

Спектральное определение фосфора с использованием его электротермического испарения и атомизации в присутствии различных химических модификаторов (Обзор)

А.А. Пупышев¹, П.В. Зайцева^{1*}, М.В. Зайцева²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

²Институт геологии и геохимии имени академика А. Н. Заварицкого (ИГГ УрО РАН), Российская Федерация, 620000, г. Екатеринбург, ул. Вонсовского, д. 15

*Адрес для переписки: Зайцева Полина Владимировна, E-mail: zaitcevapolina@gmail.com

Поступила в редакцию 27 марта 2016 г., после исправлений – 13 декабря 2016 г.

Определение низких содержаний фосфора в пробах разнообразного состава наиболее часто проводят различными спектроскопическими методами анализа с использованием техник электротермического испарения (ЭТИ) и электротермической атомизации (ЭТА). В статье, учитывая общность термохимических процессов преобразования веществ в этих устройствах от исходной пробы до частицы, генерирующей аналитический сигнал, сопоставлено по операционным условиям анализа и достигаемым аналитическим характеристикам большое количество уже применяемых спектроскопических методов определения фосфора. Наиболее полное сопоставление проведено для атомно-абсорбционного анализа с ЭТА и молекулярно-абсорбционного анализа с ЭТИ без использования и с введением в ЭТА и ЭТИ различных химических модификаторов. Рассмотрены возможные пути потерь фосфора на стадии пиролиза, механизмы его атомизации и образования молекулярных соединений при электротермической атомизации и электротермическом испарении. Основное внимание уделено эффективности действия химических модификаторов (повышению температуры стадии пиролиза, улучшению чувствительности и точности определений, снижению фоновых помех и др.): нитратов лантана и палладия, фторидов (HF, NaF, KF, CsF и NH₄F) и некоторых других химических веществ. Рассмотрены экспериментально доказанные и предполагаемые механизмы действия различных химических модификаторов, проявляемые при определении фосфора. Отмечена перспективность применения атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектра для определения фосфора по его атомному или молекулярному поглощению, для эффективного учета фонового поглощения.

Ключевые слова: фосфор, атомно-абсорбционный анализ, молекулярно-абсорбционный анализ, спектроскопические методы анализа, стадия пиролиза, атомизация, испарение, химический модификатор.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 4, pp. 266-285

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.010

Spectral determination of phosphorus using its electrothermal vaporization and atomization with various chemical modifiers (Review)

Alexander A. Pupyshev¹, Polina V. Zaitceva^{1*}, Maria V. Zaitceva²

¹Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
ul. Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

²The Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IGG UB RAS), ul. Akademika Vonsovskogo, 15, Ekaterinburg, 620016, Russian Federation

*Corresponding author: Polina V. Zaitceva, E-mail: zaitcevapolina@gmail.com

Submitted 27 March 2016, received in revised form 13 December 2016

The determination of low phosphorus content in different samples is most commonly carried out by the various spectroscopic methods with electrothermal vaporization (ETV) and electrothermal atomization (ETA). The thermochemical processes of converting substances from the initial sample to particle are the same for these methods. In this work, we have compared the conditions of analysis and analytical characteristics (limit of detection and characteristic mass) of a large quantity of spectroscopic methods for the phosphorus determination. Atomic absorption analysis with ETA and molecular absorption analysis with ETV, with and without different chemical modifiers in ETA and ETV, are the ones that have been studied in most detail. The possible causes of phosphorus losses during the stage of pyrolysis, mechanisms of phosphorus atomization and molecules formation with ETA and ETV were considered. A special attention was paid to the effectiveness (temperature increase of the pyrolysis stage, improvement of the sensitivity and determination accuracy, reduction of the background interference, etc.) of the following chemical modifiers: lanthanum and palladium nitrates, fluoride (HF, NaF, KF, CsF, and NH₄F) and several other chemicals. Both experimentally proven and proposed action mechanisms of various chemical modifiers manifesting themselves during the phosphorus determination were considered. The prospects of the use of high-resolution continuum source atomic absorption spectrometers for the phosphorus determination by atomic and molecular absorption and for the effective registration of the background absorption are noted.

Key words: phosphorus, atomic absorption analysis, molecular absorption analysis, spectroscopic methods of analysis, the stage of pyrolysis, atomization, vaporization, chemical modifier.

Введение

Спектральное определение низких содержаний фосфора с его предварительным электротермическим испарением (**ЭТИ**) и/или электротермической атомизацией (**ЭТА**) достаточно успешно применяют в методах атомно-абсорбционной спектроскопии (**ААС**) (метод **ЭТА-ААС**) [1-27], молекулярно-абсорбционной спектроскопии (**МАС**) (**ЭТИ-МАС**) [4, 23, 27, 28], молекулярной эмиссии в полости (**Molecular Emission Cavity Analysis – МЕСА**) [29-31], атомно-эмиссионной спектроскопии (**АЭС**) с дуговым разрядом (**дуга-АЭС**) [32-35], атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (**ИСП-АЭС**) (**ЭТИ-ИСП-АЭС**) [36-37], атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (**МП**) (**ЭТИ-МП-АЭС**) [38] и масс-спектрометрии (**МС**) с индуктивно связанной плазмой (**ИСП-МС**) (**ЭТИ-ИСП-МС**) [39, 40]. Использование ЭТИ и ЭТА фосфора возможно также в вариантах спектроскопии атомного нетермического возбуждения в печи (**Furnace Atomic Non-thermal Excitation Spectrometric – FANES**) [41] и спектроскопии молекулярного нетермического возбуждения в печи (**Molecular Non-thermal Excitation Spectrometry – MONES**) [42]. Во всех этих методах анализа ЭТИ и ЭТА ведут в инертной атмосфере в электрически нагреваемых до 2700-2800 °С трубчатых печах или печах с платформами, чаще всего графитовых. Также во всех этих методах нашло применение химических модификаторов, добавляемых к пробе перед стадией термической обработки для существенного снижения матричных спектральных и несектральных помех, улучшения пределов обнаружения

фосфора и метрологических показателей методик его определения.

Несомненно, что протекающие в различных конструкциях ЭТИ и ЭТА термохимические процессы преобразования аналита (в данном случае – фосфора) являются практически одинаковыми для различных спектроскопических методов анализа. Поэтому целесообразно сопоставить операционные и аналитические характеристики этих методов, применяемые и проявляемые при определении фосфора в присутствии и отсутствии различных химических модификаторов, а также проведенные исследования протекающих при этом термохимических процессов с целью их понимания, точной интерпретации, прогнозирования и управления. Это является целью данной работы.

Пламенному эмиссионному и абсорбционному определению фосфора по атомным и молекулярным спектрам также предшествуют термохимические процессы преобразования пробы и аналита, которые протекают за счет термического нагрева в пламенах в том же температурном диапазоне, что для ЭТИ и ЭТА. В эти термохимические процессы вносят, конечно, свой вклад газы пламени и продукты горения, но, судя по используемым в анализе спектральным компонентам (P, PO, HPO), здесь для фосфора также имеется общность с процессами в ЭТИ и ЭТА. Следовательно, информацию о термохимическом поведении фосфора в различных видах проб, вводимых в разнообразные пламена (методы пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии (**ПАЭС**) и пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (**ПААС**)), целесообразно рассматривать совместно с термохимическими процессами в ЭТИ и ЭТА.

1. Используемые спектральные линии и компоненты молекулярных полос

Трудность определения фосфора методами атомной спектроскопии связана с тем, что его наиболее чувствительные резонансные линии расположены в области вакуумного ультрафиолета между 167.2 и 178.8 нм (табл. 1) [43]. Этот спектральный диапазон, в котором излучение поглощается кислородом воздуха, вполне доступен для промышленных приборов ИСП-АЭС, имеющих вакуумные

монохроматоры или заполнение спектрометра защитным газом (аргоном или азотом). Но данный диапазон спектра недоступен, например, для коммерческих приборов МП-АЭС (выше 178 нм), ПАЭС и ААС (от 190 нм). Лишь в работе [44] с использованием сквозного полого катода в качестве атомизатора (низкое давление инертного газа) и вакуумного монохроматора было реализовано атомно-абсорбционное определение фосфора по коротковолновой линии Р 177.5 нм. Из-за невозможности практической работы с резонансными линиями фосфора

Таблица 1

Атомные линии и компоненты молекулярных полос, используемые для определения фосфора методами спектрального анализа* с ЭТА и ЭТИ

Table 1

Atomic lines and molecular bands used for the phosphorus determination by the methods of the spectral analysis* with ETA and ETV

Излучающая или поглощающая частица	Длина волны, нм	Наблюдаемые спектральные помехи**	Примеры применения: метод анализа [Литература]
Р	177.50	–	ЭТИ-ИСП-АЭС [47], ПААС [48], ЭТА-ААС [2, 44]
	178.29	[49]: I 178.28	ЭТИ-ИСП-АЭС [36, 49], ААС [48], ЭТА-ААС [2]
	178.77	–	ПААС [48], ЭТА-ААС [2]
	185.9	–	ЭТИ-ИСП-АЭС [37]
	213.55	–	ЭТА-ААС [3, 4, 18, 20, 25, 46], FANES [41]
	213.6	–	ЭТИ-МП-АЭС [50], ПААС [51-53], ЭТА-ААС [4, 7-11, 13, 14, 19, 21-27, 46, 54, 55, 56, 57-68]
	214.2	–	ЭТА-ААС [58]
	214.91	–	дуга-АЭС [33], ЭТА-ААС [17, 57]
	253.57	–	дуга-АЭС [32], ЭТИ -МП-АЭС [38], ПААС [70]
РО	246.4	[71]: Co 246.378, Co 246.461, Fe 246.218, Fe 246.374, Fe 246.374, Fe 246.515, Ni 246.526	ПААС [52, 70, 72-75], ЭТИ-МАС [4, 28], ПАЭС [76]
	247.620	–	ПААС [74, 77], ПАЭС [76]
	247.8	[71]: Co 247.664, Fe 247.666, Ni 247.688	ПААС [72, 71, 74]
	254.0	–	ПАЭС [76]
	324.62	[71]: Fe 324.602, Cu 324.754, компоненты полосы SH	ПААС [71, 72, 74, 78], MONES [42]
НРО	327.04	–	ПААС [71, 74]
	507	–	MONES [42]
	509.7	–	ПАЭС [76]
	520	–	ПАЭС [77]
	524.9	–	ПАЭС [76]
	526.5	–	ПААС [79], ПФ [80, 81]
	528	–	МЕСА [29, 30, 31, 82, 83], ПФ [84, 85]
559.7	–	ПАЭС [76]	

Примечание: * – относительные интенсивности атомных спектральных линий приведены в [2, 45, 46], компонентов молекулярных полос РО – в [72, 86] и НРО – в [87]; ** – наличие спектральных помех в публикациях не отмечено.

в МП-АЭС обычно используют нерезонансные линии Р (табл. 1). В атомно-абсорбционном анализе (ААА) наиболее часто работают с линиями фосфора 213.55 и 213.62 нм, заселенность уровней которых при температурах 2700-2900 К составляет менее 1 % от полного числа атомов фосфора [1], что ухудшает чувствительность атомно-абсорбционного определения фосфора практически на два порядка по сравнению с другими элементами.

Однако оказалось, что гораздо более чувствительное определение фосфора можно вести по компонентам молекулярных полос НРО и РО (табл. 1). Это свидетельствует о преимущественном связывании атомов фосфора в данные радикалы в условиях пламен, ЭТИ и ЭТА.

Согласно термодинамическим расчетам [4], эффективность образования газообразных (верхний индекс – g) соединений фосфора PO^g и PO_2^g в графитовой печи при ЭТА-ААС зависит от парциального давления свободного кислорода [88]. При сравнительно низком давлении кислорода (режим «газ-стоп») в диапазоне температур 1237-2237 °С наиболее стабильной, согласно расчетам, является форма P_2^g [4]. Возможность использования поглощения молекул P_2^g и PO_2^g для целей атомно-абсорбционного определения фосфора требует подробного рассмотрения в связи с появлением атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектра.

Спектры молекулярной абсорбции позволяют проводить более чувствительное определение, чем спектры молекулярной эмиссии. Однако ре-

ализовать молекулярно-абсорбционный анализ, используя спектральные приборы низкого разрешения (традиционные атомно-абсорбционные приборы с селективным источником света) и определенные колебательно-вращательные компоненты спектральных полос поглощения фосфора, ранее было достаточно сложно. Для этого, используя в качестве источника света лампы с полым катодом на различные элементы (Pt, Yb, Fe и Zn), удавалось подобрать для молекулярно-абсорбционного определения фосфора только нерезонансные (низкая интенсивность в спектре селективного источника света, плохое соотношение сигнал/фон) атомные линии этих элементов [4, 7], близко расположенные от данных спектральных компонент, или применять дейтерий-водородную лампу с непрерывным спектром (широкая полоса пропускания монохроматора, спектральные наложения, плохое соотношение сигнал/фон).

