOF ₃ , NO ₂ F, NaF, Na ₂ F ₂ , OF, OF ₂ , SrF, SrF ₂ , SrH, Sr(OH)F	NH ₄ F, NH ₄ HF ₂ , NaF, NaHF ₂ , NaF·2HF, OF ₂	HF, NaF, NF ₃
H, H ₂ , OH, H ₂ O, HO ₂ , H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ , H ₂ O ₂ , OH
N, N ₂ , N ₃ , NH, NH ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₂ , N ₃ H, NO, NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O, N ₂ O ₃ , N ₂ O ₄ , HNO, HNO ₂ , HNO ₃	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ OH, N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅ , HNO ₃	NH ₂ OH, N ₂ , N ₂ H ₄ , N ₂ H ₅ NO ₃ , N ₂ H ₅ OH, N ₃ H, NO, N ₂ O, HN ₃ , HNO ₂ , HNO ₃ , H ₂ N ₂ O ₂
Na, Na ₂ , NaH, NaNO ₂ , NaNO ₃ , NaO, NaOH, Na ₂ O, Na ₂ O ₂	Na, NaH, NaOH, NaNO ₂ , NaNO ₃ , NaO ₂ , NaO ₃ , Na ₂ O, Na ₂ O ₂	NaOH
O, O ₂ , O ₃		O ₂ , O ₃
Sr, SrO, SrOH, Sr(OH) ₂	Sr, SrH ₂ , SrF ₂ , SrO, SrO ₂ , Sr(NO ₃) ₂ , Sr(OH) ₂ , Sr(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	-

на разные участки платформы. Наши эксперименты проведены с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Contra 700 (HR CS AAS) для случая совместного дозирования растворов NaF и Sr(NO₃)₂ (объем 10 мкл, 5 нг F и 10 мкг Sr) на один участок платформы. Расчеты, выполненные нами для несколько отличающихся исходных экспериментальных данных и данных работы [6] (объем 20 мкл, 20 мкг стронция в виде Sr(NO₃)₂ и 1 нг фтора в виде NaF), показали для стадии высушивания практически аналогичные результаты.

Известно [16], что еще при низкой температуре нагрева из водных растворов Sr(NO₃)₂ кристаллизуется его моноклинный тетрагидрат Sr(NO₃)₂·4H₂O, который при нагревании выше 100 °С легко теряет воду. Причем дегидратация происходит ступенчато, а состав продуктов разложения соли зависит от скорости нагрева [17]. Для кристаллогидратов большинства нитратов двухвалентных катионов характерным при нагреве является то, что с потерей воды происходит гидролиз соли в расплаве собственной кристаллизационной воды и выделение газообразных продуктов разложения [18]. Известно, что нитраты металлов, расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов левее магния (Li → Rb → K → Ba → Sr → Ca → Na → Mg), за исключением лития, при разложении образуют нитриты и кислород, т.е. это характерно и для нитрата стронция [16]. Следовательно, для нитрита стронция возможно протекание гидролиза по аниону с образованием соответствующих продуктов.

Программный комплекс HSC Chemistry 6.1, использованный нами в расчетах, снабжен одним из наиболее обширных банков термодинамических данных индивидуальных конденсированных веществ. Однако в нем отсутствуют такие справочные данные для нитрита стронция, низших кристаллогидратов нитрата и нитрита стронция, основных

нитратов и нитритов стронция (табл. 1). Такая ситуация является характерной для подобных соединений и других элементов в связи с их неустойчивостью и/или малой распространенностью.

Таким образом, при выполнении расчетов химического равновесия на стадии высушивания не выполняется главное условие ТДМ: учет всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ. Но, тем не менее, как показывает наш опыт, проведение подобных расчетов и в этом случае является полезным, так как все-таки дает информацию об основных продуктах реакций.

Расчеты для стадии высушивания выполнены нами в диапазоне температур 25–200 °С с шагом 10 °С. В расчетах пошагово учитывали изменение химического состава высушиваемой пробы в открытой термодинамической системе за счет испарения воды и уноса ее паров потоком аргона. Исходное количество аргона при этих пошаговых расчетах не изменяли. Учитываемые в расчетах индивидуальные газообразные и конденсированные вещества приведены в табл. 1. В расчетах рассматривали две фазы: газообразную и конденсированную, включающую в себя индивидуальные конденсированные и водные (a – aqua) вещества.

2.1.1. Совместное внесение растворов Sr(NO₃)₂ и NaF на один участок платформы

Результаты расчета равновесного состава для системы Sr-F-Na-N-O-H-Ar приведены на рис. 3.

Из рис. 3, а и б видно, что при нагреве на графитовой платформе в одном растворе солей NaF и Sr(NO₃)₂ уже на стадии высушивания пробы возможно протекание обменной реакции с образованием SrF₂^с и NaNO₃^с. При низкотемпературном разложении кристаллогидрата Sr(NO₃)₂·4H₂O^с происходит образование преимущественно Sr(NO₃)₂^с и, за счет частичного гидролиза, термодинамически

возможно возникновение $\text{Sr}(\text{OH})_2^c$ (рис. 3, в). Интересно, что в экспериментальной работе [19] масс-спектрометрически было зарегистрировано появление низких концентраций $\text{Sr}(\text{OH})_2^g$ выше 130°C в случае нагрева раствора нитрата стронция при атмосферном давлении азота.

2.1.2. Раздельное внесение растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на разные участки платформы

Результаты расчетов равновесного состава для систем Sr-N-H-O-Ar и Na-F-H-O-Ar приведены на рис. 4.

Из рис. 4, а видно, что при индивидуальном внесении и высушивании раствора NaF образуется NaF^c . В случае раствора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ термодинамически возможно низкотемпературное разложение его кристаллогидрата $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^c$ до $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2^c$ и частичный гидролиз до $\text{Sr}(\text{OH})_2^c$ (рис. 4, б).

2.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАДИИ ПИРОЛИЗА

Для моделирования термохимических процессов на этой стадии температурно-временной программы атомизации были применены рекомендации [15, разд. 7.6.8.2]: рассматривали конденсированную открытую термодинамическую систему, образованную после удаления части компонентов пробы на стадии высушивания и состоящую из двух зон (слоев, подсистем): контактирующей и не контактирующей с углеродом атомизатора («толстый» слой пробы); аналит и матрица распределены в системе равномерно и могут образовывать между собой индивидуальные соединения и конденсированные растворы. Расчеты проведены вновь в соответствии с последовательностью термохимических преобразований в открытой термодинамической системе: если, согласно расчетам, при повышении температуры происходит потеря части компонентов в газовую фазу (вынос потоком аргона из печи), то на последующих температурных точках расчета соответственно корректируется качественный и количественный исходный химический состав подсистемы.

Расчеты выполнены в диапазоне от 130 до 1730°C с шагом 50°C . Учитываемые в расчетах индивидуальные газообразные и конденсированные вещества приведены в табл. 2. В каждой термодинамической подсистеме при расчетах рассматривали две фазы: газовую и конденсированную, что предполагает образование разбавленного конденсированного раствора между аналитом (соединения фтора) и матрицей пробы (соединения стронция).

2.2.1. Совместное внесение растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на один участок платформы

Согласно экспериментальным данным [6, 7], стадия высушивания проводится в три этапа и заканчивается при 120°C . Конечный теоретический

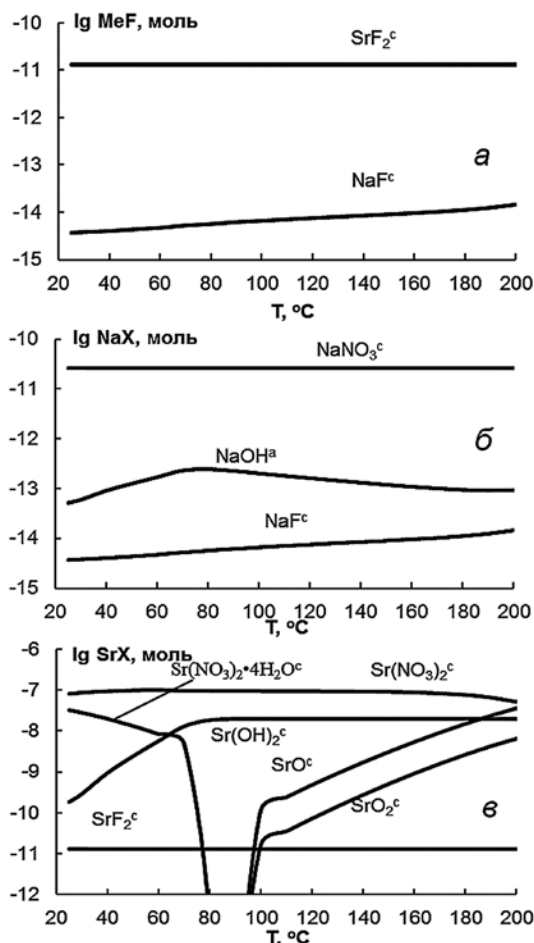


Рис. 3. Расчетные зависимости логарифмов количества индивидуальных веществ, содержащих фтор MeF (а), натрий NaX (б) и стронций SrX (в) от температуры стадии высушивания пробы T в случае совместного внесения растворов на один участок платформы

