

на ПММА, как из водного раствора, так и содержащего ДМСО, видно из соотношений  $I_1/I_0$  и  $I_3/I_2$ , величины которых тоже сопоставимы, но в последнем случае они ниже за счет того, что при сорбции комплекса из раствора  $H_2O$ —ДМСО (50 % об.) уже устранены внутримолекулярные потери энергии ( $I_3$ ). Отношение последней величины к исходной — интенсивности люминесценции водного раствора комплекса ( $I_3/I_0$ ) — определяет эффективность одновременного исключения внутри- и межмолекулярных потерь энергии. Этот показатель выше (24.8—100 раз), когда ион Tb менее экранирован от тушащего действия молекул воды (табл. 4, № 1–3, 5, 6) и невысок (3.8 раза) при наличии объемного заместителя в положении 3 (№ 4).

Таким образом, разработанными способами может быть повышена не только чувствительность, но и селективность определения Ln, что особенно важно в случае их взаимного тушащего действия.

**РЕЗЮМЕ.** Описані розроблені способи підвищення чутливості та селективності люмінесцентного визначення лантанідів Sm, Eu, Nd та Yb в комплексах з перфтор- $\beta$ -дикетонами, сополімерами та полімерами, які містять  $\beta$ -дикетон, шляхом часткового виключення втрат енергії збудження. Одночасне виключення внутрішньо- та міжмолекулярних втрат енергії показано на комплексах Tb з похідними піразола.

**SUMMARY.** The elaborating ways for increasing of the sensitivity and selectivity of luminescence determination

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського  
НАН України, Одеса

of the Sm, Eu, Nd and Yb in complexes with perfluoro- $\beta$ -diketones, copolymers and polymers containing  $\beta$ -diketone by partial exception of excitation energy losses was described. The exception of intra- and intermolecular energy losses simultaneously was showed on the complexes Tb with pyrazole derivatives.

1. Ермолаев В.Л. // Журн. прикл. спектроскопии. -1995. -**62**, № 1. -С. 22—27.
2. Hall C.D., Sharpe N.W. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. -1990. -**52**, № 1. -P. 363—365.
3. Полуэтов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
4. Morin M., Bador R. // Anal. Chim. Acta. -1989. -**219**, № 1. -P. 67—77.
5. Целик Е.И., Полуэтов Н.С. // Журн. аналит. химии. -1984. -**39**, № 12. -С. 2200—2202.
6. Шеррингтон Д. // Успехи химии. -1991. -**60**, № 7. -С. 1494—1512.
7. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Лозинский М.О. и др. // Журн. аналит. химии. -1997. -**52**, № 9. -С. 939—943.
8. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Назаренко Н.А. и др. // Там же. -2000. -**55**, № 7. -С. 754—759.
9. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Назаренко Н.А. и др. // Там же. -2004. -**59**, № 3. -С. 280—284.
10. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Герасименко Г.И. и др. // Там же. -1993. -**48**, № 1. -С. 65—72.
11. Борина А.Ф. // Журн. неорган. химии. -1988. -**33**, № 7. -С. 1969—1701.
12. Девятов Ф.В., Сафина В.Ф., Сальников Ю.И. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. -1990. -**33**, № 8. -С. 59—61.

Поступила 13.05.2005

УДК 543.42

**А.А. Пупышев**

## **МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

Обоснован и предложен механизм действия неорганических химических модификаторов в графитовой печи, основанный на образовании индивидуальных химических соединений и разбавленных конденсированных растворов. Механизм учитывает термохимическое взаимодействие аналита, химического модификатора, матрицы пробы, материала поверхности атомизатора и компонентов газовой атмосферы на стадиях сушки пробы, пиролиза и атомизации элементов. Предложена модель термохимических процессов. Количественные расчеты проводятся методом равновесного термодинамического моделирования. Приведены примеры моделирования действия химических модификаторов в графитовой печи.

© А.А. Пупышев, 2005

Способ химической модификации, заключающийся в изменении химического состава системы аналит—матрица пробы—поверхность атомизатора или испарителя—атмосфера атомизатора, чрезвычайно широко применяется сейчас в методе атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТ ААС) элементов в графитовой печи [1] и находит использование для металлических атомизаторов [2]. Способ наиболее часто реализуется введением химически активных добавок совместно или раздельно с пробой перед ее термической обработкой на стадиях сушки и пиролиза, а также изменением химического состава поверхности атомизатора (испарителя) или заменой инертной атмосферы атомизатора на химически активную.