С появлением атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектра большой интенсивности (ксеноновая лампа высокого давления с короткой дугой) стало возможным наблюдение и использование хорошо разрешенного молекулярного спектра поглощения РО в пламенах (рис. 1) [53, 70, 72-75, 78] и графитовой печи (рис. 2) [4, 28]. Наиболее чувствительной является компонента полосы РО на длине волны 246.40 нм, но здесь возможны значительные спектральные помехи от железа и кобальта (табл. 1). Спектральное окружение на длине волны 324.62 нм значительно проще, но данная компонента слабее по интенсивности. Поэтому, например, для ЭТИ-МАС определения фосфора в графитовой печи используют обычно компоненту РО 246.40 нм [4, 13, 28, 54, 64, 65].

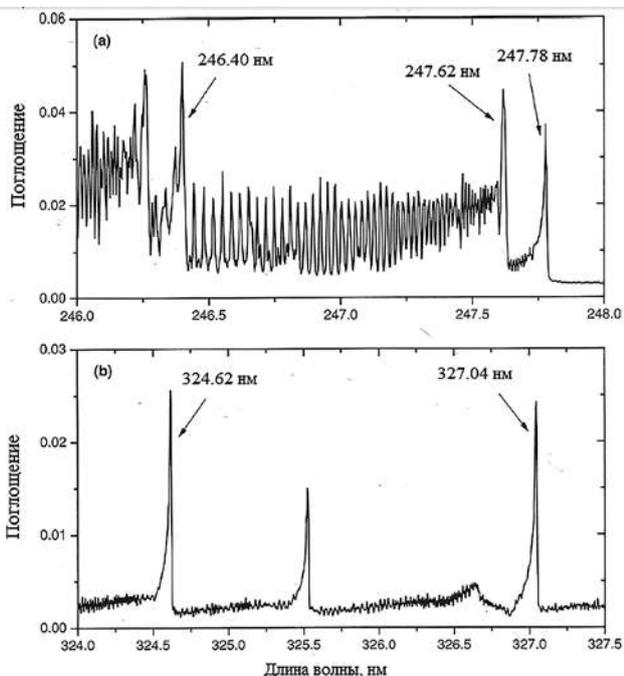


Рис. 1. Спектр поглощения молекулы РО, полученный для 400 мг/л Р в пламени ацетилен-воздух [72]
 Fig. 1. The absorption spectrum of PO molecules measured for 400 mg/l in the air-acetylene flame [72]

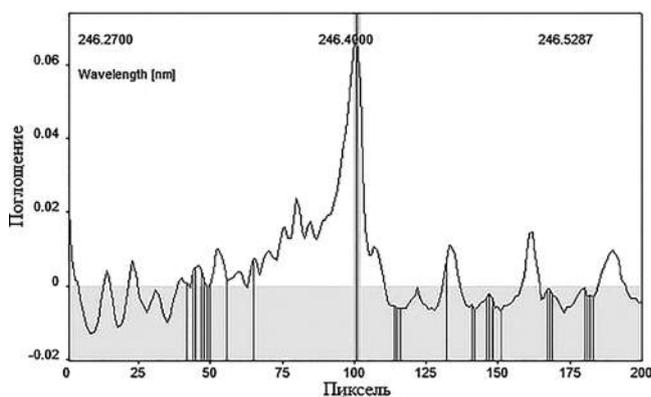


Рис. 2. Спектр поглощения молекулы РО, полученный для 2 мкг Р в графитовой печи (спектрометр ContrAA 700) при температуре стадии пиролиза 350 °С и температуре стадии испарения 1900 °С (собственный эксперимент)
 Fig. 2. The absorption spectrum of PO molecules measured for 2 µg P in a graphite furnace (ContrAA 700 spectrometer) at a temperature of the stage of pyrolysis of 350 °С and a temperature of the stage of vaporization of 1900 °С (own experiment)

Повысить чувствительность определения фосфора методом ЭТИ-МАС можно суммированием сигналов нескольких компонент молекулярной полосы PO (246.400, 247.620, 247.780 нм) и/или увеличением количества регистрируемых пикселей для спектральной линии, как это реализовано при ПААС определении фосфора с помощью атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения [74]. Учитывая значения характеристической концентрации, предела обнаружения и относительного стандартного отклонения определения фосфора, оптимальное количество пикселей для измерения сигнала спектрального пика составляет 3 или 5 [74]. Суммируя полученные результаты и принимая во внимание достаточно низкий уровень предела обнаружения (13.7 мг/л) и низкое значение относительного стандартного отклонения (около 2 %), в качестве оптимальной длины волны для определения фосфора по молекулярному поглощению авторами работы выбрана 247.620 нм с использованием 5 пикселей пика.

2. Сравнение аналитических характеристик ЭТА-ААС и ЭТИ-МАС

Согласно литературным данным, лучшие пределы обнаружения фосфора (пг) были достигну-

ты методом ЭТИ-ИСП-МС (табл. 2). Низкие пределы обнаружения (0.1–2 нг) достигнуты для методов FANES, MONES и для ААС при испарении пробы с вводимого в нагретую графитовую печь зонда (табл. 2) и с использованием аппаратуры лабораторного изготовления, что неприемлемо для рутинного анализа. При использовании серийной аппаратуры методами ЭТА-ААС, ЭТИ-МАС, ЭТИ-ИСП-АЭС и ЭТИ-МП-АЭС пределы обнаружения фосфора составляют несколько нг. Традиционная техника дуга-АЭС и, особенно, ПААС и ПФ позволяют проводить определение фосфора с гораздо худшей чувствительностью.

Использование техники ЭТА и ЭТИ с различными методами спектрального анализа позволяет с помощью температурно-временной программы нагрева разделить моменты выхода из графитовой печи фосфора и мешающих компонентов, что снижает уровень матричных спектральных и неспектральных помех, улучшает предел обнаружения фосфора. Но оказывается, что сама графитовая печь может существенно влиять на аналитические характеристики определения фосфора.

Например, при ААС определении фосфора в графитовой печи возникают различные помехи [4], связанные с операционными условиями анализа,

Таблица 2

Сравнение достигнутых пределов обнаружения (ПО) фосфора различными методами спектрального анализа с ЭТА и ЭТИ

Table 2

Limit of detection (LOD) for the different methods of spectral analysis with ETA and ETV

Метод	ПО	Литература
Пламенно-фотометрический (ПФ)	0.007-400 мкг/см ³	[73]
Молекулярно-эмиссионная спектрометрия в полости (МЕСА),	4-6 нг	[83]
Атомно-эмиссионная спектрометрия с нетермическим возбуждением в печи (FANES)	90 пг	[41]
Молекулярно-эмиссионная спектрометрия с нетермическим возбуждением (MONES)	0.7 нг (регистрация полосы PO), 3.4 нг (для полосы НРО)	[42]
Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (пламя ацетилен-воздух) (ПААС)	13.7 мкг/см ³	[89]
Атомно-абсорбционная спектрометрия при испарении пробы с вводимого в нагретую печь зонда	2 нг	[90]
Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ЭТА-ААС)	2.3-200 нг	[5, 59]
Молекулярно-абсорбционная спектрометрия с электротермическим испарением (ЭТИ-МАС)	0.9 нг	[78]
Атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым возбуждением (дуга-АЭС)	50 нг	[32]
Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и электротермическим испарением (ЭТИ-ИСП-АЭС)	1.5-6 нг	[36, 37]
Атомно-эмиссионная спектрометрия с микроволновой плазмой и электротермическим испарением (ЭТИ-МП-АЭС)	0.66-5 нг	[38, 50]
Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и электротермическим испарением (ЭТИ-ИСП-МС)	4-15 пг	[39, 40]

типом и возрастом графитовой трубки, что влияет на чувствительность определения фосфора [8, 9, 69, 91, 92]. Отмечено [4], что воспроизводимые результаты могут быть получены, если скорость нагрева, конечную температуру и атмосферу внутри графитовой печи можно регулировать в ходе определения. Но на практике такой контроль сложно реализовать, следовательно, как отмечают в работе [4], наиболее подходящим способом является введение пробы в предварительно нагретый до высокой температуры атомизатор. В работе [91] образец вводили в предварительно нагретую печь с помощью вольфрамовой проволоки (зонда). В этом случае диффузионные потери были минимизированы, что обеспечило низкий предел обнаружения фосфора (табл. 2).

Отмечено различие в чувствительности определения фосфора при использовании в качестве атомизатора графитовой трубки без пиропокрытия и с пиропокрытием, сохраняющимся даже при использовании лантана в качестве химического модификатора [91]. В табл. 3 приведены значения характеристических масс фосфора, полученные на различных типах графитовых трубок и платформ при разных температурах стадии пиролиза и фиксированной температуре стадии атомизации 2650 °С. Видно, что значение характеристической массы фосфора может изменяться на порядок в зависимости от используемого типа графитовой трубки и платформы. Различие между материалами трубки менее выражено, если атомизация фосфора осуществляется с платформы. При температуре стадии пиролиза 200 °С значения характеристической массы фосфора ниже, чем при 1350 °С, когда про-

Таблица 3

Характеристические массы фосфора (нг), полученные при его атомно-абсорбционном определении с использованием различных графитовых материалов платформ и/или трубки при температуре стадии атомизации 2650 °С (**ЭГ** – поликристаллический электрографит; **ПГ** – пиролитический графит; **ПГП** – пиролитическое покрытие графита) [8]

Table 3

Characteristic mass (ng) for the atomic absorption phosphorus determination with different graphite materials of platforms and/or furnace at the atomization temperature of 2650 °С (**EG** – polycrystalline electrographite, **PG** – pyrolytic graphite, **PGC** – pyrolytic graphite coating)

Материал платформы	Материал трубки	Температура стадии пиролиза, °С	
		200	1350
-	ЭГ	30	55
-	ПГП	220	нет сигнала
ПГ	ЭГ	40	210
ПГ	ПГП	45	650
ЭГ	ЭГ	20	45
ЭГ	ПГП	17	110

исходят значительные потери фосфора в газовую фазу графитовой печи, что требует обязательного использования химических модификаторов.

Для достижения эффективной атомизации фосфора в графитовой печи необходимо выполнение следующих условий [4, 62, 90, 93]:

- установление максимально возможной температуры стадии пиролиза, что обеспечивает минимальные потери фосфора, вызванные удалением газообразной фазы образца из зоны атомизации из-за расширения газа, при переходе к температуре стадии атомизации. Это может быть реализовано путем связывания фосфора в труднолетучие соединения (с углеродом атомизатора или модификатором);
- установление максимальной температуры стадии атомизации. Следует отметить, что температура атомизации ограничена до 2650-2700 °С требованиями, предъявляемыми к сроку службы графитовой печи;
- быстрый подъем температуры во время стадии атомизации. Наилучшие результаты получены при проведении атомизации в изотермических условиях (т.е. в печи, предварительно нагретой до 2650 °С). В противном случае некоторое количество фосфора теряется в диапазоне 1400-2400 °С из-за образования газообразного P₂^g;
- контроль состава газовой смеси внутри графитовой печи. Необходимо поддерживать минимальную концентрацию кислорода в аналитической зоне графитовой печи при регистрации атомного поглощения фосфора для предотвращения образования газообразных соединений (например, PO^g). Данный контроль можно осуществить путем использования графита определенной пористости и реактивности, добавлением модификатора или использования условий «газ-стоп».

В случае методов ЭТИ-ИСП-АЭС, ЭТИ-МП-АЭС и ЭТИ-ИСП-МС низкотемпературная отгонка фосфора из графитовой печи не приводит к его потерям, так как все летучие соединения фосфора попадают в высокотемпературный плазменный источник, где фосфор атомизируется и частично ионизируется. Но при этих условиях в плазму одновременно вносится большое количество матричных компонентов, что может приводить к матричным спектральным и несектральным помехам. По этой причине для данных методов определения фосфора обязательно нужно использовать химические модификаторы, связывающие фосфор и не допускающие его низкотемпературное испарение с поверхности ЭТА или ЭТИ.