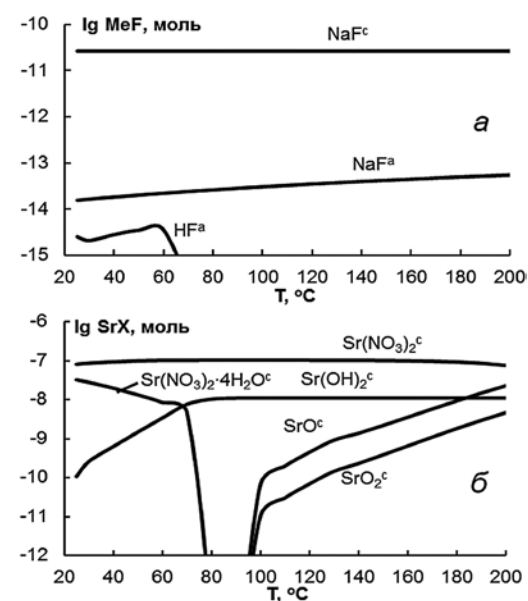


Рис. 4. Расчетные зависимости логарифмов количества индивидуальных веществ, содержащих фтор MeF (а) и стронций SrX (б) от температуры стадии высушивания пробы T в случае внесения растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF раздельно на разные участки платформы

Индивидуальные вещества, учитываемые при расчетах стадии пиролиза

Газообразные	Конденсированные
Ar	-
C, C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , CO, CO ₂ , C ₂ O, C ₃ O ₂	C
F, F ₂ , FOO, FNO, FNO ₂ , FNO ₃ , F ₃ NO, CF, CF ₂ , CF ₃ , CF ₄ , C ₂ F, C ₂ F ₂ , C ₂ F ₃ , C ₂ F ₄ , C ₂ F ₅ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₇ , C ₄ F ₈ , C ₄ F ₁₀ , C ₆ F ₆ , C ₇ F ₈ , COF, COF ₂ , HF, H ₂ F ₂ , H ₃ F ₃ , H ₄ F ₄ , H ₅ F ₅ , H ₆ F ₆ , H ₇ F ₇ , HOF, NF, NF ₂ , NF ₃ , N ₂ F ₂ , N ₂ F ₄ , NF ₃ O, NHF, NHF ₂ , NH ₂ F, NOF, NOF ₃ , NO ₂ F, NaF, Na ₂ F ₂ , Na ₃ F ₃ , OF, OF ₂ , O ₂ F, O ₂ F ₂ , OFO, SrF, SrF ₂ , Sr(OH)F	NH ₄ F, NH ₄ HF ₂ , NaF, NaF·2HF, NaHF ₂ , SrF ₂
Ga, Ga ₂ , GaO, Ga ₂ O, Ga ₂ O ₂ , GaH, GaOH, Ga ₂ C ₂	Ga, Ga ₂ O, Ga ₂ O ₃
H, H ₂ , HO ₂ , H ₂ O, H ₂ O ₂ , OH	H ₂ O
N, N ₂ , N ₃ , HN ₃ , HNO, HNO ₂ , HNO ₃ , NH, NH ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₂ , N ₂ H ₄ , N ₃ H, N ₂ H ₄ ·H ₂ O, NH ₂ NO ₂ , NH ₂ OH, NO, NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O, N ₂ O ₂ , N ₂ O ₃ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅	HNO ₃ , NH ₄ NO ₃ , NH ₄ OH, NH ₄ N ₃ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅
Na, Na ₂ , NaO, Na ₂ O, Na ₂ O ₂ , NaH, NaNO ₂ , NaNO ₃ , NaOH, Na ₂ O ₂ H ₂	Na, NaH, NaO ₂ , Na ₂ O, Na ₂ O ₂ , NaNO ₂ , NaNO ₃ , NaOH, NaOH·H ₂ O, NaN ₃ , NaNH ₂ , NaNH ₃
O, O ₂ , O ₃	-
Sr, SrH, SrO, SrOH, Sr(OH) ₂	Sr, SrO, SrO ₂ , SrH ₂ , Sr ₃ N ₂ , Sr(NO ₃) ₂ , Sr(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O, Sr(OH) ₂

химический состав конденсированных продуктов на стадии высушивания при этой температуре для случая совместного внесения Sr(NO₃)₂ и NaF на один участок платформы соответствует (см. раздел 2.1.1, рис. 3) исходному составу для стадии пиролиза: 1.31·10⁻¹¹ моль SrF₂^c, 9.35·10⁻⁸ моль Sr(NO₃)₂^c, 1.95·10⁻⁸ моль Sr(OH)₂^c, 2.69·10⁻¹¹ моль NaNO₃^c.

При расчетах для двух зон слоя пробы (контактирующей и не контактирующей с углеродом платформы) данные количества разделяют поровну. Тогда для зоны, контактирующей с платформой, в исходный расчетный состав термодинамической подсистемы вводят, согласно рекомендациям [15, разд. 7.6.8.2], углерод в десятикратном избытке (0.57·10⁻⁶ моль) над суммарным молярным составом пробы (0.57·10⁻⁷ моль).

Аргон не участвует в данных термохимических процессах, но его количество в моделируемой термодинамической системе является очень важным, поскольку это задает объем системы, в которой, согласно принятым при создании метода термодинамического моделирования допущениям, предполагается одинаковое давление паров вещества в каждой точке объема, занимаемой системой при фиксированной температуре [20]. Следовательно, расчетные характеристики превращения жидкость-газ зависят от исходного количества газа в системе.

Количество аргона в термодинамической системе графитовой печи на стадии пиролиза определяется объемом внутренней полости печи, скоростью его протекания, длительностью стадии пиролиза и степенью разбавления аргоном испаряемых компонентов пробы. Следовательно, количество аргона в расчетной термодинамической си-

стеме графитовой печи является неопределенным. В работах [6, 7] время стадии пиролиза составляло 10 с, скорость подачи аргона – 2 л/мин, что соответствует сумме двух потоков газа: очищающего внутреннюю полость печи и защищающего внешнюю поверхность печи от обгорания, т.е. неопределенность сохраняется еще в большей степени. Обычно в разных типах атомно-абсорбционных приборов через полость графитовой печи на стадии пиролиза пропускают 0.3-0.4 л/мин аргона для эффективного удаления продуктов деструкции пробы. Это задает верхний предел количества аргона в термодинамической системе графитовой печи на стадии пиролиза при средней скорости 0.35 л/мин и времени протекания 10 с:

$$v^{\max}(\text{Ar}) = (0.35 / 22.4) \cdot (10 / 60) = 0.0026 \text{ моль.}$$

Используя математический прием сетки решений при варьировании уменьшающегося количества аргона в термодинамической системе графитовой печи, установили, что расчетные данные наиболее близко соответствуют экспериментальным при количестве аргона в расчетной термодинамической подсистеме 2.6·10⁻⁴ моль, т.е. в 2.3·10³ больше, чем общее количество пробы, находящейся в графитовой печи. Это соотношение было принято для дальнейших наших расчетов. Необходимо отметить, что аналогичный прием сетки решений, использованный в работе [21] для выбора исходных условий ТДМ термохимического поведения большого числа элементов в графитовой печи в присутствии химических модификаторов, показал максимальную близость теоретически полученных результатов к экспериментальным при аналогичном молярном соотношении $Ar : \text{матрица пробы} = 10^3 \cdot 10^4$.