Химическая модификация в ЭТ ААС позволяет решать различные практические проблемы анализа [1], но наиболее часто применяется для повышения температуры стадии пиролиза (для термостабилизации на стадии пиролиза) легколетучих элементов (As, Bi, Cd, Ga, Hg, In, P, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl и Zn) в пробах различного матричного состава. Использование химической модификации сейчас является фактически обязательным условием реализации ЭТ ААС и широко применяется в атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и электрохимическим испарением проб.

Экспериментальные особенности действия неорганических химических модификаторов (ХМ), применяемых в ЭТ ААС наиболее часто, изучены очень подробно и установлено [1, 3], что:

- ХМ, аналит и матрица пробы проникают на некоторую глубину в пиролитическое покрытие графитовой печи, то есть имеют с ней тесный химический контакт;

- материал поверхности графитовых и металлических атомизаторов активно участвует в термохимических процессах, взаимодействуя с ХМ, аналитом и матрицей пробы;

- ХМ, аналит и компоненты матрицы могут образовывать межслойные соединения (intercalation compounds) с графитом атомизатора;

- ХМ при термохимическом преобразовании в атомизаторе образуют собственные тугоплавкие соединения;

- эффективность действия ХМ зависит от его количества: обязательно необходим значительный избыток ХМ по отношению к аналиту (от 1000:1 до 100000:1);

- лучшую сравнительную эффективность среди однопольных ХМ обеспечивают модификаторы с меньшей молекулярной массой;

- наиболее благоприятно применение смешанных ХМ (например, смеси нитратов палладия и магния, используемой часто в аналитической практике и считающейся сейчас фактически универсальным ХМ для множества реальных сочетаний аналит—матрица пробы);

- действие ХМ проявляется на всех стадиях температурно-временной программы атомизации (высушивание пробы, пиролиз, атомизация и очистка печи);

- при использовании ХМ изменяются температуры стадии пиролиза и атомизации элементов, форма и величина аналитических сигналов и др.

К настоящему времени выполнено огромное количество работ по практическому применению ХМ и изучению процессов их воздействия на аналит и матрицу пробы. В качестве предполагаемых основных механизмов действия неорганических ХМ по отношению к аналиту различными исследователями были предложены:

- адсорбция (поглощение вещества поверхностью твердых тел);

- окклюзия (поглощение одного вещества объемом жидкого или твердого другого вещества);

- создание активных мест на поверхности атомизатора;

- катализ (изменение скорости протекания химических реакций);

- образование термически стабильных карбидов, оксидов, межслойных, интерметаллических или других индивидуальных химических соединений;

- образование твердых растворов на условиях изоморфизма.

Для каждого из этих механизмов отмечено наличие существенных противоречий с указанными выше отдельными экспериментальными особенностями действия неорганических ХМ [1, 3—8]. Все предложенные механизмы имеют описательный качественный характер, не позволяющий проводить количественную оценку эффективности действия ХМ в конкретных системах аналит—матрица пробы, надежно сопоставлять ХМ между собой и прогнозировать действие ХМ для возникающих аналитических задач. Однако необходимо отметить, что для механизма образования твердых растворов между аналитом и ХМ при условии изоморфизма сделана попытка получить некоторые количе-

ственные теоретические оценки эффективности действия оксидных ХМ [4]. Но это направление не получило должного развития из-за крайней ограниченности справочной информации о свойствах изоморфных твердых растворов, а также многочисленных случаев противоречия с экспериментом, когда для пар анализ—ХМ изоморфизм не соблюдается, а эффективность действия ХМ является очень высокой [1].