ЭТА-АЭС и ЭТИ-МАС фосфора без использования химических модификаторов практически невозможны из-за низкой температуры стадии его пиролиза и сильного фонового поглощения. Поэтому применение химических модификаторов является неотъемлемой составляющей атомно-абсорбционного и молекулярно-абсорбционного

определения фосфора, так как позволяет удержать его на поверхности атомизатора до высоких температур стадии пиролиза и отделить от матрицы пробы, что особенно важно для сложных матриц. По данным [5] лучшим химическим модификатором (температура стадий пиролиза и атомизации 1200 °С и 2700 °С соответственно) является Th (характеристическая масса фосфора $m_0 = 1-5$ нг), затем следуют Al, Ba, Ce, Cd, Co, Cs, Fe, Li и Zr ($m_0 = 6-10$ нг); Cr, Mg, Mn, Ni, Pd и V ($m_0 = 11-15$ нг); Ca, Cu, Mo и W ($m_0 = 16-20$ нг), в то время как без модификатора $m_0 = 20-200$ нг в зависимости от типа печи. Таким образом, использование химических модификаторов обеспечивает существенное повышение температуры стадии пиролиза для фосфора и снижение его характеристической массы. Но авторы [5] отмечают, что механизмы взаимодействия химических модификаторов с фосфором достоверно неизвестны.

В табл. 4 и 5 представлены значения лучших пределов обнаружения фосфора и характеристических масс (или концентраций), достигнутых при определении фосфора методом ААС с применением наиболее часто используемых модификаторов. Улучшение характеристической массы ЭТА-АА определения фосфора (табл. 4) достигается в при-

Таблица 4

Значения лучших пределов обнаружения (ПО) фосфора и его характеристических масс m_0 , достигнутых методом ААС с электротермической атомизацией (P 213.618 нм) и применением наиболее часто используемых химических модификаторов

Table 4

The best limit of detection (LOD) and characteristic mass of phosphorus (m_0) attainable using the atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization (P 213.618 nm), and the most commonly used chemical modifiers

Модификатор	ПО, нг	m_0 , нг	Литература
Отсутствует	6.5	—	[94]
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	5–18	14–22	[3, 10, 27, 28]
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	20	15–19	[66, 95]
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	0.006	4–14	[26, 27]
Перманентный модификатор W и ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 +$ аскорбиновая кислота)	5	4.6	[23]
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 +$ аскорбиновая кислота	—	16	[27]
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	4-6	0.1–28	[24, 27, 67, 96]
Раствор соли La в циклогексане	—	20	[97]
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	6	1.5–30	[54, 98]
NaF	—	65	[27]

Таблица 5

Значения характеристических масс фосфора (нг), полученные с различными химическими модификаторами (масса модификатора 20 мкг) при атомизации со стенки графитовой трубки из поликристаллического электрографита или с платформы с пиролитическим покрытием [9]

Table 5

Characteristic mass of phosphorus (ng) for the different modifiers (mass modifier 20 μg) and atomization at wall furnace with polycrystalline electrographite or with the platform with pyrolytic graphite coating

Модификатор	Атомизация	
	со стенки	с платформы
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	13	22
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	—	10
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7	5.5
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	19
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	8.5	6.0
Pd (порошок)	10.5	7.0
Pd (порошок) + 5 мкг $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.5	5.5
$\text{Th}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	12	25
W (концентрат Titrisol)	15	23
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8.5	5.5

сутствии химических модификаторов в нитратной форме и солей вольфрама. Но значение характеристической массы существенно не меняется при применении различных катионов соли модификатора (Ca, Fe, La, Mg, Ni, Pd, Th, Y) [9].

3. ЭТА-ААС и ЭТИ-МАС определение фосфора без использования химических модификаторов

При электротермическом определении фосфора чаще всего используют метод ЭТА-ААС, чем ЭТИ-МАС (табл. 6). Авторы [27, 28, 56] отмечали, что определение фосфора по молекулярному поглощению возможно только в отсутствии химических модификаторов, а использование модификаторов (нитрат лантана, фторид натрия, нитрат палладия отдельно или в смеси с нитратом кальция или аскорбиновой кислотой) приводит к регистрации преимущественно атомного поглощения.

Причину невысокой температуры стадии пиролиза и малой эффективности атомизации фосфора на следующей стадии температурно-временной программы авторы работы связывают с его проникновением в структуру графита еще на стадиях высушивания пробы и пиролиза с образованием карбида фосфора [99]. Степень взаимодействия графита и фосфора определяется массой анализата. Авторы работы [27] полагают, что при количестве фос-

Таблица 6

Экспериментальные данные по электротермическому атомно- (Р 213.6 нм) и молекулярно- (РО 246.4 нм) абсорбционному определению фосфора (m_1/m_2 – масса аналита/масса модификатора; $m(\text{мод})$ – масса модификатора, мкг; $T_{\text{сушки}}$ – температура стадии высушивания пробы, °С; $T_{\text{пир}}$ – температура стадии пиролиза, °С; $T_{\text{атом/испар}}$ – температура стадии атомизации или молекулообразования, °С)

Table 6

Experimental data for the electrothermal atomic (P 213.6 nm) and molecular (PO 246.4 nm) absorption determination of phosphorus (m_1/m_2 – analyte mass/modifier mass; $m(\text{mod})$ – modifier mass, μg ; T_{drying} – temperature of the sample drying stage, °C; T_{pyr} – temperature of the pyrolysis stage, °C; $T_{\text{atom/vapor}}$ – temperature of the atomization or vaporization stage, °C)

Модификатор	m_1/m_2 , $m(\text{мод})$, мкг	$T_{\text{сушки}}$, °С	$T_{\text{пир}}$, °С	$T_{\text{атом/испар}}$, °С	Литера- тура	
I. АТОМНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ						
Без модификатора	-	2 стадии: 90 и 120	300	2650	[17]	
		2 стадии: 110 и 140	400	2700	[21]	
	1/1000	2 стадии: 90 и 120		2650	[18]	
	-	2 стадии: от 20 до 100	800	2600	[3]	
		110	1200	2700	[5]	
		2 стадии: 90 и 120	1350	2650	[8]	
		2 стадии: 90 и 120			[9]	
		120	1400	[65]		
		370	1450	2770	[4]	
	-	-	$T_{\text{мин}} \sim 1500$	-	[2]	
-	2700		[1]			
Раствор соли La в с циклогексане или н-гептане	-	150	1600	2650	[20]	
La ³⁺	-	3 стадии: 85, 95 и 120	700	2700	[102]	
La(NO ₃) ₃	-	130	1200		[6]	
		3 стадии: 60, 120 и 250		2800	[96]	
		100		1300	[67]	
	50	3 стадии: 80, 130, 300	1350	2800	[57]	
	5		1500	2650	[93]	
	-	-	-	1600	2400	[24]
			3 стадии: 150, 210 и 250		2800	[14]
		-	-	2700	[103]	
		1/(50-100)	2 стадии: 90 и 120	2800	[97]	
	1/420	-	$T_{\text{пир стенок}}=1750$, $T_{\text{пир газа}}=1410^1$, $T_{\text{пир стенок}}=2300$, $T_{\text{пир газа}}=2000$, $T_{\text{пир платформа}}=1600^2$	$T_{\text{атом стенок}}=2650$, $T_{\text{атом газа}}=2100^1$, $T_{\text{атом стенок}}=2700$, $T_{\text{атом газа}}=2250$, $T_{\text{атом платформа}}=1900^2$	[12]	
Pd(NO ₃) ₂	-	5 стадий: 110, 190, 200, 220 и 400	1300	2700	[22]	
		2 стадии: 110 и 140	1600		[21]	
	1/100	2 стадии: 90 и 120	1700	2650	[9]	
	-	3 стадии: 80, 90 и 110		2700	[26]	
	-	120	1350 ³	2650	[19]	
Pd(NO ₃) ₂ +Ca(NO ₃) ₂	-	120	1450 ³		[10]	
Pd(NO ₃) ₂ +CaCO ₃	-	2 стадии: 90 и 120	1700	2700	[21]	
-	2 стадии: 110 и 140	1600	[21]			

Pd(NO ₃) ₂ +Mg(NO ₃) ₂	-	120	1400	2650	[19]
	-	5 стадий: 140, 160, 180, 220 и 400.	1000	2700	[25]
	1/31-1/500	140	1700	2600	[66]
1/63-1/147	120	1200	[19]		
Pd(NO ₃) ₂ + аскорбиновая кислота	-	140	1450 ³	2600	[23]
	1/517	140	1800		
Ni(NO ₃) ₂	-	3 стадии: 85, 95 и 120	700	2700	[102]
	1/5-1/250	100	1100	2500	[98]
	1/320	-	T _{пир} стенки=1750, T _{пир} газа=1410 ¹ ; T _{пир} стенки=2300, T _{пир} газа=2000, T _{пир} платформа=1600 ²	T _{атом} стенки=2650, T _{атом} газа=2100 ¹ ; T _{атом} стенки=2700, T _{атом} газа=2250, T _{атом} платформа=1900 ²	[12]
Ni ²⁺ в органическом соединении	1/10	130	1200	2700	[6]
сульфонат Ni ²⁺	1/10-1/40 [*]	200	1100	2500	[104]
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O перманентный	1/517	140	1800	2650	[23]
HF	700	2 стадии: 90 и 120	1150		[17]
NH ₄ F	500		1200		
KF	1/259		1350		
CsF	1/74		1150		
NaF	1/74		1350		
NaF	-	2 стадии: 110 и 140	1000	2700	[21]
	1/740	2 стадии: 90 и 120	1400* 1000**	2650	[105]
II. МОЛЕКУЛЯРНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ					
-	-	-	-	1200-2800	[4]
	-	2 стадии: 75 и 130	1000	2500	[28]
покрытие печи Zr + матричный Zr	-	150	1600	2600	[11, 63]
покрытие печи TaC	-	-	400	2500	[7]
Zr	-	2 стадии: 100 и 150	-	-	[13, 64]
La ₂ O ₃	1/1; 1/4; 1/10	2 стадии: 90 и 170	1600	2700	[27]
Pd(NO ₃) ₂	-	-	1250	2550	[106]
	1/2; 1/8; 1/20	2 стадии: 90 и 170	1700	2700	[27]
Pd(NO ₃) ₂ + аскорбиновая кислота	1/22; 1/88; 1/220				
Pd(NO ₃) ₂ + CaCO ₃	1/2.5; 1/10; 1/25				
NaF	1/2; 1/8; 1/20				
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	-	135	550	1900	[23]
Ni(NO ₃) ₂ (0.6 M)	-	95	1400	2700	[54]

Примечание: «-» - отсутствие данных; ¹ – атомизация со стенки; ² – атомизация с платформы; ³ – максимальная температура стадии.

фора 10 мкг, что сравнимо с количеством химического модификатора, монослой на поверхности графитовой печи не образуется, а, скорее всего, проявляются объемные свойства [8, 40], что ограничивает взаимодействие аналита с графитом.

Одной из причин снижения чувствительности определения фосфора в отсутствие химического модификатора при ЭТА-АА определении являются возможные потери фосфора до стадии атомизации в результате образования ряда летучих соединений (оксидов, газообразных молекул димера P₂) [8].

Но, по мнению авторов [8], фосфор можно стабилизировать на поверхности атомизатора в результате проникновения его в активные центры поликристаллического электрографита. Причем число этих активных центров в электрографите гораздо больше, чем в пирографите [8]. По мнению авторов работы [56], это и является механизмом образования атомов фосфора в отсутствие модификатора: медленное испарение атомов фосфора с поверхности графитовой трубки (или с платформы, покрытой танталом) после адсорбции молекул фосфора на активных участках поверхности графита. Число последних может быть увеличено путем добавления кислорода к аргону на стадиях высушивания пробы [8]. Поверхностные оксиды СО и СО₂ образуются при температурах 400-500 °С путем хемосорбции, адсорбирование последних с поверхности графита наблюдается при температурах 900-1000 °С. При этом формируются активные центры, на которых происходит стабилизация фосфора. Увеличение чувствительности определения фосфора наблюдается при температурах стадии пиролиза начиная с 700 °С, наибольшее увеличение чувствительности – при температуре стадии пиролиза выше 1000 °С. Но даже при этом характеристическая масса в отсутствие химического модификатора составила 20 нг, что существенно хуже значений, полученных в присутствии модификатора (табл. 4) [8]. Дополнительно к кислороду можно добавлять в аргон и водород, который будет стабилизировать углерод-фосфатные соединения. При наличии в системе фосфорной кислоты могут образовываться пластинчатые соединения с графитом [100].

При ЭТА-АА определении фосфора наблюдали два пика поглощения, разделенных во времени, которые, вероятно, связаны с испарением фосфора из двух химических форм, отличающихся по летучести. По мнению авторов [1], данными формами могут являться Р₂О₃ (переходит в газовую фазу при 173 °С) и Р₂О₅ (переходит в газовую фазу при 347 °С). Данный эффект затрудняет определение фосфора и для его устранения необходимо добавление щелочи [1]. Минимальная температура стадии пиролиза составляет 300 °С (табл. 6), т.е. еще до стадии пиролиза наблюдается потеря фосфора в газовую фазу в виде газообразных оксидов.