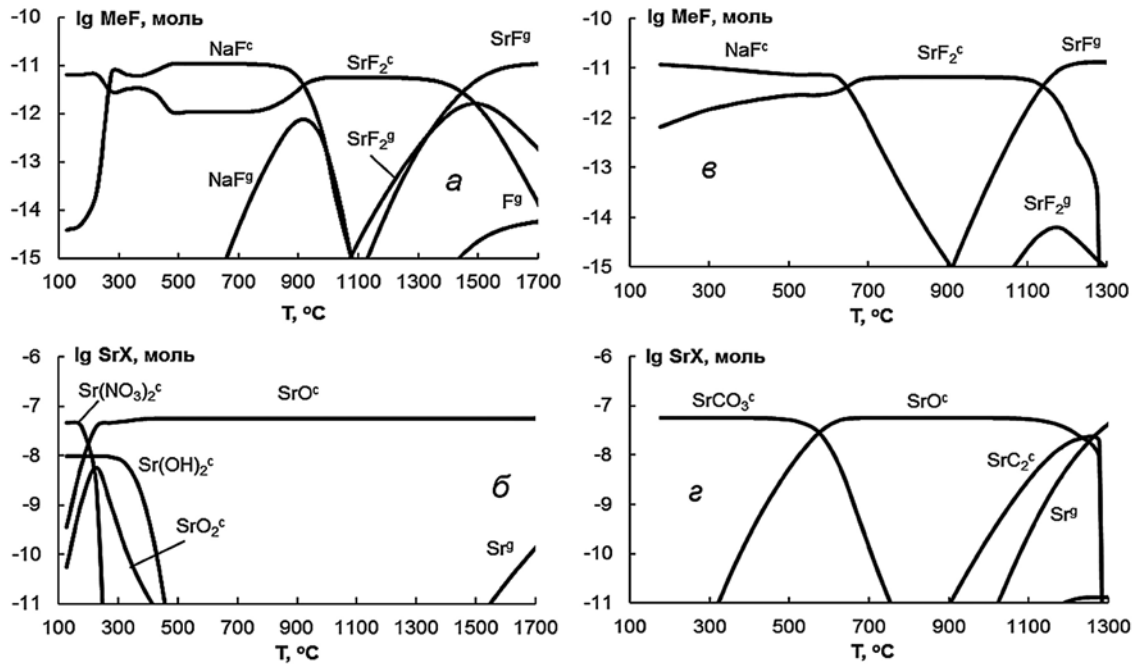


Рис. 5. Расчетные зависимости логарифмов количества индивидуальных веществ, содержащих фтор MeF (а, в) и стронций SrX (б, г), от температуры стадии пиролиза T для зоны поверхности пробы (а, б) и зоны контакта пробы с углеродом атомизатора (в, г) при совместном внесении растворов Sr(NO₃)₂ и NaF на один участок платформы

Зона поверхности пробы

Согласно выполненным расчетам (рис. 5, б), в зоне поверхности пробы уже на начальной стадии пиролиза должно происходить разложение Sr(NO₃)₂^c и Sr(OH)₂^c до устойчивого при высоких температурах оксида стронция SrO^c. Фтор, присутствующий в подсистеме после стадии высушивания преимущественно в виде SrF₂^c (рис. 5, а), может выше 300 °C конвертироваться обратно в NaF^c, устойчивый до 900 °C, а затем опять в SrF₂^c. Но это не является принципиальным, так как столь малые количества NaF^c или SrF₂^c остаются в разбавленном конденсированном растворе на основе SrO^c. Возможны небольшие потери фтора в газовую фазу в виде NaF^g в диапазоне температур 800-1000 °C, а значимые – выше 1250 °C в виде SrF^g и SrF₂^g. Таким образом, образование SrF^g из этой зоны пробы идет преимущественно при разложении конденсированного SrF₂^c и возможно, в малой степени, SrF₂^g.

Зона контакта пробы с углеродом атомизатора

Выполненные расчеты показали (рис. 5, г), что уже при начальных температурах стадии пиролиза конденсированные соединения стронция (соли и гидроксид) взаимодействует с углеродом поверхности атомизатора с образованием SrCO₃^c, устойчивого до 600 °C, что подтверждается экспериментальными данными [22]. При разложении SrCO₃^c образуется SrO^c, находящийся в подсистеме до 1100 °C, а затем за счет его взаимодействия с углеродом поверхности атомизатора должно произойти восстановление этого оксида и поступление атомов стронция в газовую фазу печи. В этом со-

стоит значимое отличие термохимического поведения стронция в зоне контакта пробы с углеродом атомизатора от зоны поверхности пробы.

Существование фтора в подсистеме вновь прогнозируется уже при 200 °C в виде NaF^c, а выше 600 °C – конвертация в SrF₂^c (рис. 5, в). Также заметим, что столь малые количества NaF^c или SrF₂^c остаются в разбавленном конденсированном растворе на основе SrO^c. Потери фтора в газовую фазу печи должны происходить выше 1100 °C в виде SrF^g, т.е. образование SrF^g из этой зоны пробы идет путем разложения конденсированного SrF₂^c. Необходимо отметить, что выше 1100 °C в газовую фазу печи будет поступать в достаточных количествах Sr^g.

На рис. 6 приведены нормированные теоретические температурные зависимости потерь фтора в газовую фазу графитовой печи для раз-

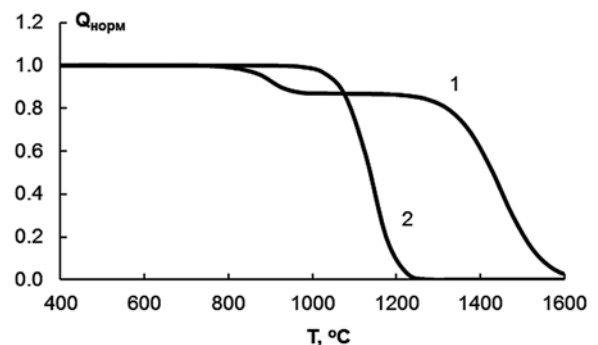


Рис. 6. Нормированные теоретические температурные зависимости содержания фтора Q_{норм} в конденсированной фазе пробы от температуры стадии пиролиза T: 1 – поверхностный слой пробы, 2 – зона контакта пробы с углеродом атомизатора

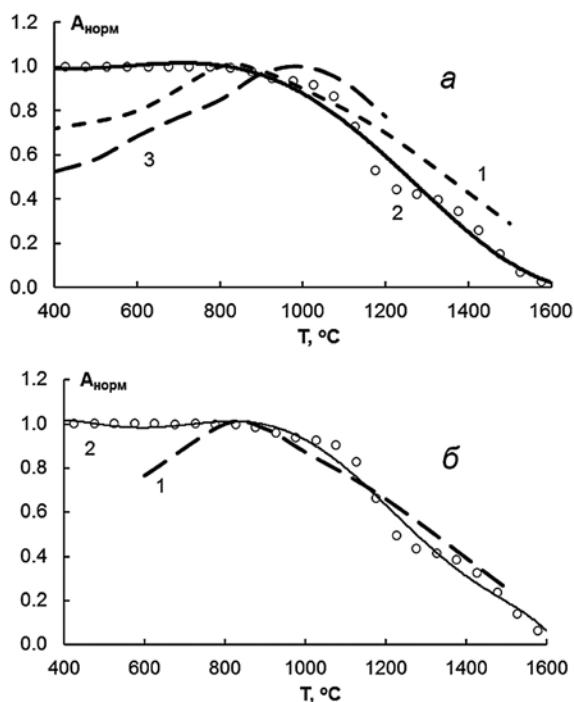


Рис. 7. Сопоставление нормированных экспериментальных и теоретических кривых пиролиза при совместном внесении растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на один участок платформы: а – наши экспериментальные данные (3) и [7] (1), теоретический расчет по этим данным (2); б – экспериментальные данные [6] (1) и теоретический расчет по этим данным (2); \circ – рассчитанные точки, ---- – аппроксимация

личных зон пробы. На рис. 7 приведена суммарная по двум зонам пробы теоретическая кривая потерь фтора в газовую фазу печи, что соответствует расчетной кривой пиролиза фтора, в сопоставлении с экспериментальной, полученной в [7]. Здесь принято, что нормированный сигнал молекулярного поглощения SrF ($A_{\text{норм}}$) пропорционален нормированному количеству фтора в конденсированной фазе $Q_{\text{норм}}$ [15]. Можно отметить совпадение начала потерь фтора при 800 °C по этим двум кривым.

Таким образом, по результатам расчетов при совместном внесении растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на один участок платформы при повышении температуры во время стадии пиролиза происходит их взаимодействие в конденсированной фазе на поверхности платформы с образованием SrF_2^c . SrF^g в зоне контакта проб с углеродом атомизатора образуется при термическом разложении данного вещества. Для верхнего слоя пробы при температурах 1250-1300 °C идет разложение SrF_2^c до SrF^g и, в небольшой степени, до SrF_2^g . Отсутствие Sr^c и F^g в равновесных составах зоны поверхности пробы и зоны контакта пробы с углеродом атомизатора (рис. 5) не подтверждает выдвинутые авторами [6, 7] предположения о возможности образования SrF^g по реакциям (1) и (2).