Рассеяние экспериментальной информации по применению ХМ во множестве публикаций, ее противоречивость, отсутствие должной научной систематизации этой информации и критического сопоставления фактов, а также невозможность количественного теоретического описания наблюдаемых явлений при химической модификации (в первую очередь — по температурам стадий пиролиза и атомизации, эффективности действия ХМ, оптимальному химическому составу системы) и прогнозирования действия ХМ для новых типов проб вынуждают аналитиков подбор ХМ для конкретной аналитической системы анализ—матрица пробы вести только экспериментально, перебирая многие варианты, ориентируясь на собственные интуицию и опыт. При таком подходе практически невозможно эффективно обучать аналитиков овладению этим мощным аналитическим приемом. Поэтому востребованы дальнейшие попытки количественного теоретического представления механизма действия ХМ с учетом накопленной экспериментальной информации.

По нашему мнению, при описании, изучении и прогнозировании действия неорганических ХМ при ЭТ ААС необходимо исходить из следующих основополагающих принципов:

- механизм действия ХМ основан на обычных термохимических процессах, известных для рассматриваемых компонентов систем при их реальных количественных соотношениях, и не требует привлечения к рассмотрению каких-либо экзотических теорий;

- специфичность действия ХМ определяется соотношением термодинамических свойств ХМ и остальных компонентов систем анализ—матрица пробы—материал поверхности атомизатора (испарителя)—атмосфера атомизатора;

- необходим точный учет исходного качественного и количественного химического состава термодинамических систем, реализуемых в атомизаторах (испарителях);

- обязательным является рассмотрение всех потенциально возможных химических взаимо-

действий между компонентами этих систем в реальных температурных диапазонах (в том числе образование различных индивидуальных химических соединений и конденсированных, то есть жидких и твердых, растворов) и учет открытости систем (потери части компонентов пробы на отдельных стадиях атомизации);

- изменение температурной зависимости парциального давления паров анализа в присутствии матрицы или/и ХМ, по сравнению с температурной зависимостью для чистого анализа, может служить показателем образования конденсированного раствора или/и индивидуального химического соединения для анализа;

- найденные условия количественного описания термохимического поведения систем анализ—матрица пробы—материал поверхности атомизатора (испарителя)—атмосфера атомизатора должны быть едиными для любых составов систем (то есть для различных анализов и матриц проб, ХМ, материалов поверхности атомизатора и их атмосферы).

Для реализации этих принципов, по нашему мнению [9], наиболее подходит метод равновесного термодинамического моделирования (ТДМ), заключающийся в анализе термохимического поведения многокомпонентной гетерогенной высокотемпературной системы на основе расчета ее полного равновесного химического состава в экстремуме термодинамического потенциала системы (максимизация энтропии или минимизация энергии Гиббса) [10]. Расчет полного состава системы ведется именно с учетом возможности присутствия всех потенциально вероятных в равновесии индивидуальных веществ и образования конденсированных растворов.

Основные принципы метода ТДМ достаточно хорошо известны [10, 11]. Однако применение метода к реальному процессу обязательно требует создания адекватной модели, отвечающей принципам равновесного ТДМ, — выбор границ термодинамической системы и доказательство применимости к ней условий равновесия; определение исходного качественного и количественного состава компонентов системы; создание банка данных термодинамических характеристик, учитываемых в расчетах индивидуальных веществ; выбор задаваемых термодинамических параметров и др. Создание такой обоснованной равновесной модели для неравновесной системы электротермического атомизатора потребовало достаточно многих усилий.

В работе [12], целиком посвященной выбору методических условий ТДМ в графитовой печи для простых систем анализ—материал поверхности атомизатора—атмосфера атомизатора, нами впервые было предложено разбивать неравновесную систему графитовой печи на ряд квазиравновесных термодинамических подсистем, соответствующих последовательным стадиям термического преобразования пробы в атомизаторе. В первую очередь рассматривались стадия пиролиза, протекающая на поверхности графитовой печи, и стадия атомизации — в газовой фазе печи. Для подсистемы на поверхности печи было предложено рассмотрение "толстого" слоя пробы, состоящей из двух зон, контактирующих и не контактирующих с материалом поверхности атомизатора. Суперпозиция термохимических процессов в этих двух зонах должна определять наблюдаемые итоговые явления на стадии пиролиза и начальном периоде стадии атомизации анализа. Для каждой подсистемы и выделяемых зон в работе [12] были определены исходные количественные соотношения компонентов.