Считается, что на чувствительность определения фосфора влияет форма аналита. В работе [3] рассматривали большую группу фосфорсодержащих реагентов с концентрацией фосфора 1-10 ppm (Na₂HPO₄·2H₂O, KH₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, H₃PO₄, Na₄P₂O₇·10H₂O; циклические полимерные фосфаты: Na₃P₃O₉·6H₂O, Na₄P₄O₁₂·4H₂O и (NaPO₃)_n, органические фосфаты: трифенилфосфат (ТЭС), триоктилфосфин оксид (ТОРО), три-н-бутил фосфат (ТБФ)) и установили, что различие сигнала атомного поглощения фосфора для различных индивидуальных фосфорсодержащих веществ составляет

всего ±3%, что находится в пределах воспроизводимости электрометрической атомизации.

Предполагаемые механизмы образования атомов фосфора в графитовой печи при введении фосфора в виде NaH₂PO₄ [42] (верхний индекс s – раствор, c – конденсированные соединения):

- на стадии высушивания пробы NaH₂PO₄^s → NaH₂PO₄^c;
- на стадии пиролиза NaH₂PO₄^c → NaPO₃^c + H₂O;
- на стадии атомизации NaPO₃^c + C^c → Na/NaO + CO^g + PO^g, PO^g → P^g + O^g.

Преимуществами атомно-абсорбционного определения фосфора при использовании спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником света по сравнению с линейным источником света [59, 101] являются:

- возможность устранения мешающего молекулярного фона;
- возможность одновременного наблюдения молекулярного и атомного сигналов фосфора, что позволяет оценить механизмы действия различных модификаторов.

4. Изучение эффекта и механизма действия различных химических модификаторов

4.1. Лантан

Соли лантана (чаще всего нитраты) – одни из часто используемых химических модификаторов для повышения чувствительности ЭТА-АА и ЭТА-МА определения фосфора (табл. 6). Масса лантана значительно влияет на интегральный сигнал поглощения фосфора. Например, при увеличении массы лантана в графитовой печи с 1 до 100 мкг (при массе фосфора 0.2 мкг) сигнал поглощения атомов фосфора увеличивается при атомизации со стенки графитовой трубки из электрографита в 1.5 раза и трубки с пиролитическим покрытием в 6.5 раз, а при атомизации с платформы графитовой трубки из электрографита – в 2.5 раз и трубки с пиролитическим покрытием – в 6 раз (табл. 5). Подобное влияние массы химического модификатора на сигнал атомного поглощения фосфора наблюдается и при использовании солей палладия в качестве химического модификатора [9, 19].

Недостатком использования солей лантана является так называемый «эффект памяти», т.е. весь лантан не испаряется с поверхности графитовой печи на стадии очистки. Такое влияние солей лантана на сигнал поглощения фосфора сохраняется, даже если в дальнейшем определяют содержание фосфора в отсутствие модификатора (в течение около 50 измерений с постепенным снижением сигнала [9]).

С одной стороны, удержание лантана на поверхности графитовой печи приводит к предотвращению взаимодействия фосфора с графитом [9], что устраняет возможность снижения чувствительности определения фосфора, рассмотренные в разделе 2 данной работы. С другой стороны, после 30–50 циклов атомизации наблюдается разрушение по-

Таблица 7

Предполагаемые механизмы образования атомов фосфора в графитовой печи в присутствии солей лантана в качестве химического модификатора

Table 7

Proposed mechanisms of the phosphorus atoms formation in the graphite furnace with lanthanum salts as chemical modifier

Стадия температурно-временной программы	При введении фосфора в графитовую печь в виде	
	NaH_2PO_4 [42]	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [40]
Высушивание пробы	$\text{NaH}_2\text{PO}_4^s + \text{LaNO}_3 \rightarrow \text{LaPO}_4^c + \text{NaNO}_3^c$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{La}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{LaPO}_4^c + \text{HNO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
Пиролиз	$\text{LaPO}_4^c + 4\text{C}^c \rightarrow \text{LaP}^c + 4\text{CO}^g$	
Атомизация	$\text{LaP}^c \rightarrow \text{La} + \text{P}^g$	

верхности платформы или стенки или отслоение пиролитического покрытия графитовой печи [9, 107], что ухудшает чувствительность определения фосфора и увеличивает значение характеристической массы (с 3-4 нг Р до 6 нг при использовании лантана в качестве химического модификатора) [12]. Устранить изменения на поверхности платформы или стенки графитовой печи можно обработкой поврежденной поверхности 20 мкл 1 % раствора ZrOCl_2 [3] для восстановления дефектов в решетке графитовой платформы в результате образования карбида циркония.

Несмотря на ряд недостатков, использование солей лантана в качестве химического модификатора имеет следующие достоинства [24]:

- образование соединения лантана с фосфором, которое позволяет повысить температуру стадии пиролиза без потери фосфора;
- термическая стабилизация фосфора и получение воспроизводимых сигналов в присутствии матричных компонентов, что является важным условием, так как фосфор обычно определяют в сложных по составу объектах (сельскохозяйственные, пищевые, биологические).

Температура стадии пиролиза в присутствии солей лантана в качестве модификатора на 300-1000 °С выше по сравнению с отсутствием модификатора (табл. 6). Механизм взаимодействия модификатора солей лантана и фосфора точно не известен [9], но в ряде работ [27, 40, 42] основным механизмом взаимодействия между лантаном и фосфором предполагают образование индивидуальных соединений, например, LaPO_4 или фосфидов, таких как LaP , что приводит к удержанию фосфора в конденсированном состоянии до 1600 °С (табл. 7).

При уменьшении температуры стадии пиролиза ниже 1500-1600 °С можно наблюдать сильное неселективное поглощение, которое в случае дейтериевой коррекции фона приводит к появлению перекомпенсации атомного сигнала [20]. При этом значение интегральной абсорбции фосфора существенно занижается вплоть до температуры 1500 °С, а амплитудное значение атомной абсорбции практически свободно от этой помехи.

Добавление нитрата никеля к нитрату лантана позволяет эффективнее стабилизировать фосфор, увеличить чувствительность его определения и увеличить срок службы графитовой печи; помимо этого, никель дешевле лантана [108].

4.2. Палладий

Преимуществами использования палладия в качестве химического модификатора по сравнению с лантаном являются: отсутствие «эффекта памяти»; отсутствие дрейфа чувствительности определения фосфора; краткосрочная и долгосрочная стабильность сигнала фосфора. Несмотря на дороговизну, палладий является универсальным модификатором при ЭТА-АА определении фосфора [9]. Использование нитрата палладия в качестве химического модификатора позволяет увеличить температуру стадии пиролиза до 1200-1700 °С (табл. 6).

Предварительное отделение фосфора от матрицы и его концентрирование увеличивает чувствительность его определения в присутствии палладия и атомизации со стенки графитовой печи [26], последнее определяется большей температурой нагрева поверхности атомизатора по сравнению с графитовой платформой.

Предполагается [27, 109], что палладий проникает в структуру графита, предотвращая аналогичное проникновение фосфора (см. раздел 2), что приводит к регистрации резкого пика абсорбции фосфора без «хвостовой» части. Проникновение палладия в поверхность графитовой печи устраняет возможность снижения чувствительности определения фосфора, рассмотренные в разделе 2 данной работы, как и в случае использования солей лантана.

Равномерное осаждение палладия на поверхности графитовой печи достигается при внесении раствора палладия совместно с анализируемым раствором. Внесении палладия до цикла атомизации приводит к неравномерному его распределению, а, следовательно, и снижению чувствительности определения фосфора [66]. Лучшая термическая стабилизация фосфора наблюдается при использовании химического модификатора Pd

(20 мкг) по сравнению с Rh (4 мкг), Ni (10 мкг) и Pt (10 мкг), а при использовании Mo, Zr и Ir стабилизация фосфора минимальна.

Предполагается [27], что при добавлении аскорбиновой кислоты к палладию измеряется сигнал атомного поглощения фосфора, а молекулярное поглощение фосфора в данном случае мало, так как аскорбиновая кислота препятствует образованию оксидов. Кроме этого, по мнению авторов, аскорбиновая кислота восстанавливает палладий, что затрудняет связывание фосфора с палладием в конденсированном состоянии до высоких температур стадии пиролиза, что будет приводить к потерям фосфора.

Нередко встречается применение смеси химических модификаторов на основе палладия (табл. 6). Так, в работах [108, 109, 110] в качестве универсального модификатора предложена смесь нитратов палладия и магния, а в работе [55] успешно использовали смесь нитратов палладия и кальция при определении содержания фосфора в пищевых продуктах, а с применением модификатора палладий и магний сигнал фосфора увеличивается.

При использовании смеси нитратов палладия и кальция в качестве химического модификатора предполагается, что в данном случае реализуется большая доля атомного поглощения фосфора [27]. Но на сигнал атомного поглощения фосфора накладывается сигнал молекулярного поглощения, не связанный с поглощением молекул PO. Авторами работы [27] было определено, что в данном случае молекулярное поглощение связано с поглощением молекул NO. Следовательно, низкотемпературные потери фосфора, наблюдаемые по его атомному поглощению, являются кажущимися, что позволяет увеличить температуру стадии пиролиза до 1600-1700 °С. С другой стороны, устранение молекулярного поглощения PO и NO при атомизации фосфора (при использовании смешанного модификатора нитратов палладия и кальция) возможно с помощью Зеемановской коррекции фона [21, 58]. А удержание фосфора до столь высоких температур стадии пиролиза предполагается за счет образования конденсированных соединений между кальцием и фосфором. Но авторы работы не рассматривали химизм, с помощью которого реализуются стадии пиролиза и атомизации [27].

Исследование [95] распределения химических модификаторов (палладий, палладий + аскорбиновая кислота, палладий + щавелевая кислота и палладий + магний) по поверхности графитовой печи после цикла атомизации с использованием сканирующего электронного микроскопа показало, что твердые остатки всех модификаторов, кроме модификатора палладий + магний, распределены неравномерно. По мнению авторов, это распределение частично связано с неровностью поверхности платформы. Вполне вероятно, что при этом часть анализатора будет реагировать с модификатором,

и, таким образом, будет термически стабилизирована, а часть анализатора будет осаждаться на непокрытой модификатором поверхности графита, что приведет к потере фосфора на различных этапах программы атомизации. Наличие нитрата магния в смешанном модификаторе способствует более высокой степени покрытия поверхности платформы палладием [96].

4.3. Фториды

В работе [17] в качестве модификаторов для ЭТА-АА определения фосфора использовали фториды: HF, NaF, KF, CsF и NH₄F. Экспериментально доказано, что применение фторидных модификаторов приводит к увеличению температуры стадии пиролиза до 1150-1300 °С (табл. 6) без потери фосфора. Лучшим из приведенных модификаторов [17] был выбран фторид натрия, но при этом чувствительность определения фосфора ниже, чем при использовании нитрата палладия в качестве химического модификатора. Однако отмечено, что при использовании фторида натрия не наблюдается «эффект памяти» и разрушение поверхности атомизатора и платформы, как в случае с модификатором на основе лантана. К тому же фторид натрия является недорогим реактивом, что, безусловно, учитывается при выборе химического модификатора. Стоит отметить, что близкие значения чувствительности определения фосфора получены при использовании фторидов натрия и калия при одинаковой температуре стадии пиролиза (1300 °С), но в качестве лучшего модификатора выбран именно NaF из-за того, что для максимальной стабилизации фосфора необходимо намного меньшее количество NaF, по сравнению с KF.

При измерении атомного поглощения фосфора использована процедура, включающая две дополнительные стадии охлаждения (по [10]): стадия охлаждения между стадиями пиролиза и атомизации приводит к увеличению сигнала атомного поглощения фосфора; стадия охлаждения после стадии очистки исключает проникновение образца в структуру платформы. Различия в чувствительности определения фосфора при использовании равного количества модификаторов HF, NaF, KF, CsF, NH₄F и при одинаковой температуре стадии пиролиза [17] может быть связано с зависимостью сигнала фосфора от физического состояния графитового атомизатора [8, 10, 91, 92], однако механизм действия фторидных модификаторов в данной работе не рассматривался.