2.2.2. Раздельное внесение растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на разные участки платформы

Для случая раздельного внесения растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на разные участки платформы исходный состав термодинамической подсистемы для стадии пиролиза соответствует (рис. 4): $1.03 \cdot 10^{-7}$ моль $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2^c$, $1.1 \cdot 10^{-8}$ моль $\text{Sr}(\text{OH})_2^c$ для стронция и $2.63 \cdot 10^{-11}$ моль NaF для фтора. В расчетах вновь использовано разделение «толстого» слоя пробы на две зоны и добавление к составу нижней зоны десятикратного по пробе молярного количества углерода: для фторидного остатка $\nu(\text{C}) = 1.35 \cdot 10^{-10}$ моль, для стронциевого – $0.57 \cdot 10^{-6}$ моль.

В зоне поверхности пробы (рис. 8, а) и в зоне контакта пробы с углеродом атомизатора (рис. 8, в) на стадии пиролиза одинаково прогнозируется до 800 °C присутствие NaF^c , а затем начинается его разложение до газообразных NaF^g и Na_2F_2^g , что должно определять потери фтора, т.е. кривую пиролиза и температуру стадии пиролиза, а также форму поступления фтора в газовую фазу графитовой печи.

В зоне поверхности пробы прогнозируется существование SrO^c до 2000 °C, но количества стронция, сопоставимые с количеством фтора и попадающие в газовую фазу печи, должны достигаться уже выше 1500 °C: Sr^g и SrO^g (рис. 8, б). На поверхности графитового атомизатора первоначально должен существовать SrCO_3^c , разлагающийся до SrO^c выше 500 °C (рис. 8, а). Затем прогнозируется высокотемпературное его взаимодействие с углеродом атомизатора с образованием SrC_2^c , устойчивого в небольшом диапазоне температур. Количество стронция, попадающие в газовую фазу печи в сопоставимом количестве со фтором, должны достигаться уже выше 1100 °C в виде Sr^g .

На рис. 9 приведена нормированная теоретическая температурная зависимость (крив. 2) суммарных потерь фтора в газовую фазу графитовой печи в сопоставлении с экспериментальной кривой пиролиза (крив. 1) [7]. Кривые показывают близкие температуры начала стадии пиролиза (800 °C), но отличаются своей формой.

2.3. СТАДИЯ ИСПАРЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

2.3.1 Совместное внесение растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на один участок платформы

В результате термохимических процессов на стадии пиролиза (разложение нитрата стронция, образование и разложение карбоната стронция) из смеси в открытой термодинамической системе графитовой печи отгоняются H_2O , N_2 , CO и при расчетной температуре стадии пиролиза 800 °C, совпадающей с экспериментальной, суммарный состав конденсированного остатка двух зон слоя пробы на поверх-

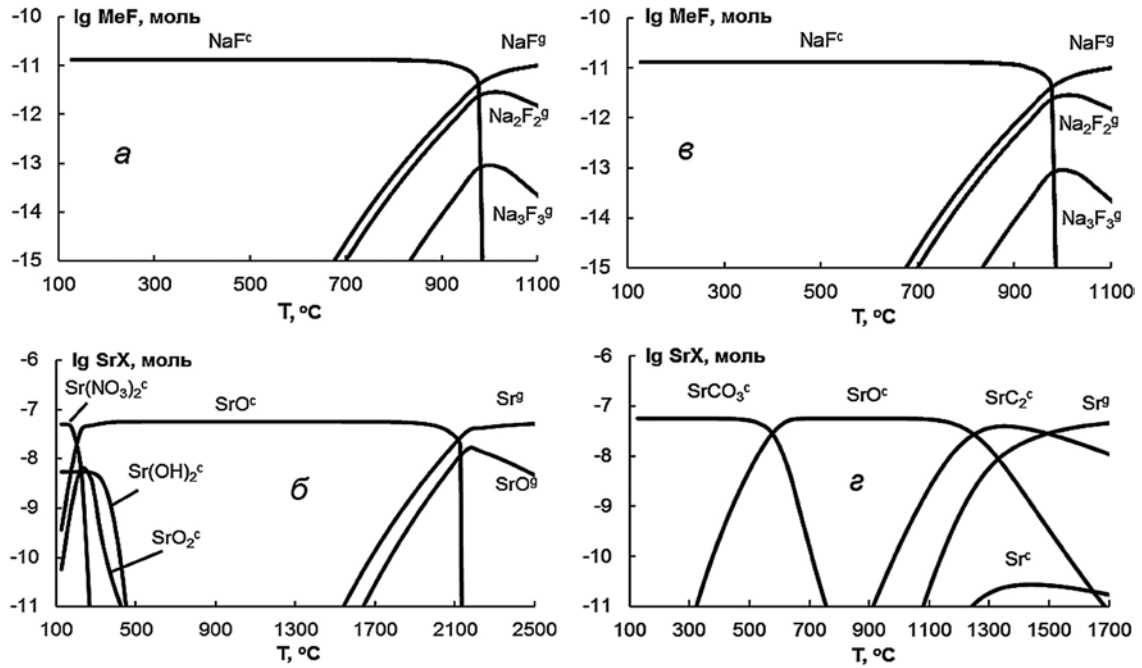


Рис. 8. Расчетные зависимости логарифмов количества индивидуальных веществ, содержащих фтор Na_xF_y (а, в) и стронций SrX (б, г), от температуры стадии пиролиза T для зон поверхности пробы (а, б) и зон контакта пробы с углеродом атомизатора (в, г) при раздельном внесении растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на разные участки платформы

ности графитовой печи представлен только NaF^c ($2.2 \cdot 10^{-11}$ моль), SrF_2^c ($1.53 \cdot 10^{-11}$ моль), SrO^c ($2.28 \cdot 10^{-7}$ моль) и SrC_2^c ($3.68 \cdot 10^{-10}$ моль). Именно этот суммарный химический состав будет определять термодинамические процессы на стадии испарения конденсированного остатка и образования двухатомных молекул.

К начальному периоду данной быстропотекающей стадии (максимальная скорость нагрева), осуществляемой после стадии пиролиза, уже произошло значительное изменение объема и массы конденсированной пробы, т.е. речь может идти только о «тонком» слое пробы на поверхности атомизатора, без разделения на зоны. Но при этом вновь возникает вопрос о степени участия углерода атомизатора в термодинамических процессах. Проведенная серия расчетов для «тонкого» слоя пробы с участием и без участия в процессах углерода атомизатора, показала достаточно близкие результаты. Далее по тексту приведены полученные данные для «тонкого» слоя пробы, химически не взаимодействующего с материалом поверхности атомизатора. По-видимому, в дальнейшем необходимо уточнение модели данной стадии, что можно экспериментально и теоретически сделать на примере образования в графитовой печи других фторидов (AlF , CaF , GaF , MgF и др.), используемых для молекулярно-абсорбционного определения фтора.

действующего с материалом поверхности атомизатора. По-видимому, в дальнейшем необходимо уточнение модели данной стадии, что можно экспериментально и теоретически сделать на примере образования в графитовой печи других фторидов (AlF , CaF , GaF , MgF и др.), используемых для молекулярно-абсорбционного определения фтора.

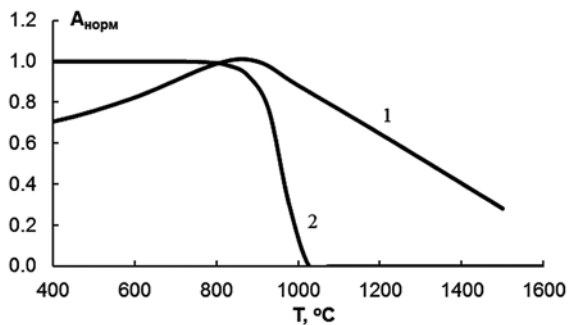


Рис. 9. Сопоставление нормированных теоретической (2) и экспериментальной (1) [7] кривых пиролиза при раздельном внесении растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на разные участки платформы