Для подсистемы газовой фазы печи при атомизации элементов было обосновано [12] применение в расчетах реальных количеств анализа и защитного газа (аргона), заполняющего графитовую печь (режим "газ-стоп"). При этом необходимо задавать реальный примесный состав аргона, определяющий количество кислорода (в виде  $O_2$  и  $H_2O$ ) в атомизаторе. Для задания количества углерода в этой подсистеме впервые было предложено просто руководствоваться табличным парциальным давлением углерода в зависимости от температуры. После введения корректировки на количество аргона, заполняющего графитовую печь при данной ее температуре, этот универсальный способ задания исходного химического состава подсистемы был успешно применен для изучения температурной зависимости эффективности атомизации 33 элементов в графитовой печи [13] в сопоставлении с экспериментом других авторов, а также для исследования ионизации элементов в графитовой печи [14].

При определении исходного состава термодинамической подсистемы на поверхности атомизатора мы, как и другие исследователи, столкнулись с неопределенностью количественного соотношения анализ : материал поверхности атомизатора : атмосфера [12]. Нами было показано, что для зоны контакта пробы с гра-

фитом атомизатора печи можно руководствоваться молярным соотношением анализ : углерод = (0.1—1.0). Установлено, что при молярном соотношении анализ : аргон = (10.0—1.0) при моделировании получаются температуры кипения оксидов анализов, весьма близкие к справочным данным для атмосферного давления. К подобному значению соотношения изучаемая система : аргон пришли и авторы метода ТДМ [10], рассматривающие обычно только реальные макроскопические системы металлургических процессов. В этом случае давление пара жидкости равно внешнему давлению вблизи ее поверхности и резко уменьшается с расстоянием. Рекомендуемое последнее расчетное соотношение описывает, таким образом, состояние термодинамической системы с объемом газовой фазы, в котором создается давление насыщенного пара веществ изучаемой системы.

Накопленный нами опыт ТДМ для множества простых систем анализ—материал поверхности атомизатора—атмосфера атомизатора в приложении к открытым и полузакрытым электротермическим атомизаторам был обобщен в работах [15, 16] при сопоставлении с многочисленными экспериментальными данными. Принцип суперпозиции термохимических процессов из двух зон "толстого" слоя пробы успешно оправдал себя при описании условий определения фтора с использованием графитовой печи (полузакрытый атомизатор) и графитового стержня (открытый атомизатор) по спектру поглощения молекулы  $AlF$  [17]. Использование двухзонной модели для графитовой печи также позволило определить индивидуальные формы элементов, получающиеся в конце стадии пиролиза, и рассчитать для 43 элементов [18] теоретические температуры этой стадии, соответствующие заданному уровню потерь определяемого элемента. При этом было найдено, что между экспериментальными и теоретическими значениями температур стадии пиролиза наблюдается с хорошим коэффициентом корреляции линейная связь, но теоретические температуры оказались существенно выше экспериментальных, что было в то время объяснено отсутствием учета кинетики протекания химических процессов на стадии пиролиза.

Однако все указанные выше работы практически относились к описанию термохимического поведения анализа в пробах без матрицы и ХМ, хотя и в этом случае было решено много вопросов. Необходимо было расширение дей-

ствия модели и на более сложные реальные системы, содержащие матрицу пробы и ХМ.

В работе [19] для изучения условий определения примесных элементов в NaCl ТДМ впервые было применено при описании термодимических процессов на стадии сушки пробы. Это позволило количественно проследить трансформацию матрицы и аналитов (Al, Ba, Co, Cu и Pb) в присутствии  $\text{HNO}_3$ , используемой в качестве ХМ. При рассмотрении стадии пиролиза с учетом реальных соотношений трансформированных форм аналитов и матрицы пробы с помощью ТДМ было изучено их термодимическое взаимодействие с образованием возможных индивидуальных соединений и конденсированных растворов, что осложняет дальнейший ход анализа. Образование конденсированных растворов аналит—матрица пробы является естественным химическим поведением многоэлементной системы. При таком подходе моделирования учитывается, что сама матрица пробы и ХМ могут являться "растворителем" для примесных элементов.