Предположение о физической природе стабилизации фосфора химическим модификатором NaF было сделано в работе [18], где показано, что фосфор остается в матрице химического модификатора до стадии атомизации за счет образования конденсированного раствора между фосфором и NaF. Не исключено, что по данному механизму происходит стабилизация фосфора при использовании

фторидов, упоминаемых в работе [17]. Однако, по нашему мнению, не стоит исключать химическую природу стабилизации фосфора фторидами, т.е. образование индивидуальных соединений между фосфором и модификатором. Так, например, авторы работы [107] предполагают именно такой механизм стабилизации фосфора фторидом натрия за счет образования пирофосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($T_{\text{плавления}} = 988 \text{ }^\circ\text{C}$). Такие противоречивые данные говорят о возможности одновременного проявления этих механизмов.

При использовании фторидов в качестве модификаторов наблюдается увеличение сигналов поглощения фосфора при использовании графитовых трубок, уже подвергшихся коррозии, по сравнению с новыми графитовыми трубками [17].

В недавних работах [21, 27] описано, что при использовании фторида натрия наблюдается одновременное присутствие как атомной, так и молекулярной формы фосфора, относительное содержание которых зависит от температуры стадии атомизации. Также авторами работы показана возможность устранения наложения молекулярного спектра фосфора (при использовании непрерывного источника света) на атомный путем коррекции фонового спектра, описанного методом наименьших квадратов. Отмечено, что модификатор NaF производит высокий непрерывный сигнал не селективного поглощения в начале стадии атомизации, который легко можно компенсировать с помощью автоматической системы коррекции фона спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником света.

В работе [58] показано, что при использовании модификатора NaF фон поглощения представляет собой сложную структуру, состоящую из трех компонент:

- фон поглощения от модификатора NaF , который уменьшается с увеличением массы фосфора;
- фон поглощения от молекулы PO , который увеличивается с увеличением массы фосфора;
- вклад $\sigma^{+/-}$ компоненты (коррекция фона по эффекту Зеемана), который растет с увеличением массы анализируемого вещества.

4.4. Другие химические модификаторы

Кроме вышеуказанных солей лантана, нитрата палладия, различных смесей на их основе и фторидов гораздо реже при определении фосфора используют другие химические модификаторы (табл. 6). Например, применение нитрата никеля в качестве модификатора приводит к увеличению сигнала атомного поглощения фосфора в два раза по сравнению с нитратом лантана [6].

Покрытие цирконием поверхности графитовой печи повышает чувствительность ЭТА-АА определения фосфора (при внесении в виде $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$). Экспериментально [16] подтверждено образование на поверхности печи соединений ZrC и ZrO_2 , что по-

вышает чувствительность определения фосфора за счет образования ZrP_2O_7 в кристаллической структуре ZrO_2 , устойчивого до $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ при соотношении $\text{Zr/P} > 250$. Кроме этого наблюдается незначительное увеличение точности и воспроизводимости ЭТА-АА определения фосфора при SiC и ZrC покрытиях графитовой печи. При этом чувствительность определения фосфора на 15 % выше с покрытием ZrC и на 8-10 % выше с покрытием SiC , чем без покрытия.

При ЭТИ-МА определении фосфора авторы работы [23] использовали вольфрам в качестве перманентного модификатора (в виде $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), что позволило увеличить чувствительность определения фосфора на 25 % и температуру стадии пиролиза до $750 \text{ }^\circ\text{C}$, а также установить температуру стадии испарения и образования молекул в пределах $1600\text{--}2000 \text{ }^\circ\text{C}$. Свыше $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ снижается чувствительность определения фосфора. Во-первых, по мнению авторов, это может быть вызвано уменьшением времени пребывания молекулы PO в аналитической зоне графитовой печи. Во-вторых, при температуре стадии испарения и образования молекул выше $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ фосфор присутствует в основном в виде атомов, но возможно также образование других форм молекул фосфора, например, P_2 и/или PO_2 . Учитывая это, авторами работы были выбраны следующие оптимальные условия определения фосфора по молекулярному поглощению PO с перманентным модификатором вольфрам: температура стадии пиролиза – $550 \text{ }^\circ\text{C}$, температура стадии испарения и образования молекул – $1900 \text{ }^\circ\text{C}$. Также в работе отмечено [23], что при использовании атомного поглощения предел обнаружения фосфора ниже, чем при молекулярном поглощении, но определение фосфора по молекулярному поглощению позволяет устанавливать более низкую температуру стадии испарения и образования молекул по сравнению с температурой стадии атомизации, что значительно увеличивает срок службы графитовой печи.

Выводы

Общность термохимических процессов преобразования веществ в устройствах электротермического испарения и электротермической атомизации, используемых в разнообразных спектроскопических методах анализа, позволила наглядно сопоставить возможности этих методов при определении фосфора. Аналогичным образом проведено сравнение эффективности действия применяемых при этом различных химических модификаторов. Также с использованием приема сопоставления рассмотрены механизмы испарения и атомизации фосфора, действия химических модификаторов. Несмотря на достаточно успешное применение для определения фосфора по атомному и молекулярному поглощению атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником

спектра остается много нерешенных методических вопросов. Нужно продолжение исследований по изучению механизма испарения и атомизации фосфора, а также механизмов действия химических модификаторов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 29.09.2014 г. № 14.581.21.0002 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58114X0002), в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы".

Acknowledgements

The study was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of subsidizing agreement of September 29, 2014 (no. 14.581.21.0002, unique agreement identifier RFMEFI58114X0002) of the Federal Target Program "Research and Development in Priority Directions of the Progress of the Scientific and Technological Complex of Russia for the Years 2014– 2020."

ЛИТЕРАТУРА

- L'vov B.V., Khartsyzov A.D. The atomic absorption determination of phosphorus using a graphite cell // J. Appl. Spectrosc. 1969. V. 11, № 1. P. 712-714.
- L'vov B.V., Khartsyzov A.D. Determination of sulfur, phosphorus, iodine, and mercury by atomic absorption in the vacuum UV // J. Appl. Spectrosc. 1969. V. 11, № 3. P. 1010-1012.
- Havezov I., Russeva E., Jordanov N. Flameless atomic-absorption determination of phosphorus using ZrC coated graphite atomizer tubes // Fresenius Z. Anal. Chem. 1979. V. 296. P. 125-127.
- Persson J-A, Frech W. Investigation of reaction involved in electrothermal atomic absorption procedures. Part 8. A theoretical and experimental study of factors influencing the determination of phosphorus // Anal. Chim. Acta. 1980. V. 119. P. 75-79.
- Saeed K., Thomassen Y. Spectral interferences from phosphate matrices in the determination of arsenic, antimony, selenium and tellurium by electrothermal atomic absorption spectrometry // Anal. Chim. Acta. 1981. V. 130. P. 281-287.
- Electrothermal atomic-absorption determination of traces of arsenic and phosphorus in copper-nickel alloys / E. Russeva [et al.] // Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie. 1983. V. 315, № 6. P. 499-501.
- Kunc S. Direct determination of phosphorus by graphite furnace atomic absorption spectrometry // Chim. Acta Turc. 1986. V. 14, № 1. P. 1-11.
- Curtius A.J., Schlemmer G., Welz B. Determination of phosphorus by graphite furnace atomic absorption spectrometry Part 1. Determination in the absence of a modifier // J. Anal. Atom. Spectrom. 1986. V. 1. P. 421-427.
- Curtius A.J., Schlemmer G., Welz B. Determination of phosphorus by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Part 2. Comparison of different modifiers. // J. Anal. Atom. Spectrom. 1987. V. 2. P. 115-124.
- Curtius, A.J., Schlemmer, G., Welz, B. Determination of phosphorus by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Part 3. Analysis of biological reference materials // J. Anal. At. Spectrom. 1987. V. 2. P. 311-315.
- Determination of phosphorus by electrothermal atomic absorption spectrometry with a phosphorus hollow-cathode lamp as light source / T. Kubota [et al.] // Anal. Chim. Acta. 1988. V. 208. P. 351-355.
- Havezov I., Russeva E. Graphite-furnace atomization of phosphorus // Anal. Chim. Acta. 1989. V. 219. P. 127-134.
- Kubota T., Okutani T. Determination of total dissolved phosphorus in natural waters by graphite furnace AAS after preconcentration with molybdate form anion-exchange resin // Bunseki Kagaku. 1990. V. 39, № 9. P. 507-512.
- Hendrikse P.W., Dieffenbacher A. Determination of phosphorus in oils and fats by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry: results of a collaborative study and the standardized method // Pure & Appl. Chem. 1991. V. 63, № 8. P. 1191-1196.
- Determination of phosphorus in oils and fats by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry / P.W. Hendrikse [et al.] // Chem. Int. 1992. V. 14, № 1. P. 27.
- A mechanism for sensitivity improvement for phosphorus with a zirconium modifier in graphite furnace AAS / T. Kubota [et al.] // Bunseki Kagaku. 1992. V. 41, № 1. C. 57-62.
- Alvarado J., Cristiano A.R., Curtius A.J. Fluoride as a chemical modifier for the determination of phosphorus by electrothermal atomic absorption spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 1995. V. 10. P. 483-486.
- Thermal stabilization of phosphorus during electrothermal atomic absorption spectrometry using sodium fluoride as chemical modifier / E. Hernández [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. P. 1391-1396.
- Direct determination of phosphorus in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry / M. Resano [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15. P. 1383-1388.
- Zakharov Yu.A., Motyguilin E.K., Girmutdinov A.Kh. Direct determination of phosphorus in vegetable oils by electrothermal atomic absorption spectrometry // J. Anal. Chem. 2000. V. 55, № 7. P. 649-652.
- Investigation of artifacts caused by deuterium background correction in the determination of phosphorus by electrothermal atomization using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry / M.B. Dessuy [et al.] // Spectrochim. Acta. Part B. 2008. V. 63. P. 337-348.
- Direct determination of phosphorus in biodiesel samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a solid sampling accessory / F.H. Lyra [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2009. V. 24. P. 1262-1266.
- Resano M., Briceno J., Belarra M.A. Direct determination of phosphorus in biological samples using a solid sampling-high resolution-continuum source electrothermal spectrometer: comparison of atomic and molecular absorption spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2009. V. 24. P. 1343-1354.
- Routh M.W. Direct determination of phosphorus by atomic absorption // Agilent Technologies. 2010. 4 p.
- Direct determination of P in biodiesel by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / R.C. Campos [et al.] // Spectrochim. Acta. Part B. 2011. V. 66. P. 352-355.
- Kumar S.J., Meeravali N.N., Manjusha R. A sensitive method for determination of phosphorus by continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry after a novel ionic liquid assisted cloud point extraction // J. Anal. At. Spectrom. 2013. V. 28. P. 585-592.