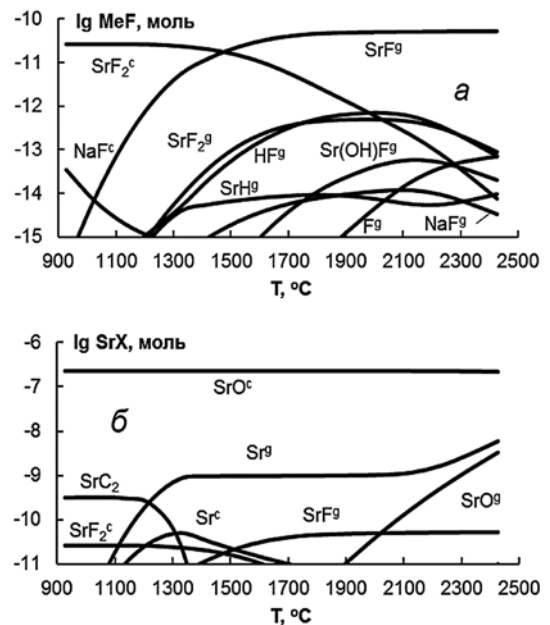


Рис. 10. Расчетные зависимости логарифмов количества индивидуальных веществ, содержащих фтор MeF (а) и стронций SrX (б), от температуры стадии испарения T при совместном внесении растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на один участок платформы (по экспериментальным данным работы [6])

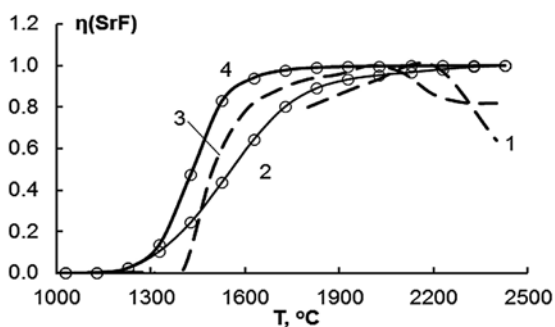


Рис. 11. Сопоставление теоретических (2, 4) и нормированных экспериментальных (1, 3) температурных зависимостей эффективностей образования газообразного фторида стронция $\eta(\text{SrF})$ при совместном внесении растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на один участок платформы по данным: 1, 2 – [6]; 3, 4 – по нашему эксперименту

При проведении расчетов мы задавали вышеуказанный суммарный химический состав конденсированного остатка, а количество аргона, его примесей (O_2 , N_2 , H_2O) и парциальное давление паров углерода в газовой фазе – согласно рекомендациям ТДМ для стадии атомизации [15, табл. 7.9],

поскольку в этом случае, как и при атомизации элементов, также реализуется режим остановки газа.

Проведенные расчеты (рис. 10) показали, что в начальный период стадии испарения при быстром нагреве конденсированного остатка происходит разложение конденсированного SrF_2 до газообразного SrF^g . Процесс заканчивается при температуре выше 1900°C (рис. 10, а), при этом разложение конденсированного SrO^c еще не должно происходить (рис. 10, б).

На рис. 11 представлены рассчитанные по данным рис. 10, а теоретические температурные зависимости эффективности образования газообразного фторида стронция $\eta(\text{SrF})$ (отношение количества фтора, перешедшего при данной температуре в SrF^g , к максимальному количеству фтора в аналитической зоне графитовой печи по окончании стадии пиролиза) в сопоставлении с нормированными экспериментальными кривыми образования SrF^g ([6] и наш эксперимент; в [7] экспериментальных данных нет). Кривые показывают близкий температурный ход, что свидетельствует о возможности дальнейшего использования предложенного

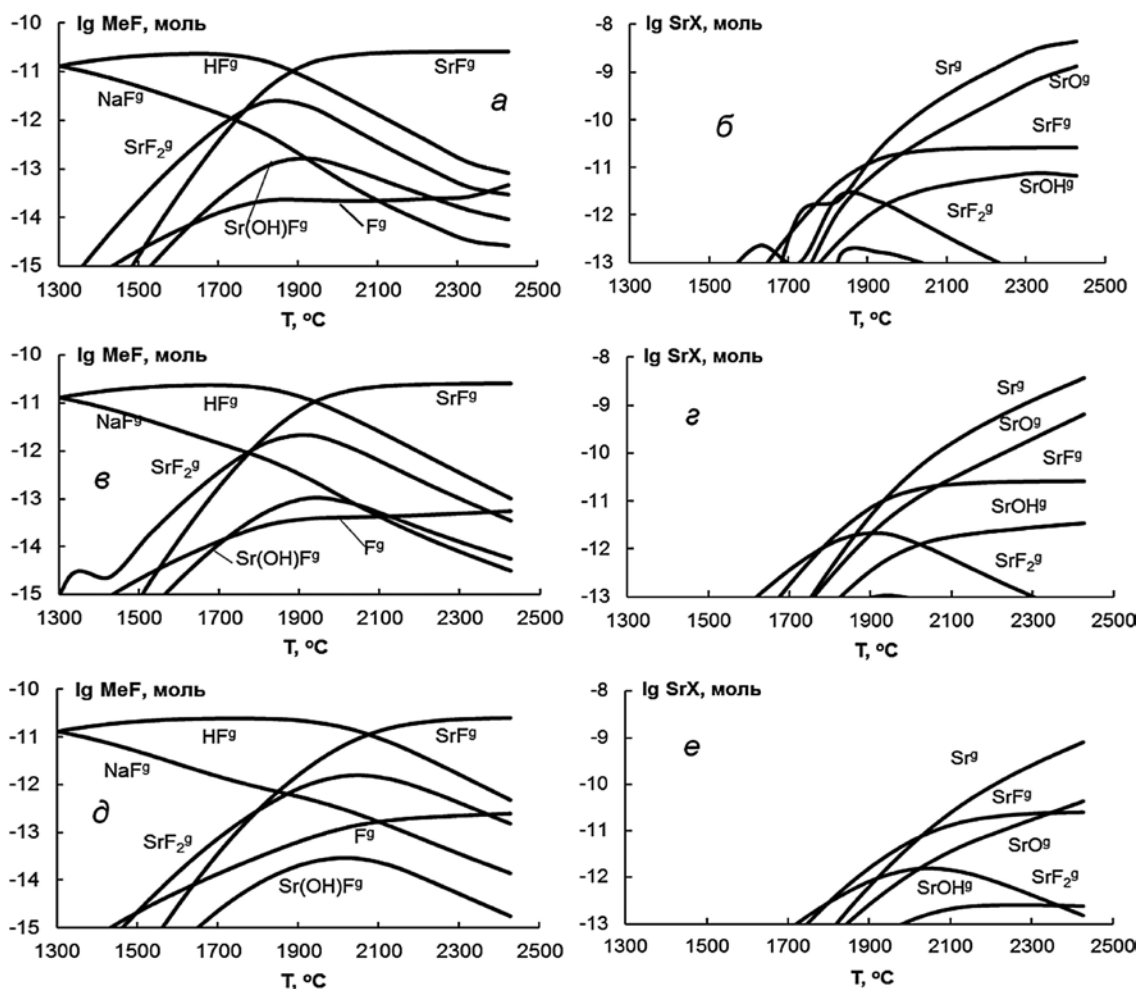


Рис. 12. Расчетные зависимости логарифмов количества индивидуальных веществ, содержащих фтор MeF (а, б, д) и стронций SrX (б, г, е), в аналитической зоне графитовой печи от температуры стадии испарения T при раздельном внесении растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на разные участки платформы (по экспериментальным данным работы [7]) с учетом выхода индивидуальных компонентов в газовую фазу и при смешивании 100 % фторсодержащей газовой фазы с 100 (а, б), 50 (б, г) и 10 % (д, е) стронцийсодержащей газовой фазы

термодинамического подхода. Спад экспериментальных кривых 1 и 3 при высоких температурах обусловлен известным фактором потери паров из аналитической зоны печи, не учитываемым нами в расчетах ТДМ.

2.3.2. Раздельное внесение растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на разные участки платформы

В случае раздельного внесения растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на разные участки платформы на стадии испарения сначала происходит индивидуальное испарение компонентов, содержащих фтор и стронций, с этих участков, а затем уже в газовой фазе они взаимодействуют с образованием газообразного SrF^g . Для моделирования начального периода данной стадии вновь принято существование «тонкого» слоя пробы (без разделения на зоны), химически не взаимодействующего с материалом атомизатора. При проведении расчетов мы первоначально задавали, также как и в разд. 2.3.1, конечный химический состав конденсированных продуктов ($\text{NaF} - 2.6 \cdot 10^{-11}$ моль и $\text{SrO} - 1.14 \cdot 10^{-7}$ моль) при температуре стадии пиролиза 800°C (рис. 8), а количество аргона, его примесей (O_2 , N_2 , H_2O) и парциальное давление паров углерода в газовой фазе – согласно рекомендациям ТДМ для стадии атомизации [15, табл. 7.9] (режим остановки газа). Исходя из полученных равновесных составов индивидуальных газовых фаз над каждым участком при соответствующей температуре начального периода стадии испарения, был рассчитан равновесный состав газовой фазы, учитывающий термохимические процессы взаимодействия индивидуальных газовых фаз. Расчеты выполнены для различной возможной степени смешения газовых фаз, испаряемых с различных участков платформы (рис. 1).