При исследовании действия неорганических ХМ в работе [8] впервые была обоснована и рассмотрена возможность образования между аналитом и ХМ не только индивидуальных химических соединений, но и ограниченных разбавленных конденсированных растворов, содержащих и сохраняющих аналит до высоких температур стадии пиролиза. Раствор считается разбавленным, когда один компонент (избыток ХМ) находится в системе в существенно преобладающем количестве по сравнению с другим компонентом (аналитом). Для образования ограниченных разбавленных растворов не требуется выполнение жестких условий изоморфизма, растворение примесей в чистых веществах термодинамически выгодно и в природе и технике наблюдается повсеместно [8, 20]. Теория ограниченных разбавленных конденсированных растворов в термодинамике разработана достаточно подробно, а программы расчета многокомпонентного гетерогенного высокотемпературного равновесия (например, [10, 21]) позволяют учитывать образование таких растворов.

Расчеты [8] для определяемого элемента Se в присутствии палладиевого и магниевого ХМ (азотнокислые соли) показали возможность образования индивидуальных соединений ХМ с Se и разбавленных конденсированных (верхний индекс "с") растворов оксидного (на основе  $\text{PdO}^c$  и  $\text{MgO}^c$ ) и металлического (на основе

$\text{Pd}^c$ ) типа, что повышает термостабилизацию Se в графитовой печи. Расчетная температура стадии пиролиза Se повышается с ростом молярного соотношения ХМ : аналит. Индивидуальный палладиевый ХМ, согласно расчетам, является более эффективным, чем магниевый, особенно в случае предварительного восстановления палладия и селена до элементарного состояния. Преимущество смешанного палладий-магниевого ХМ перед индивидуальными заключается в термостабилизации селена в двух зонах слоя пробы с одновременным образованием разбавленных конденсированных растворов оксидного и металлического типа.

Расчеты по термостабилизации селена никелевым ХМ (нитрат никеля) показали [22] возможность образования  $\text{NiSeO}_3^c$ , различных селенидов никеля ( $\text{NiSe}_{1,05}^c$ ,  $\text{NiSe}_{1,143}^c$ ,  $\text{NiSe}_{1,25}^c$ ,  $\text{NiSe}_{1,43}^c$  и  $\text{NiSe}_2^c$ ), а также разбавленных конденсированных растворов на основе оксида и металлического никеля, что объясняет повышение термостабилизации селена на стадии пиролиза в двух зонах слоя пробы. Так же, как и в случае палладий-магниевого ХМ, можно рассчитать отдельный вклад в термостабилизацию аналита образования индивидуальных химических соединений и разбавленных конденсированных растворов.

Подобные расчеты были выполнены для аналита Te в присутствии магниевого, палладиевого и смешанного (Pd + Mg) ХМ, а также различных платиноидов, используемых в качестве ХМ [23]. Эти расчеты, в частности, подтвердили более эффективное действие ХМ с меньшей молекулярной массой, так как при использовании одинаковой дозировки (по массе) различных ХМ в графитовую печь для ХМ с меньшей молекулярной массой получается большее молярное соотношение ХМ : аналит, что обеспечивает лучшую термостабилизацию аналита разбавленным конденсированным раствором на основе ХМ в металлической форме.

Таким образом, предложенная модель позволила описывать основные наблюдаемые экспериментально закономерности поведения аналитов в присутствии распространенных неорганических ХМ оксидного и металлического типа (ХМ при термодеструкции в графитовой печи образуют, соответственно, оксиды и металлы). Однако получаемые расчетные температуры стадии пиролиза и атомизации элементов в присутствии ХМ оказывались, как и в случае теоретического определения температур стадий

пиролиза аналитов в безматричных растворах [18], на сотни градусов выше, чем обычно наблюдаемые экспериментально температуры.

Изучение нескольких сотен публикаций по экспериментальному определению температур стадий пиролиза и атомизации As, Se, Te и Pb (в чистых и матричных пробах, в присутствии и отсутствии ХМ) показало, что даже для идентичных (по литературным данным) экспериментов расхождение температур стадий достигает от 200 до 500 °С и более [24]. Отсюда следует, что точное количественное совпадение модельных расчетов с определенным экспериментом может быть только случайным. Однако, по нашему мнению, правильно рассчитанные кривые пиролиза и атомизации элементов должны соответствовать экспериментально наблюдаемому среднему диапазону температур этих стадий и отражать учитываемые параметры эксперимента (дозировка аналита, матрицы и ХМ, их химические формы, степень взаимодействия с материалом атомизатора и др.).