27. Investigation of chemical modifier for phosphorus in a graphite furnace using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry / F.G. Lepri [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. V. 61. P. 934-944.
28. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization / U. Heitmann [et al.] // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 1314-1320.
29. Knowles D.J., Marriott P., Slater S.J. MECA spectroscopy an appraisal of its application to the measurement of some naturally occurring phosphorus compounds // *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.* 1978. V. 15, № 2. P. 62-64.
30. Burguera J.L., Burguera M. Determination of some phosphorus-containing compounds by flow injection with a molecular emission cavity detector // *Anal. Chim. Acta*. 1985. V. 170. P. 331-336.
31. El-Hag I.H., Townshend A. Automation of molecular emission cavity analysis. Determination of phosphorus // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1986. V. 1. P. 383-386.
32. Bedrosian A.J., Skogerboe R.K., Morrison G.H. Direct emission spectrographic method for trace elements in biological materials // *Anal. Chem.* 1968. V. 40. P. 854-860.
33. Аналитическая химия фосфора. Под ред. Виноградова А.П. Изд: «Наука», 1974. 220 с.
34. Кэлбл Э.Ф. Спектрометрические методы определения фосфора и его соединений // *Фосфор в окружающей среде*. М., 1977. 374-384.
35. Лезин В.И. Спектральное определение фосфора // *Заводская лаборатория*. 1978. Т. 44, № 11. С. 1348-1349.
36. Determination of phosphorous and sulfur in environmental samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Y. Okamoto [et al.] // *Applied spectroscopy*. 2004. V. 58. № 1. P. 105-110.
37. Masson P. Direct phosphorus determination on solid plant samples by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. V. 26. P. 1290-1293.
38. Study of a toroidal argon MIP and a cylindrical helium MIP for atomic emission spectrometry-II: Combination with graphite furnace vaporization and use for analysis of biological samples / Gy. Heltai [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1990. V. 45. P. 857-866.
39. Marshall J., Franks J. Multielement analysis and reduction of spectral interferences using electrothermal vaporization inductively coupled plasma-mass spectrometry // *At. Spectrom.* 1990. V. 11. P. 177-186.
40. The vaporization of phosphorus compounds and the use of chemical modifiers for the determination of phosphorus by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / D.M. Hughes [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1997. V. 52. P. 517-529.
41. Dittrich K., Fuchs H. Analytical applications of furnace atomic non-thermal excitation spectrometry (FANES) and molecular non-thermal excitation spectrometry (MONES). Part 4. Determination of trace amounts of phosphorus by FANES // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 705-708.
42. Dittrich K., Fuchs H. Analytical applications of furnace atomic non-thermal excitation spectrometry (FANES) and molecular non-thermal excitation spectrometry (MONES). Part 5. Study of the MONES of PO and HPO for the determination of trace amounts of phosphorus // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1990. V. 5, № 1. P. 39-43.
43. Радциг А.А., Смиронов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
44. A. Walsh. Atomic absorption spectroscopy (a review with 21 references). // *Proceedings of the 10th Colloq. Spectrosc. Internat. (Univ. Maryland, 1962)*. Spartan Books, Washington, 1963. P. 127-142.
45. Sansonetti J.E., Martin W.C. Handbook of basic atomic spectroscopic data // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2005. V. 34, № 4. P. 1909-1915.
46. Львов Б.В., Харцызов А.Д. Атомно-абсорбционное определение фосфора в графитовой кювете // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1969. Т. XI. Вып. 1. С. 9-12.
47. Investigation of phosphorus release from different compounds in electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the absence and presence of modifiers and its application to plant analysis / A. Mroczek [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2000. V. 55. P. 1527-1538.
48. Kirkbright G.F., Marshall M. Direct determination of phosphorus by atomic absorption flame spectrometry // *Anal. Chem.* 1973. V. 45, № 9. P. 1610-1613.
49. Determination of nonmetals using ICP-AES-techniques / R. Wennrich [et al.] // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1995. V. 352. P. 461-469.
50. A microsampling technique utilizing an electrothermal tungsten-boat vaporization device for atmospheric pressure helium microwave-induced plasma emission spectrometry / K. Chiba [et al.] // *Chemistry Letters*. 1984. V. 13. № 1. P. 75-78.
51. Evaluation of lines of phosphorus and potassium by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry for liquid fertilizer analysis / R.B. Ferreira [et al.] // *Atomic Spectroscopy*. 2011. V. 32. P. 56-61.
52. William B. H. Direct determination of phosphorus in aqueous matrices by atomic absorption // *Varian AA Resource Center. U.S.A.* 1982. 7 p.
53. Hoft D., Oxman J., Gurira R.C. Direct determination of phosphorus in fertilizers by atomic absorption spectroscopy // *J. Agr. And Food Chem.* 1979. V. 27, № 1. P. 145-147.
54. Hogen M.L. Detection of phosphorus on starch atomic absorption and the graphite furnace // *Cereal Chemistry*. 1983. V. 60, № 5. P. 403-405.
55. Coskun N., Akman S. Determination of phosphorus in different food samples by means of solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using Pd + Ca chemical modifier // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2005. V. 60. P. 415-419.
56. Investigation of phosphorus atomization using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry / M.B. Dessuy [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2007. V. 62. P. 429-434.
57. Langmyhr F.J., Dahl I.M. Atomic absorption spectrometric determination of phosphorus in biological materials // *Anal. Chim. Acta*. 1981. V. 131. P. 303-306.
58. Investigation of the feasibility to use Zeeman-effect background correction for the graphite furnace determination of phosphorus using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry as a diagnostic tool spectrometry / F.G. Lepri [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2010. V. 65. P. 24-32.
59. Ohta K., Sugiyama T., Mizuno T. Determination of phosphorus in biological material using electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry with a molybdenum tube atomizer // *Analyst*. 1990. V. 115, № 3. P. 279-282.
60. Resano M., Florez M.R., Garcia-ruiz E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2013. V. 88. P. 85-97.
61. Vigler M.S., Strecker A., Varnes A. Investigations of the determination of phosphorus in organic media by atomic

- absorption heated graphite atomizer // *Applied Spectroscopy*. 1978. V. 32, № 1. P. 60-62.
62. Whiteside P. J., Price W. J. Communication. Determination of phosphorus in steel by atomic-absorption spectrophotometry with electrothermal atomization // *Analyst*. V. 102. P. 618-620.
63. Kubota T., Ueda T., Okutan T. Determination of phosphorus by atomic absorption spectrometry using a zirconium treated graphite tube // *Bunseki Kagaku*. 1984. V. 33. P. 633-637.
64. Kubota T., Ueda T., Okutan T. Determination of phosphorus in natural water by atomic absorption spectrometry after coprecipitation enrichment with zirconium hydroxide // *Bunseki Kagaku*. 1986. V. 35. P. 75-79.
65. Lin S-W., Julshamn K. A comparative study of the determination of phosphorus by electrothermal atomic absorption spectrometry and solution spectrophotometry // *Anal. Chim. Acta*. 1984. V. 158. P. 199-206.
66. Fast determination of phosphorus in honey, milk and infant formulas by electrothermal atomic absorption spectrometry using a slurry sampling procedure / I. Lopez-Garcia [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2007. V. 62. P. 48-55.
67. Tittarelli P., Mascherpa A. Liquid chromatography with graphite furnace atomic absorption spectrometric detector for speciation of organophosphorus compounds // *Anal. Chem*. 1981. V. 53. P. 1466-1469.
68. Determination of P un Leachate. Application note HR-CS AAS – Graphite tube technique. *Analytik Jena*. 2007. 4 p.
69. Direct determination of phosphorus in gasoline by flameless atomic absorption spectrometry / D.J. Driscoll [et al.] // *Anal. Chem*. 1978. V. 50. P. 767-769.
70. Skogerboe R.K., Gravatt A.S., Morrison G.H. Flame spectrophotometric determination of phosphorus // *Anal. Chem*. 1967. V. 39, № 13. P. 1602-1605.
71. Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer and an air-acetylene flame / M.D. Huang [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom*. 2006. V. 21. P. 338-345.
72. High-resolution continuum source AAS / B. Welz [et al.] // *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. 2005. P. 125-127.
73. Haraguchi H., Fuwa K. Determination of phosphorus by molecular absorption flame spectrometry using the phosphorus monoxide band // *Anal. Chem*. 1976. V. 48. P. 784-786.
74. Bechlin M.A., Neto J.A.G., Nobrega J.A. Evaluation of lines of boron, phosphorus and sulfur by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry for plant analysis // *Microchem. Journal*. 2013. V. 109. P. 134-138.
75. Molecular absorption spectrometry of PO in flame / K. Fuwa [et al.] // *Bunseki Kagaku*. 1972. V. 21, № 7. P. 945-946.
76. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.
77. Aldous K.M., Dagnall R.M., West T.S. The flame-spectroscopic determination of sulphur and phosphorus in organic and aqueous matrices by using a simple filter photometer // *Analyst*. 1970. V. 95. P. 417-424.
78. The influence of calcium and magnesium on the phosphorus monoxide molecular absorption signal in the determination of phosphorus using a continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame / M.D. Huang [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom*. 2006. V. 21. P. 346-349.
79. Veillon C., Park J.Y. Use of the salet phenomenon in the determination of sulfur and phosphorus in aqueous and organic samples // *Anal. Chim. Acta*. 1972. V. 60. P. 293-301.
80. Kerber J.D., Barnett W.B., Kohn H.L. The determination of phosphorus by atomic absorption and flame emission spectroscopy // *Atom. Absorpt. Newslett*. 1970. V. 9, № 2. P. 39-42.
81. Syty A. Determination of phosphorus in phosphate rock by cool flame emission spectrometry // *Atom. Absorpt. Newslett*. 1973. V. 12, № 1. P. 1-2.
82. Calokerinos A.C., Hadjiioannou T.P. The determination of inorganic phosphorus compounds by using molecular emission cavity analysis // *Anal. Chim. Acta*. 1984. V. 157. P. 171-176.
83. Molecular emission cavity analysis: Part VIII. The determination of organophosphorus compounds / R. Belcher [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 1976. V. 84. P. 1-13.
84. Elliot W.N., Mostyn R.A. Determination of the phosphoric acid content of the acid component of etch primer paint by flame emission spectrophotometry // *J. Oil and Colour Chem. Assoc*. 1970. V. 53, № 11. P. 989-993.
85. Elliot W.N., Heathcote C., Mostyn R.A. Determination of phosphorus in lubricating oils by cool-flame emission spectroscopy // *Talanta*. 1972. V. 19. P. 359-363.
86. The identification of molecular spectra / Ed. R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon // *Chapman and Hall, London*. 1963. 347 p.
87. Analytical flame spectroscopy / Ed. R. Mavrodineanu // *Macmillan and Co LTD, Netherlands*. 1970. 773 p.
88. Cedergren A., Frech W., Lundberg E. Estimation of oxygen pressure in graphite furnaces for atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem*. 1984. V. 56, № 8. P. 1382-1387.
89. Gunz D., Schnell E. Use of anion-exchange in combination with atomic absorption spectrophotometry for determination of phosphate and sulfate // *Mikrochim. Acta*. 1983. V. 3, № 1-2. P. 125.
90. Львов Б.В., Пелиева Л.А. Атомно-абсорбционное определение фосфора с атомизатором HGA при испарении пробы с вводимого в нагретую печь зонда // *Журнал аналитической химии*. 1978. Т. 33. С. 1572-1575.
91. The determination of phosphorus by atomic absorption using the graphite furnace / R.D. Ediger [et al.] // *At. Absorpt. Newslett*. 1978. V. 17. P. 28-32.
92. Scanning electron microscopy studies on surfaces from electrothermal atomic absorption spectrometry: III. The lanthanum modifier and the determination of phosphorus / B. Welz [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1986. V. 41. P. 1175-1201.
93. Welz B., Voelkopf U., Grobanski Z. Determination of phosphorus in steel with a stabilized-temperature graphite furnace and zeeman-corrected atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1982. V. 136. P. 201-214.
94. Атомная спектроскопия: Руководство по выбору подходящего метода анализа и прибора. *Perkin Elmer*. 2008. С. 15.
95. Caraballo E.A.H., Alvarado J.D., Arenas F. Study of the electrothermal atomization of phosphorus in transversely-heated graphite atomizers // *Spectrochim. Acta Part B*. 2000. V. 55. P. 1451-1464.
96. Analysis of Phosphorus in Waste Water and Food Using Electrothermal Atomic Absorption Spectrophotometry (ETA-AS). Application AD-0083. *SHIMADZU*. 2015. 2 p.
97. ET ISO 10540-2 (2012). Animal and vegetable fats and oils - Determination of phosphorus content, Part 2: Method using graphite furnace atomic absorption spectroscopy. English: Ethiopian Standards Agency, 2012. 13 p.
98. Hobbins W.B. Direct Determination of phosphorus in aqueous matrices by atomic absorption // *Varian Instrument*. 1982. Number AA-19. 7 p.
99. Benesovsky F. *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie*. 4th edn // *Verlag Chemie*. 1975. V. 9. P. 122-136.
100. Hennig G. R. Interstitial compounds of graphite / ed. Cotton F. A. // *Progress in Inorganic Chemistry*. 1959. V. 1. P. 125-205.
101. Resano M., Florez M.R., Garcia-Ruiz E. Progress in the determination of metalloids and non-metals by means of high-

resolution continuum source atomic or molecular absorption spectrometry. A critical review // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. № 9-10. P. 2239-2259.

102. Analytical methods for graphite tube atomizers. User's guide. Australia: Agilent technology. 2006-2010. 226 p.

103. Reis A.P., Valente L.M.P. A simple and fast method for determination of phosphorus in fish diets and faeces used in animal nutritional studies // *Food Anal. Methods.* 2012. V. 5. P. 82-88.

104. Hobbins W.B. Direct determination of phosphorus in organic matrices by atomic absorption // *Varian Instrument.* 1982. Number AA-20. 6 p.

105. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. R. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. Part 2. Determination of arsenic, cadmium, copper, manganese, lead, antimony, selenium and thallium in water // *J. Anal. At. Spectrom.* 1988. V. 3. № 5. P. 695-701.

106. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 86th Edition. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005. P. 4-87.

107. Corrosion of transversely heated graphite tubes by iron and lanthanum matrices / H.M. Ortner [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B.* 2002. V. 57. P. 243-260.

108. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J.R. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry: Part 5. Performance for the determination of 21 elements // *J. Anal. At. Spectrom.* 1992. V. 7. P. 1257-1271.

109. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action (a tutorial review) / H.M. Ortner [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. V. 57. P. 1835-1853.

110. Schlemmer G., Welz B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V. 41. P. 1157-1165.

REFERENCES

1. L'vov B.V., Khartsyzov A.D. The atomic absorption determination of phosphorus using a graphite cell. *J. Appl. Spectrosc.*, 1969, vol. 11, no. 1, pp. 712-714. doi: 10.1007/BF00612523.