Расчеты, проведенные при условии полного (100 %) смешения индивидуальных газовых фаз, показали (рис. 12, а и б), что образование газообразного SrF^g в данном случае возможно только в пространстве аналитической зоны графитовой печи при температуре стадии испарения 1700°C и выше, т.е. когда количество стронцийсодержащих газообразных продуктов становится соизмеримым с количеством газообразных продуктов фтора. Сложный равновесный состав расчетных продуктов газовой фазы не позволяет пока выявить определяющий механизм образования SrF^g в газовой фазе при этом.

Расчеты, проведенные при условии смешения 100 % фторсодержащей газовой фазы с 50 или 10 % стронцийсодержащей газовой фазы (моделируется естественное отсутствие полного смешения паров с разных участков испарения), показали (рис. 12, в-е), что значимое образование газообразного SrF^g происходит при температурах испарения выше 2000 и 2200°C , соответственно, т.е. вновь тогда, когда количество стронцийсодержащих газообразных продуктов становится соизмеримым с ко-

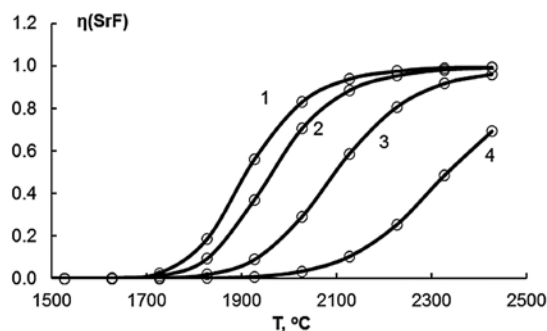


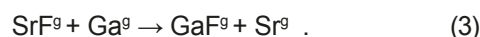
Рис. 13. Теоретическая температурная эффективность образования газообразного фторида стронция $\eta(\text{SrF})$ при раздельном внесении растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на разные участки платформы (расчет по данным работы [7]) при смешивании 100 % фторсодержащей газовой фазы со стронцийсодержащей фазой, %: 1 – 100, 2 – 50, 3 – 10, 4 – 1

личеством газообразных продуктов фтора. Исходя из этих данных, возможным механизмом образования SrF^g является взаимодействие HF^g (образуется за счет соизмеримого с фтором парциального давления примесных паров воды в аргоне) и Sr^g , концентрация которого в газовой фазе максимальна из всех стронцийсодержащих продуктов (рис. 12).

На рис. 13 представлена оценка (в [7] не приведена экспериментальная кривая испарения для случая раздельного внесения $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на разные участки платформы) теоретической температурной зависимости эффективности образования газообразного фторида стронция $\eta(\text{SrF})$. Теоретическая оптимальная температура стадии испарения и образования молекул при полном смешивании газовых фаз и при смешивании 100 % фторсодержащей газовой фазы с 50 % стронцийсодержащей газовой фазой $T_{\text{теор}}^{\text{атом}} = 2200^\circ\text{C}$ соответствует экспериментальной $T_{\text{экс}}^{\text{атом}} = 2200^\circ\text{C}$ (из температурно-временной программы [7]).

2.4. ВЛИЯНИЕ ГАЛЛИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ SrF

При молекулярно-абсорбционном определении фтора по спектру GaF достигаются самые лучшие пределы обнаружения фтора [1, 23-25]. В [7] при совместном внесении $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на один участок платформы, а раствора соли галлия (химическая форма в [7] не указана) – на другой, при температуре стадии испарения 2200°C наблюдали существенное снижение молекулярного поглощения SrF , что авторы вполне логично объяснили протеканием в газовой фазе обменной реакции:



Термодинамические расчеты стадии пиролиза для галлия выполнены аналогично разд. 2.2 по экспериментальным данным [7] (дозирование до 50 мкг галлия). Исходной формой галлия в начальной фазе стадии пиролиза принят оксид Ga_2O_3^c , учи-

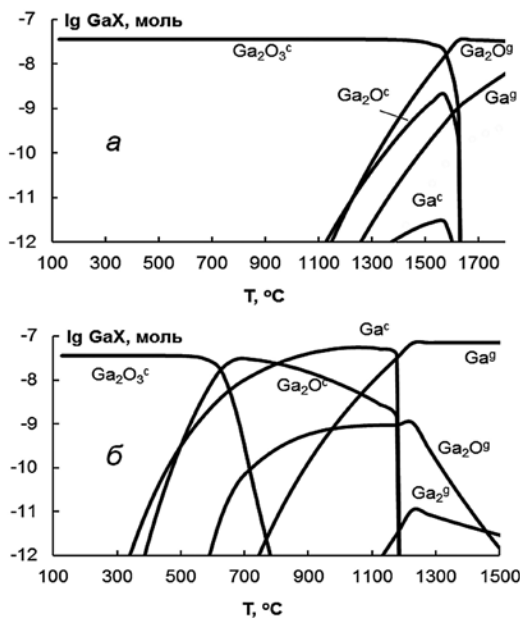


Рис 14. Расчетные зависимости логарифмов количества индивидуальных веществ, содержащих галлий GaX (исходное количество галлия – 20 мкг), от температуры стадии пиролиза T для зоны поверхности пробы (а) и зоны контакта пробы с углеродом атомизатора (б)

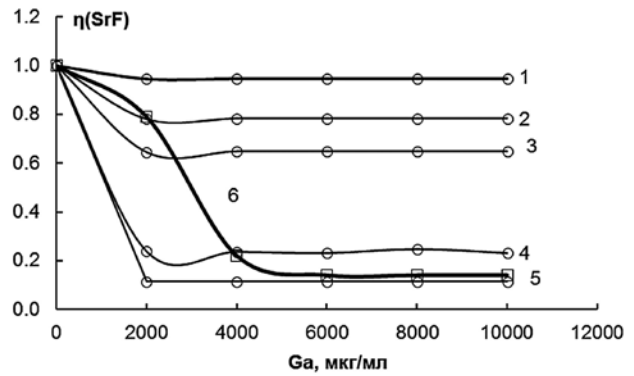


Рис. 15. Сопоставление нормированных экспериментальной (6) [7] и теоретических (1-5) зависимостей эффективности образования SrF^9 от дозируемых концентраций галлия Ga при совместном внесении растворов $Sr(NO_3)_2$ и NaF на один участок платформы, а раствора соли галлия – на другой. Температура стадии испарения $2200\text{ }^\circ\text{C}$. Рассмотрена степень смешения 100 % фторсодержащих газообразных продуктов с различным содержанием галлийсодержащих, %: 1 – 1, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 50, 5 – 100