В качестве серьезной критики термодинамического подхода к изучению термохимических процессов в графитовой печи неоднократно приводился аргумент, что справочные, в том числе и термодинамические параметры индивидуальных веществ, определены для их больших количеств и не применимы для реальных ультрамалых дозировок аналитов при ЭТ ААС [25]. Однако необходимо помнить, что обычно определяемый нанограммовый и даже пикограммовый диапазон содержания аналитов в графитовой печи является существенно большим (практически на 10 порядков величины), чем масса отдельных атомов или атомных кластеров ( $10^{-22}$ — $10^{-20}$  г) [3]. Следовательно, речь идет только о некорректности термодинамической модели.

Тщательное изучение экспериментальных данных, выполнение множества расчетов и сопоставление их с экспериментом показало, что общепринятый способ задания при ТДМ соотношения проба : атмосфера атомизатора = (10—1) не приемлем для условий ЭТ ААС в графитовой печи. Это обусловлено тем, что объем слоя насыщенного пара над веществом оказывается соизмеримым или даже может превосходить объем графитовой печи. Следовательно, при ТДМ термохимических процессов, протекающих на поверхности атомизатора (сушка, пиролиз, начальный период атомизации), необходимо задавать не только реальные со-

держания компонентов пробы и ХМ, но и количество аргона, протекающего через печь за время осуществления стадии (30—40 с):  $\sim(1-5) \cdot 10^{-3}$  моль при обычных скоростях внутреннего потока газа на этих стадиях (200—300 мл/мин). Дальнейшие результаты приведены здесь с учетом данного количества аргона в графитовой печи.

Для иллюстрации работоспособности скорректированной модели нами выполнены расчеты [26, 27] по изучению термохимического поведения 0.2 мкг (введение в виде  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $Ag_2SO_4$ ,  $ZnSO_4$ ) и 5—70 нг серы (аналит) в графитовой печи в присутствии палладиевого (раствор  $Pd(NO_3)_2$ ) и германиевого (раствор Ge в 2 %-м KOH) ХМ [28, 29]. Результаты расчетов количественно подтверждают температурные зависимости разложения различных соединений серы в графитовой печи, вид и степень газообразных потерь серы, возможность частичной задержки серы в слоях углерода до высоких температур, термостабилизацию серы на стадии пиролиза за счет образования индивидуальных соединений и разбавленных конденсированных растворов при взаимодействии с палладием или калием, но не с германием. Подтверждены данные [30] о том, что KOH является более эффективным ХМ для серы, чем KCl и  $KNO_3$ .

Весьма интересным и необходимым представляется сопоставление результатов ТДМ и эксперимента по термохимическому поведению матриц проб в графитовой печи. Однако таких экспериментальных данных очень мало. Наиболее информативной можно считать только работу [31], где методом ионной хроматографии определены потери в графитовой печи составляющих следующих матриц проб: NaCl,  $MgCl_2$ , CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$  и CaSO<sub>4</sub>. Наши расчеты, выполненные в последнее время, показывают, что последовательное рассмотрение термохимических преобразований указанных матриц на стадиях сушки и пиролиза, а также суперпозиция процессов для зонной модели слоя пробы на поверхности атомизатора при пиролизе позволяют получать количественное совпадение по температурной эффективности потерь в газовую фазу графитовой печи основных составляющих матриц (катиона и аниона). Расчетное поведение Pb (аналит) в присутствии данных матриц или добавлении смешанного ХМ (Pd + Mg) на стадии пиролиза количественно очень близко сов-

падает с экспериментальными данными [31] при учете возможности образования разбавленных конденсированных растворов, включающих в свой состав аналит, ХМ и компоненты матрицы пробы.