2. L'vov B.V., Khartsyzov A.D. Determination of sulfur, phosphorus, iodine, and mercury by atomic absorption in the vacuum UV. *J. Appl. Spectrosc.*, 1969, vol. 11, no. 3, pp. 1010-1012. doi: 10.1007/BF00607833.

3. Havezov I., Russeva E., Jordanov N. Flameless atomic-absorption determination of phosphorus using ZrC coated graphite atomizer tubes. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1979, vol. 296, pp. 125-127. doi: 10.1007/BF00495174.

4. Persson J-A, Frech W. Investigation of reaction involved in electrothermal atomic absorption procedures. Part 8. A theoretical and experimental study of factors influencing the determination of phosphorus. *Anal. Chim. Acta*, 1980, vol. 119, pp. 75-79. doi: 10.1016/S0003-2670(00)00032-5.

5. Saeed K., Thomassen Y. Spectral interferences from phosphate matrices in the determination of arsenic, antimony, selenium and tellurium by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1981, vol. 130, pp. 281-287. doi: 10.1016/S0003-2670(01)93005-3.

6. Russeva E., Havezov I., Spivakov B.Ya., Shkinev V.M. Electrothermal atomic-absorption determination of traces of arsenic and phosphorus in copper-nickel alloys. *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie*, 1983, vol. 315, no. 6, pp. 499-501. doi: 10.1007/BF00493795.

7. Kunc S. Direct determination of phosphorus by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Chim. Acta turc*, 1986, vol. 14, no. 1, pp. 1-11.

8. Curtius A.J., Schlemmer G., Welz B. Determination of phosphorus by graphite furnace atomic absorption spectrometry Part 1. Determination in the absence of a modifier. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1986, vol. 1, pp. 421-427. doi: 10.1039/JA9860100421.

9. Curtius A.J., Schlemmer G., Welz B. Determination of phosphorus by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Part 2. Comparison of different modifiers. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1987, vol. 2, pp. 115-124. doi: 10.1039/JA9870200115.

10. Curtius, A.J., Schlemmer, G., Welz B. Determination of phosphorus by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Part 3. Analysis of biological reference materials. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, vol. 2, pp. 311-315. doi: 10.1039/JA9870200311.

11. Kubota T., Uchida K., Ueda T., Okutani T. Determination of phosphorus by electrothermal atomic absorption spectrometry with a phosphorus hollow-cathode lamp as light source. *Anal. Chim. Acta*, 1988, vol. 208, pp. 351-355.

12. Havezov I., Russeva E. Graphite-furnace atomization of phosphorus. *Anal. Chim. Acta*, 1989, vol. 219, pp. 127-134. doi: 10.1016/S0003-2670(00)80340-2.

13. Kubota T., Okutani T. Determination of total dissolved phosphorus in natural waters by graphite furnace AAS after preconcentration with molybdate form anion-exchange resin. *Bunseki Kagaku*, 1990, vol. 39, no. 9, pp. 507-512.

14. Hendrikse P.W., Dieffenbacher A. Determination of phosphorus in oils and fats by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry: results of a collaborative study and the standardized method. *Pure & Appl. Chem*, 1991, vol. 63, no. 8, pp. 1191-1196.

15. Hendrikse P.W., Slikkerveer F.J., Folkersma A., Dieffenbacher A. Determination of phosphorus in oils and fats by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Chem. Int.* 1992, vol. 14, no. 1, pp. 27.

16. Kubota T., Okutani T., Inamoto T., Takimoto K. A mechanism for sensitivity improvement for phosphorus with a zirconium modifier in graphite furnace AAS. *Bunseki Kagaku*, 1992, vol. 41, no. 1, pp. 57-62. doi: http://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.41.57.

17. Alvarado J., Cristiano A.R., Curtius A.J. Fluoride as a chemical modifier for the determination of phosphorus by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, vol. 10, pp. 483-486. doi: 10.1039/JA9951000483.

18. Hernández E., Alvarado J., Arenas F., Vélez M. Thermal stabilization of phosphorus during electrothermal atomic absorption spectrometry using sodium fluoride as chemical modifier. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, vol. 12, pp. 1391-1396. doi: 10.1039/A704689H.

19. Resano M., Belarra M.A., Castillo J.R., Vanhatcke F. Direct determination of phosphorus in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, vol. 15, pp. 1383-1388. doi: 10.1039/B005614F.

20. Zakharov Yu.A., Motyguilin E.K., Girmutdinov A. Kh. Direct determination of phosphorus in vegetable oils by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Chem.*, 2000, vol. 55, no. 7, pp. 649-652. doi: 10.1007/BF02827999.

21. Dessuy M.B., Vale M.G.R., Lepri F.G., Borges D.L.G., Welz B., Silva M.M., Heitmann U. Investigation of artifacts caused by deuterium background correction in the determination of phosphorus by electrothermal atomization using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry.

- Spectrochim. Acta. Part B, 2008, vol. 63, pp. 337-348. doi: 10.1016/j.sab.2007.11.038.
22. Lyra F.H., Carneiro M.T.W.D., Brandao G.P., Pessoa H.M., Castro E.V.R. Direct determination of phosphorus in biodiesel samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a solid sampling accessory. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, vol. 24, pp. 1262-1266. doi: 10.1039/b907071k.
23. Resano M., Briceno J., Belarra M.A. Direct determination of phosphorus in biological samples using a solid sampling-high resolution-continuum source electrothermal spectrometer: comparison of atomic and molecular absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, vol. 24, pp. 1343-1354. doi: 10.1039/B907937H
24. Routh M.W. Direct determination of phosphorus by atomic absorption. Agilent Technologies, 2010, 4 p.
25. Campos R.C., Correia C.L.T., Vieira F., Saint'Pierre T.D., Oliveira A.C., Goncalves R. Direct determination of P in biodiesel by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2011, vol. 66, pp. 352-355. doi: 10.1016/j.sab.2011.05.003.
26. Kumar S.J., Meeravali N.N., Manjusha R. A sensitive method for determination of phosphorus by continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry after a novel ionic liquid assisted cloud point extraction. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, vol. 28, pp. 585-592. doi: 10.1039/c3ja30266k.
27. Lepri F.G., Dessuy M.B., Vale M.G.R., Borges D.L.G., Welz B., Heitmann U. Investigation of chemical modifier for phosphorus in a graphite furnace using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2006, vol. 61, pp. 934-944. doi: 10.1016/j.sab.2006.08.001.
28. Heitmann U., Becker-Ross H., Florek S., Huang M.D., Okrusch 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.
29. Knowles D.J., Marriott P., Slater S.J. MECA spectroscopy: an appraisal of its application to the measurement of some naturally occurring phosphorus compounds. *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, 1978, vol. 15, no. 2, pp. 62-64.
30. Burguera J.L., Burguera M. Determination of some phosphorus-containing compounds by flow injection with a molecular emission cavity detector. *Anal. Chim. Acta*, 1985, vol. 170, pp. 331-336. doi: 10.1016/s0003-2670(00)81758-4
31. El-Hag I.H., Townshend A. Automation of molecular emission cavity analysis. Determination of phosphorus. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, vol. 1, pp. 383-386. doi: 10.1039/JA9860100383.
32. Bedrosian A.J., Skogerboe R.K., Morrison G.H. Direct emission spectrographic method for trace elements in biological materials. *Anal. Chem.*, 1968, vol. 40, pp. 854-860. doi: 10.1021/ac60262a021.
33. Vinogradov A.P. *Analiticheskaia khimiia fosfora* [Analytical chemistry of phosphorus]. Moscow, Nauka Izd., 1974. 220 p. (in Russian).
34. Kelbl E.F. [Spectrometric methods of determination of phosphorus and phosphorus compounds]. *Fosfor v okruzhaiushchei srede* [Phosphorus in the environment], 1977, pp. 374-384 (in Russian).
35. Lezin V.I. [Spectral determination of phosphorus]. *Zavodskaiia laboratoria* [Factory Laboratory], 1978, vol. 44, no. 11, pp. 1348-1349 (in Russian).
36. Okamoto Y., Kanda K., Kishiwada S., Fujiwara T. Determination of phosphorus and sulfur in environmental samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Applied spectroscopy*, 2004, vol. 58, no. 1, pp. 105-110. doi: 10.1366/000370204322729531.
37. Masson P. Direct phosphorus determination on solid plant samples by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, vol. 26, pp. 1290-1293. doi: 10.1039/C0JA00156B.
38. Heltai Gy., Broekaert J.A.C., Burba P., Leis F. Study of a toroidal argon MIP and a cylindrical helium MIP for atomic emission spectrometry-II: Combination with graphite furnace vaporization and use for analysis of biological samples. *Spectrochim. Acta. Part B*, 1990, vol. 45, pp. 857-866. doi: 10.1016/0584-8547(90)80142-6.
39. Marshall J., Franks J. Multi-element analysis and reduction of spectral interferences using electrothermal vaporization inductively coupled plasma-mass spectrometry. *At. Spectrom.*, 1990, vol. 11, pp. 177-186.
40. Huges D.M., Gregoire D.C., Naka H., Chakrabarti C.L. The vaporization of phosphorus compounds and the use of chemical modifiers for the determination of phosphorus by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 1997, vol. 52, pp. 517-529. doi: 10.1016/S0584-8547(96)01595-9.
41. Dittrich K., Fuchs H. Analytical applications of furnace atomic non-thermal excitation spectrometry (FANES) and molecular non-thermal excitation spectrometry (MONES). Part 4. Determination of trace amounts of phosphorus by FANES. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, vol. 4, pp. 705-708. doi: 10.1039/JA9890400705.
42. Dittrich K., Fuchs H. Analytical applications of furnace atomic non-thermal excitation spectrometry (FANES) and molecular non-thermal excitation spectrometry (MONES). Part 5. Study of the MONES of PO and HPO for the determination of trace amounts of phosphorus. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, vol. 5, no. 1, pp. 39-43. doi: 10.1039/JA9900500039.
43. Radtsig A.A. *Parametry atomov i atomnykh ionov* [The parameters of atoms and atomic ions]. Moscow, Energoatomizdat, 1986. 344 p. (in Russian).
44. A. Walsh. Atomic absorption spectroscopy (a review with 21 references) // *Proceedings of the 10th Colloq. Spectrosc. Internat* (Univ. Maryland, 1962). Spartan Books, Washington, 1963, pp. 127-142.
45. Sansonetti J.E., Martin W.C. Handbook of basic atomic spectroscopic data. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2005, vol. 34, no. 4, pp. 1909-1915. doi: 10.1063/1.1800011.
46. L'vov B. V., Khartsyzov A. D. [The atomic absorption determination of phosphorus using a graphite cell]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 1969, vol. 11, no. 1, pp. 9-12. (in Russian).
47. Mroczek A., Wennrich R., Werner G., Schron W. Investigation of phosphorus release from different compounds in electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the absence and presence of modifiers and its application to plant analysis. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2000, vol. 55, pp. 1527-1538. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00256-1.
48. Kirkbright G.F., M. Marshall. Direct determination of phosphorus by atomic absorption flame spectrometry. *Anal. Chem.*, 1973, vol. 45, no. 9, pp. 1610-1613. doi: 10.1021/ac60331a014.
49. Wennrich R., Mroczek A., Dittrich K., Werner G. Determination of nonmetals using ICP-AES-techniques. *Freisenius J. Anal. Chem.*, 1995, vol. 352, pp. 461-469. doi: 10.1007/BF00323367.
50. Chiba K., Kurosawa M., Tanabe K., Haraguchi H. A micro-sampling technique utilizing an electrothermal tungsten-boat vaporization device for atmospheric pressure helium micro-