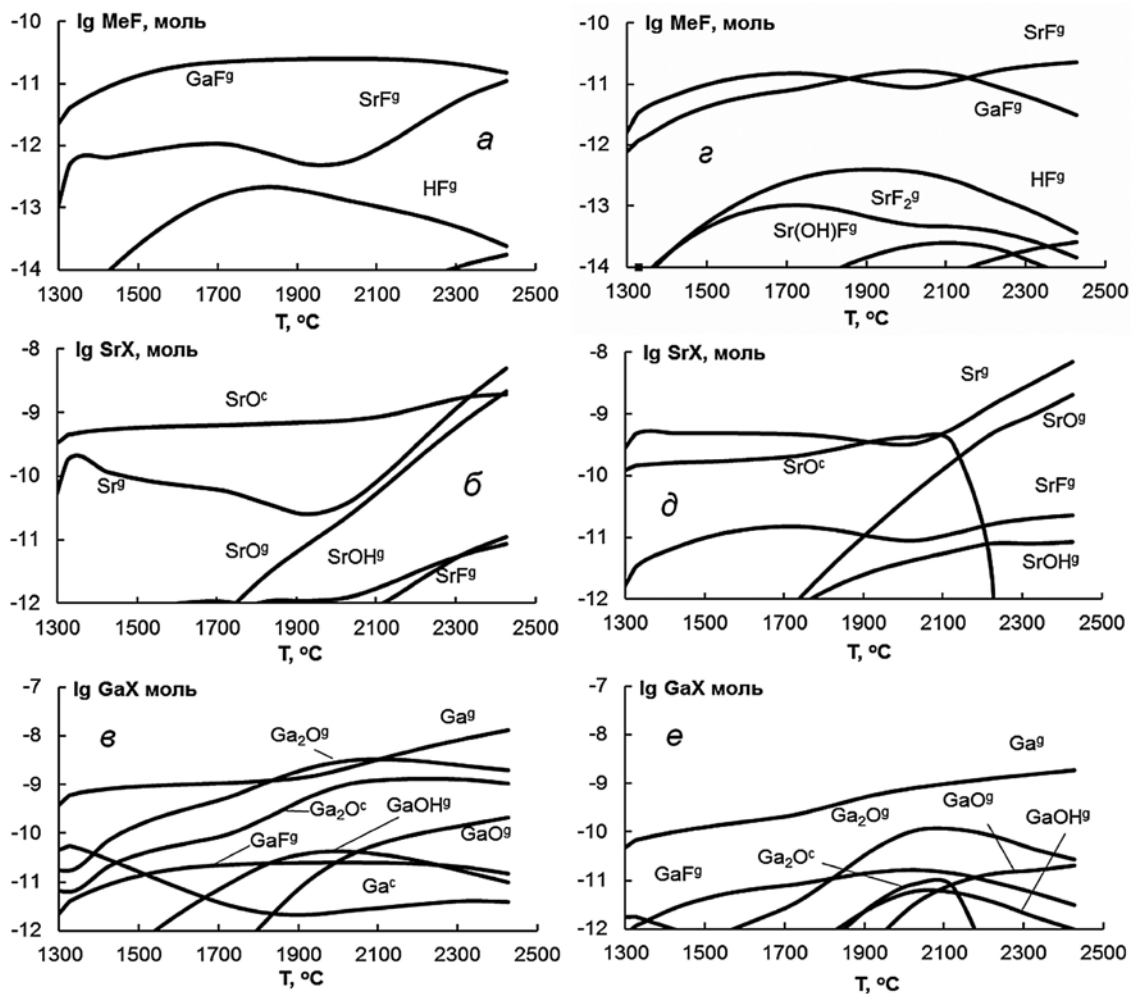


Рис. 16. Расчетные зависимости логарифмов количества индивидуальных веществ в газовой фазе аналитической зоны графитовой печи, содержащих фтор MeF (а, а), стронций SrX (б, б) и галлий GaX (в, в), от температуры стадии испарения при концентрации Ga 6000 мкл/мл и при степени смешения 100 % фторсодержащей газовой фазы с 100 (а-в) и 10 % (а-в) галлийсодержащей газовой фазы. В расчетах использованы экспериментальные данные [7]

тываемые в расчетах галлийсодержащие индивидуальные вещества приведены в табл. 2. Пример расчетных кривых для дозировки галлия 20 мкг приведен на рис. 14.

Выполненные расчеты показали, что из верхнего слоя конденсированного остатка в газовую фазу печи галлий должен попадать в виде Ga_2O^g , а из нижнего – Ga^g . Следовательно, при температуре испарения 2200 °С галлий должен быть полностью переведен в газовую фазу печи в этих формах.

В случае совместного внесения растворов $Sr(NO_3)_2$ и NaF на один участок платформы, а раствора соли галлия – на другой, взаимодействие между компонентами возможно только в аналитической зоне графитовой печи на стадии испарения и образования двухатомных молекул. Таким образом, вновь применяли алгоритм ТДМ, соответствующий п. 2.3.2: определение состава конденсированных фаз на каждом участке после стадии пиролиза (по данным работы [7]), расчет индивидуальных газовых фаз в начальный период стадии испарения над каждым участком испарения с использованием модели «тонкого» слоя пробы (использованы расчеты п. 2.3.1 и выполнен расчет для испарения соединений галлия), взаимодействие индивидуальных газовых фаз при 2200 °С при различной степени смешения 100 % фторсодержащей газовой фазы с газообразными компонентами галлийсодержащей фазы (1, 5, 10, 50 и 100 %) – рис. 15.

Полученные результаты показывают, что присутствие в газовой фазе галлийсодержащих веществ (Ga_2O^g и Ga^g) в количестве равном или превышающем стронцийсодержащие, наблюдается сильное подавление молекулярного поглощения SrF за счет образования более термодинамически устойчивой молекулы GaF (рис. 16).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан алгоритм термодинамического моделирования для изучения механизма образования двухатомных молекул SrF^g в условиях электротермического варианта молекулярно-абсорбционной спектроскопии. Правильность предложенного алгоритма моделирования подтверждена сопоставлением с экспериментальными данными.

Методом термодинамического моделирования было показано, что образование газообразной молекулы SrF^g в случае совместного внесения растворов $Sr(NO_3)_2$ и NaF на один участок платформы происходит за счет разложения конденсированного SrF_2^c на стадии испарения. Для случая раздельного внесения растворов $Sr(NO_3)_2$ и NaF на разные участки платформы образование SrF^g происходит только в газовой фазе.

Предложенный алгоритм может быть использован для изучения механизмов образования молекул MeF, а также двухатомных молекул Cl, Br, I, P и S, с целью последующей оптимизации определения данных элементов методом молекулярно-аб-

сорбционного анализа с использованием электротермического испарения в графитовой печи.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

Литература

- Butcher D.J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces // *Analytica Chimica Acta*. 2013. V. 804. P. 1-15.
- Gleisner H. Die Bestimmung des Nichtmetalls Fluor mit High-Resolution-Continuum Source-Molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS-MAS). Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena. 2011. 191 p.
- Dittrich K. Analysis by emission, absorption, and fluorescence of small molecules in the visible and ultraviolet range in gaseous phase // *CRC Crit. Rev. Analyt. Chem.* 1986. Vol. 16, № 3. P. 223-279.
- Dittrich K. Analytical applications of spectra of diatomic molecules // *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.* 1980. V. 3. P. 209-275.
- Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование методических условий молекулярно-абсорбционного определения фтора по монофториду алюминия // *Ж. аналитической химии*. 1998. Т. 53, № 2. С.118-128.
- Pupyshev A. A. Thermodynamic Simulation of Operational Conditions for Molecular-Absorption Determination of Fluorine as Aluminum Monofluoride // *Journal of Analytical Chemistry*, 1998. Vol. 53, No. 2. P. 100–108.
- Ozbek N., Akman S. Method development for the determination of fluorine in water samples via the molecular absorption of strontium monofluoride formed in an electrothermal atomizer // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2012. V. 69. P. 32–37.
- Ozbek N., Akman S. Molecule formation mechanisms of strontium mono fluoride in high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analytical Sciences*. 2013. V. 29. P. 741-746.
- Katskov D.A., Darangwa N. Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 1. The model and calculation algorithm // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25. P. 1079-1090.
- Katskov D.A., Darangwa N., Heitman U. Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 2. Verification of the methodology and investigation of atomization of Ag and Cu // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25. P. 1091-1101.
- Пупышев А.А. Использование термодинамики для описания, изучения и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров: дис. ... д-ра хим. наук. Екатеринбург, 1994. 551 с.
- 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.
- Кацков Д.А. Теория и новые способы электротермической атомизации в атомно-абсорбционном анализе: дис. ... д-ра техн. наук. Л., 1989. 430 с.
- Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в спектральных источниках. Учебное электронное текстовое издание. Екатеринбург:

ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. Электронный ресурс: http://study.ustu.ru/view/aid_view.aspx?AidId=478.

14. HSC Chemistry 6.0. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation. Outokumpu Research Oy Information Center, Finland. 2006.

15. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.

16. Полуэктов Н.С., Мищенко В.Т., Кононенко Л.И., Бельтюкова С.В. Аналитическая химия стронция. М.: Наука, 1978. С. 16.

17. Maneva M., Petroff N. Kinetic of dehydration and thermal decomposition and thermal decomposition $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and its deuterated analogue with a view to obtaining // Journal of Thermal Analysis. 1988. V. 33. P. 447-454.

18. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 143.

19. Prell L.J., Styris D.L., Redfield D.A.. Comparison of Atomization Mechanisms for Group IIA Elements in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 1991. V. 6. P. 25-32.

20. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Учебное пособие. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. 250 с.

21. Зайцева П.В., Пупышев А.А. Теоретическая оценка возможности использования солей скандия, иттрия, лантана и церия в качестве химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Тезисы докладов Второго съезда аналитиков России (<http://www.rusanalytchem.org/car2013/doc/Abstracts-CRusAn2013.pdf>), Москва. 2013. С. 122.

22. Пупышев А.А., Нагдаев В.К. Атомизация нитратов магния, стронция, бария и свинца на поверхности графитовых атомизаторов // Ж. прикладной спектроскопии. 1982. Т. 36, № 3 С. 373-377.

23. Gleisner H., Welz B., Einax J.W. Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium monofluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum source spectrometer // Spectrochimica Acta. Part B. 2010. V. 65. P. 864-869.

24. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization / U. Heitman [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2006. V. 21. P. 1314-1320.

25. Dittrich K. Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette. II. Bestimmung von fluoridsuren in mikrovolumina durch die molekülabsorption von GaF-molekülen // Analytica Chimica Acta. 1978. V. 97. P. 69-80.

MECHANISM OF MOLECULE SrF FORMATION IN DETERMINATION OF FLUORIDE BY ELECTROTHERMAL MOLECULAR ABSORPTION SPECTROMETRY

P.V. Zaitceva, A.A. Pupyshev, Iu.A. Kurmachev

*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin» (UrFU)
ul. Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation
p.v.zaitceva@urfu.ru*

Thermochemical processes accompanying the formation of gaseous molecules SrF^g at the electrothermal determination of fluorine via the molecular absorption were investigated using equilibrium thermodynamic modeling. The algorithm of modeling was developed.

For carrying out the calculations non-equilibrium thermodynamic system realized in graphite furnace was divided into serial quasi-equilibrium thermodynamic subsystems. These subsystems correspond to the major stages of temperature-time program: drying of the sample, pyrolysis, vaporization and gaseous dimer molecule formation. Original chemical compound of thermodynamic subsystems during modeling, method for its realization and treatment of calculated data were recommended for each stage. The evaluation of modeling accuracy was carried out using published experimental data and the results of our own experiments.

Theoretically according to our experimental cases of mixed and separated injection of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and NaF solutions on different area platform of graphite furnace were examined. The carried out calculations made it possible to establish the composition of condensed residues after stages of drying and pyrolysis, gas phase composition of the analytical zone of graphite furnace at the stage of evaporation and molecules formation. It has been established that molecules SrF^g formation happens due to thermal decomposition of condensed SrF_2^c for the mixed injection of solutions and interaction gaseous compounds of fluorine with Sr^g for the separated injection of solutions.

The proposed algorithm may be used for research of other dimer molecules formation in a graphite furnace. The results of modeling may be useful for the selection of temperature-time program of heating, method of calibration, increasing the sensitivity and accuracy of halogens determination.

Key words: fluorine, strontium, dimer molecules, molecular absorption, graphite furnace, thermodynamic modeling, interference gallium, temperature of drying, pyrolysis and evaporation.

This research project has been supported by UrFU under the Framework Programme of development of UrFU through the «Young scientists UrFU» competition.

REFERENCES

- Butcher D.J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces. *Analytica Chimica Acta.*, 2013, vol. 804, pp. 1-15. doi: 10.1016/j.aca.2013.07.056.
- Gleisner H. Die bestimmung des nichtmetalls fluor mit high-resolution-continuum source-molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS-MAS). Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena. 2011. 191 p.
- Dittrich K. Analysis by emission, absorption, and fluorescence of small molecules in the visible and ultraviolet range in gaseous phase. *CRC Crit. Rev. Analyt. Chem.*, 1986, vol. 16, no. 3, pp. 223-279. doi: 10.1080/10408348608542788.
- Dittrich K. Analytical applications of spectra of diatomic molecules. *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, 1980, vol. 3, pp. 209-275.
- Pupyshev A.A. [Thermodynamic simulation of operational conditions for molecular-absorption determination of fluorine as aluminum monofluoride]. *Journal of Analytical Chemistry*, 1998, vol. 53, no. 2, pp. 100-108. doi: 1061-9348/98/5302-0100.
- Ozbek N., Akman S. Method development for the determination of fluorine in water samples via the molecular absorption of strontium monofluoride formed in an electrothermal atomizer. *Spectrochimica Acta. Part B*, 2012, vol. 69, pp. 32-37. doi: 10.1016/j.sab.2012.03.003.
- Ozbek N., Akman S. Molecule formation mechanisms of strontium mono fluoride in high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytical Sciences*, 2013, vol. 29, pp. 741-746. doi: 10.2116/analsci.29.741.
- Katskov D.A., Darangwa N. Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 1. The model and calculation algorithm. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, vol. 25, pp. 1079-1090. doi: 10.1039/c002017f.
- Katskov D.A., Darangwa N., Heitman U. Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 2. Verification of the methodology and investigation of atomization of Ag and Cu. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, vol. 25, pp. 1091-1101. doi: 10.1039/c002024a.
- Pupyshev A.A. *Ispol'zovanie termodinamiki dlia opisaniia, izucheniia i upravleniia termokhimicheskimi protsessami v istochnikakh atomizatsii i vzbuzhdeniia spektrov*. Diss. dokt. khim. nauk [Using thermodynamics for description, study and control of thermochemical processes in the sources of atomization and spectra of excitation. Dr. chim. sci. diss.]. Ekaterinburg, 1994. 551 p. (in Russian).
- Pupyshev A.A., Muzgin V.N. [Methodic problems of thermodynamic simulation of elements atomization in electrothermal atomic absorption spectrometry]. *Journal of Analytical Chemistry*, 1993, vol. 48, no. 5, pp. 774-794 (in Russian).
- Katskov D.A. *Teoriia i novye sposoby elektrotermicheskoi atomizatsii v atomno-absorbtsionnom analize*. Diss. dokt. khim. nauk [Theory and new ways of of electrothermal atomization in atomic absorption analysis. Dr. tech. sci. diss.]. Leningrad, 1989. 430 p. (in Russian).
- Pupyshev A.A. *Termodinamicheskoe modelirovanie termokhimicheskikh protsessov v spektral'nykh istochnikakh. Uchebnoe elektronnoe tekstovoe izdanie*. [Thermodynamic modeling of thermochemical processes in spectral sources. Educational electronic text edition]. Yekaterinburg: SEI HPE USTU-UI, 2007. Available at: http://study.ustu.ru/view/aid_view.aspx?AidId=478 (Accessed 10 February 2014) (in Russian).
- HSC Chemistry 6.0. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation. Outokumpu Research Oy Information Center, Finland. 2006.
- Pupyshev A.A. *Atomno-absorbtsionnyi spektral'nyi analiz* [Atomic absorption spectral analysis]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2009. 784 p. (in Russian).
- Poluektov N.S., Mishchenko V.T., Kononenko L.I., Bel'tiukova S.V. *Analiticheskaiia khimiia strontsiia* [Analytical chemistry of strontium]. Moscow, Nauka Publ., 1978. P. 16. (in Russian).
- Maneva M., Petroff N. Kinetic of dehydration and thermal decomposition and thermal decomposition $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and its deuterated analogue with a view to obtaining. *Journal of Thermal Analysis*, 1988, vol. 33, pp. 447-454. doi: 10.1007/BF01913922.
- Berg L.G. *Vvedenie v termografiu* [Introduction to thermography]. Moscow, AN SSSR Publ., 1961. 143 p. (in Russian).
- Prell L.J., Styris D.L., Redfield D.A.. Comparison of Atomization Mechanisms for Group IIA Elements in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1991, vol. 6, pp. 25-32. doi: 10.1039/JA9910600025.
- Moiseev G.K., Viatkin G.P. *Termodinamicheskoe modelirovanie v neorganicheskikh sistemakh. Uchebnoe posobie* [Thermodynamic modeling in inorganic systems. Textbook.]. Chelyabinsk, SUSU Publ., 1999, 250 p. (in Russian).
- Zaitceva P.V., Pupyshev A.A. [Theoretical evaluation of possibility of using salts of scandium, yttrium, lanthanum and cerium as chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry]. *Tezisy dokladov Vtorogo s'ezda analitikov Rossii* [Abstracts of the Second Congress of the Russian analysts]. Moscow, 2013, p. 122. Available at: <http://www.rusanalytchem.org/car2013/doc/Abstracts-CRusAn2013.pdf> (Accessed 10 February 2014) (in Russian).
- Pupyshev A.A., Nagdaev V.K. [Atomization of magnesium, strontium, barium and lead nitrates at the surface of graphite atomizers]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*, 1982, vol. 10, no. 3, pp. 373-377 (in Russian).
- Gleisner H., Welz B., Einax J.W. Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium monofluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum source spectrometer. *Spectrochimica Acta. Part B*. 2010, vol. 65, pp. 864-869. doi: 10.1016/j.sab.2010.08.003.
- Heitmann U., Becker-Ross H., Florek S., Huang M. D., Okruss M. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, vol. 21, pp. 1314-1320. doi: 10.1039/b607384k.
- Dittrich K. Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette. II. Bestimmung von fluoridsuren in mikrovolumenta durch die molekülabsorption von GaF-molekülen *Analytica Chimica Acta*, 1978, vol. 97, pp. 69-80.