- wave-induced plasma emission spectrometry. *Chemistry Letters*, 1984, vol. 13, no. 1, pp. 75-78. doi: 10.1246/cl.1984.75.
51. Ferreira R.B., Oliveira S.R., Franzini V.P., Virgilio A., Raposo Jr J.L., Gomes Neto J.A. Evaluation of lines of phosphorus and potassium by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry for liquid fertilizer analysis. *Atomic Spectroscopy*, 2011, vol. 32, pp. 56-61.
52. William B. H. Direct determination of phosphorus in aqueous matrices by atomic absorption. *Varian AA Resource Center*, U.S.A., 1982, 7 p.
53. Hoft D., Oxman J., Gurira R. C. Direct determination of phosphorus in fertilizers by atomic absorption spectroscopy. *J. Agr. And Food Chem*, 1979, vol. 27, no. 1, pp. 145-147. doi: 10.1021/jf60221a047.
54. Hogen M.L. Detection of phosphorus on starch atomic absorption and the graphite furnace. *Cereal Chemistry*, 1983, vol. 60, no. 5, pp. 403-405.
55. Coskun N., Akman S. Determination of phosphorus in different food samples by means of solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using Pd+Ca chemical modifier. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2005, vol. 60, pp. 415-419. doi: 10.1016/j.sab.2005.01.003.
56. Dessuy M.B., Vale M.G.R., Lepri F.G., Welz B., Heitmann U. Investigation of phosphorus atomization using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2007, vol. 62, pp. 429-434. doi: 10.1016/j.sab.2007.04.008.
57. Langmyhr F.J., Dahl I.M. Atomic absorption spectrometric determination of phosphorus in biological materials. *Anal. Chim. Acta*, 1981, vol. 131, pp. 303-306. doi: 10.1016/S0003-2670(01)93565-2.
58. Lepri F.G., Welz B., Dessuy M.B., Vale M.G.R., Bohrer D., Loos-Vollebregt M.T.C., Huang M.D., Becker-Ross H. Investigation of the feasibility to use Zeeman-effect background correction for the graphite furnace determination of phosphorus using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry as a diagnostic tool spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2010, vol. 65, pp. 24-32. doi: 10.1016/j.sab.2009.10.009.
59. Ohta K., Sugiyama T., Mizuno T. Determination of phosphorus in biological material using electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry with a molybdenum tube atomizer. *Analyst*, 1990, vol. 115, no. 3, pp. 279-282. doi: 10.1039/AN9901500279.
60. Resano M., Florez M.R., Garcia-Ruiz E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2013, vol. 88, pp. 85-97. doi: 10.1016/j.sab.2013.06.004.
61. Vigler M.S., Strecker A., Varnes A. Investigations of the determination of phosphorus in organic media by atomic absorption heated graphite atomizer. *Applied Spectroscopy*, 1978, vol. 32, no. 1. P. 60-62. doi: 10.1366/000370278774331855.
62. Whiteside P.J., Price W.J. Communication. Determination of phosphorus in steel by atomic-absorption spectrophotometry with electrothermal atomization. *Analyst*, vol. 102. pp. 618-620. doi: 10.1039/AN9770200618.
63. Kubota T., Ueda T., Okutan T. Determination of phosphorus by atomic absorption spectrometry using a zirconium treated graphite tube. *Bunseki Kagaku*, 1984, vol. 33, pp. 633-637. doi: http://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.33.12_633.
64. Kubota T., Ueda T., Okutan T. Determination of phosphorus in natural water by atomic absorption spectrometry after coprecipitation enrichment with zirconium hydroxide. *Bunseki Kagaku*, 1986, vol. 35, pp. 75-79. doi: <http://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.35.75>
65. Lin S-W., Julshamn K. A comparative study of the determination of phosphorus by electrothermal atomic absorption spectrometry and solution spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, 1984, vol. 158, pp. 199-206. doi:10.1016/S0003-2670(00)84827-8.
66. Lopez-Garcia I., Vinaz P., Romero-Romero R., Hernandez-Cordoba M. Fast determination of phosphorus in honey, milk and infant formulas by electrothermal atomic absorption spectrometry using a slurry sampling procedure. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2007, vol. 62, pp. 48-55. doi: 10.1016/j.sab.2006.11.008.
67. Tittarelli P., Mascherpa A. Liquid chromatography with graphite furnace atomic absorption spectrometric detector for speciation of organophosphorus compounds. *Anal. Chem*, 1981, vol. 53, pp. 1466-1469. doi: 10.1021/ac00232a038.
68. Determination of P un Leachate. Application note HR-CS AAS – Graphite tube technique. *Analytik Jena*, 2007, pp. 4.
69. Driscoll D.J., Clay D.A., Rogers C.H., Jungers R.H., Butler F.E. Direct determination of phosphorus in gasoline by flameless atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem*, 1978, vol. 50, pp. 767-769. doi: 10.1021/ac50027a025.
70. Skogerboe R.K., Gravatt A.S., Morrison G.H. Flame spectrophotometric determination of phosphorus. *Anal. Chem.*, 1967, vol. 39, no. 13, pp. 1602-1605. . doi: 10.1021/ac50156a033.
71. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer and an air-acetylene flame. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, vol. 21, pp. 338-345. doi: 10.1039/B512986a.
72. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Hietmann U. High-resolution continuum source AAS. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. 125-127.
73. Haraguchi H., Fuwa K. Determination of phosphorus by molecular absorption flame spectrometry using the phosphorus monoxide band. *Anal. Chem*, 1976, vol. 48, pp. 784-786. doi: 10.1039/B512986A.
74. Bechlin M.A., Neto J.A.G., Nobrega J.A. Evaluation of lines of boron, phosphorus and sulfur by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry for plant analysis. *Microchem. Journal*, 2013, vol. 109, pp. 134-138. doi: 10.1016/j.microc.2012.03.013.
75. Fuwa K., Haraguchi H., Okamoto K., Nagata T. Molecular absorption spectrometry of PO in flame. *Bunseki Kagaku*, 1972, vol. 21, no. 7, pp. 945-946. doi: <http://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.21.945>.
76. Corbridge D. [Phosphorus]. *Osnovy khimii, biokhimii, tekhnologii [An outline of its chemistry, biochemistry and technology]*. Moscow, Mir, 1982. 680 p. (in Russian).
77. Aldous K.M., Dagnall R.M., West T.S. The flame-spectroscopic determination of sulphur and phosphorus in organic and aqueous matrices by using a simple filter photometer. *Analyst*, 1970, vol. 95, pp. 417-424. doi: 10.1039/AN9709500417.
78. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. The influence of calcium and magnesium on the phosphorus monoxide molecular absorption signal in the determination of phosphorus using a continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, vol. 21, pp. 346-349. doi: 10.1039/B512993A.
79. Veillon C., Park J.Y. Use of the salet phenomenon in the determination of sulfur and phosphorus in aqueous and organic samples. *Anal. Chim. Acta*, 1972, vol. 6, pp. 293-301. doi: 10.1016/S0003-2670(01)95005-6.
80. Kerber J.D., Barnett W.B., Kohn H. L. The determination of phosphorus by atomic absorption and flame emission spectroscopy. *Atom. Absorpt. Newslett*, 1970, vol. 9, no. 2, pp. 39-42.

81. Syty A. Determination of phosphorus in phosphate rock by cool flame emission spectrometry. *Atom. Absorpt. Newslett*, 1973, vol. 12, no. 1, pp. 1-2.
82. Calokerinos A.C., Hadjiioannou T.P. The determination of inorganic phosphorus compounds by using molecular emission cavity analysis. *Anal. Chim. Acta*, 1984, vol. 157, pp. 171-176. doi: 10.1016/S0003-2670(00)83618-1.
83. Belcher R., Bogdanski S. L., Osibanjo O., Townshend A. Molecular emission cavity analysis: Part VIII. The determination of organophosphorus compounds. *Anal. Chim. Acta*, 1976, vol. 84, pp. 1-13. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82832-4.
84. Elliot W.N., Mostyn R.A. Determination of the phosphoric acid content of the acid component of etch primer paint by flame emission spectrophotometry. *J. Oil and Colour Chem. Assoc*, 1970, vol. 53, no. 11, pp. 989-993.
85. Elliot W.N., Heathcote C., Mostyn R.A. Determination of phosphorus in lubricating oils by cool-flame emission spectroscopy. *Talanta*, 1972, vol. 19, pp. 359-363. doi:10.1016/0039-9140(72)80087-0.
86. The identification of molecular spectra Chapman and Hall, London. ed. R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon, 1963. 347 p.
87. Analytical flame spectroscopy. Ed. R. Mavrodineanu. Macmillan and Co LTD, Netherlands. 1970. 773 p.
88. Cedergren A., Frech W., Lundberg E. Estimation of oxygen pressure in graphite furnaces for atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem*, 1984, vol. 56, no. 8, pp. 1382-1387. doi: 10.1021/ac00272a040.
89. Gunz D., Schnell E. Use of anion-exchange in combination with atomic absorption spectrophotometry for determination of phosphate and sulfate. *Mikrochim. Acta*. 1983, vol. 3, № 1-2, pp. 125.
90. L'vov B.V., Pelieva L.A. [Atomic absorption determination of phosphorus atomizer HGA during evaporation of the sample introduced into a heated oven probe]. *Zhurnal analiticheskoi khimii [Journal of Analytical Chemistry]*, 1978, vol. 33, pp. 1572-1575 (in Russian).
91. Ediger R.D., Knott A.R., Peterson G.E., Beaty R.D. The determination of phosphorus by atomic absorption using the graphite furnace. *At. Absorpt. Newslett*, 1978, vol. 17, pp. 28-32.
92. Welz B., Curtius A.J., Schlemmer G., Ortner H.M., Birzner W. Scanning electron microscopy studies on surfaces from electrothermal atomic absorption spectrometry: III. The lanthanum modifier and the determination of phosphorus. *Spectrochim. Acta. Part B*, 1986, vol. 41, pp. 1175-1201. doi: 10.1366/000370278774331855.
93. Welz B., Voelkopf U., Grobrenski Z. Determination of phosphorus in steel with a stabilized-temperature graphite furnace and zeeman-corrected atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1982, vol. 136, pp. 201-214. doi: 10.1016/S0003-2670(01)95379-6.
94. [Atomic spectroscopy: Guide to Choosing of appropriate analysis method and device]. Perkin Elmer, 2008, 15 p.
95. Caraballo E.A.H., Alvarado J.D., Arenas F. Study of the electrothermal atomization of phosphorus in transversely-heated graphite atomizers. *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, vol. 55, pp. 1451-1464. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00251-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00251-2).
96. Analysis of Phosphorus in Waste Water and Food Using Electrothermal Atomic Absorption Spectrophotometry (ETAAS). Application AD-0083. SHIMADZU, 2015. 2 p.
97. ET ISO 10540-2 (2012). Animal and vegetable fats and oils - Determination of phosphorus content, Part 2: Method using graphite furnace atomic absorption spectroscopy. English, Ethiopian Standards Agency, 2012. 13 p.
98. ET ISO 10540-2 (2012). Animal and vegetable fats and oils - Determination of phosphorus content, Part 2: Method using graphite furnace atomic absorption spectroscopy. English, Ethiopian Standards Agency, 2012. 13 p.
99. Benesovsky F. Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie. 4th edn. Verlag Chemie, 1975, vol. 9, pp. 122-136.
100. Hennig G. R. Interstitial compounds of graphite. *Progress in Inorganic Chemistry*. ed. Cotton F. A., 1959, vol. 1, pp. 125-205. doi: 10.1002/9780470166024.ch2.
101. Resano M., Florez M.R., Garcia-Ruiz E. Progress in the determination of metalloids and non-metals by means of high-resolution continuum source atomic or molecular absorption spectrometry. A critical review. *Anal. Bioanal. Chem*, 2014, vol. 406, no. 9-10, pp. 2239-2259. doi: 10.1007/s00216-013-7522-9.
102. Analytical methods for graphite tube atomizers. User's guide. Australia, Agilent technology, 2006-2010. 226 p.
103. Reis A.P., Valente L.M.P., Reis A.P., Valente L.M.P. A simple and fast method for determination of phosphorus in fish diets and faeces used in animal nutritional studies. *Food Anal. Methods*, 2012, vol. 5, pp. 82-88. doi:10.1007/s12161-011-9209-1.
104. Hobbins W. B. Direct determination of phosphorus in organic matrices by atomic absorption. *Varian Instrument*, 1982, Number AA-20. 6 p.
105. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J.R. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. Part 2. Determination of arsenic, cadmium, copper, manganese, lead, antimony, selenium and thallium in water. *J. Anal. At. Spectrom*, 1988, vol. 3, no. 5, pp. 695-701. doi: 10.1039/JA9880300695.
106. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 86th Edition. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005. pp. 4-87.
107. Ortner H.M., Rohr U., Schlemmer G., Weinbruch S., Welz B. Corrosion of transversely heated graphite tubes by iron and lanthanum matrices. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, vol. 57, pp. 243-260. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00367-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00367-6).
108. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J.R. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry: Part 5. Performance for the determination of 21 elements. *J. Anal. At. Spectrom*, 1992, vol. 7, pp. 1257-1271. doi: 10.1039/JA9920701257.
109. Ortner H.M., Buiska E., Rohr U., Schlemmer G., Weinbruch S., Welz B. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action (a tutorial review). *Spectrochim. Acta. Part B*, 2002, vol. 57, pp. 1835-1853. doi: 10.1016/S0584-8547(02)00140-4.
110. Schlemmer G., Welz B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 1986, vol. 41, pp. 1157-1165. doi: 10.1016/0584-8547(86)80175-6.