Таким образом, сформировавшаяся к настоящему времени модель действия ХМ при ЭТ ААС, реализуемая методом ТДМ, базируется на следующих допущениях:

- в неравновесной термодинамической системе графитовой печи можно выделить квазиравновесные подсистемы, соответствующие основным стадиям термохимического преобразования пробы и ХМ;

- проба с матрицей и ХМ на поверхности атомизатора (испарителя) представляет собой достаточно "толстый", по сравнению с параметрами кристаллической решетки, слой, в котором нижняя зона контактирует и химически взаимодействует с материалом поверхности, а верхняя — нет;

- состав выделяемых в графитовой печи подсистем соответствует реальным соотношениям компонентов, причем для зоны пробы, контактирующей с материалом поверхности атомизатора, принимается соотношение углерод : проба, равное 10;

- термохимические процессы в каждой из этих подсистем рассматриваются в строгой последовательности преобразований компонентов пробы и ХМ — сушка (раствор), пиролиз и начальный период атомизации (сухой остаток), конечный период атомизации (газовая фаза атомизатора); конечный конденсированный равновесный состав предыдущей подсистемы является исходным составом для последующей подсистемы;

- аналит равномерно распределен в зонах "толстой" пробы с матрицей и ХМ;

- между всеми компонентами подсистем (аналит, матрица пробы, материал поверхности атомизатора или испарителя, атмосфера атомизатора) возможны любые химические реакции, вероятность осуществления которых определяется термодинамическими характеристиками составляющих системы, с образованием индивидуальных веществ и ограниченных разбавленных конденсированных растворов;

- на стадиях сушки, пиролиза и в начальном периоде стадии атомизации аналит входит в состав разбавленных конденсированных растворов на основе соответствующих соединений матрицы и/или химических модификаторов (соли,

оксиды, карбиды, металлы и др.);

- возможность образования межслойных соединений с графитом в первом приближении можно также рассматривать как образование разбавленного раствора на основе графита;

- аналит испаряется из индивидуального соединения или/и разбавленного конденсированного раствора и покидает место испарения преимущественно конвективным путем;

- зависимость скорости потери аналита от концентрации аналита в индивидуальном соединении или разбавленном конденсированном растворе с ХМ и/или матрицей пробы пропорциональна равновесному давлению паров аналита над смесью и его концентрации.

Для ТДМ термохимических процессов с участием ХМ, по нашему мнению, хорошо подходят программы расчетов многокомпонентного высокотемпературного равновесия HSC [21] (возможность изучения процессов в растворах на стадии сушки пробы и обширный банк термодинамической информации для конденсированных веществ) и АСТРА [10] (удобна для расчетов газовой фазы и задания различных конденсированных растворов, взаимосогласованный банк термодинамической информации ИВТАНТЕРМО). Но для подобных расчетов могут быть использованы и аналогичные программы MTDATA, THERDAS, THERMOCALC, THERMODATA, FAST, MANLABS, CRIP0 или др. [10] с собственными банками термодинамических данных индивидуальных веществ в диапазоне температур 20—3000 °С. Предварительно по этим справочным банкам оценивается полнота учитываемых в расчетах индивидуальных веществ. Расчет полного равновесного химического состава подсистемы с использованием современных компьютеров осуществляется за несколько секунд.

Обычно расчеты химического состава выделенных подсистем в общем случае проводят для атмосферного давления с шагом по температуре 50—200 °С. Для определения возможности образования конденсированных растворов и их состава первоначально расчеты равновесия осуществляют при условии, что каждое конденсированное вещество образует в рассматриваемом температурном интервале отдельную фазу. Затем, при учете образования идеальных конденсированных растворов, принимается, что оксиды, как родственные по свойствам вещества, образуют один конденсированный раствор, металлы — другой (в температурной области су-

ществования продуктов взаимодействия) и т.д. и вновь выполняется ТДМ.

По результатам расчетов получают зависимости изменения состава подсистемы от температуры, которые подвергаются дальнейшему численному и логическому анализу. При этом, например, суперпозиция нормированных кривых содержания аналита в конденсированной фазе на стадии пиролиза в двух зонах слоя пробы соответствует экспериментальным кривым пиролиза элементов.

Предлагаемый подход позволяет с использованием метода ТДМ количественно изучать термохимические процессы на поверхности и в газовой фазе при ЭТ ААС для разнообразных аналитов и матриц проб в присутствии различных неорганических ХМ. Результаты ТДМ дают возможность теоретического прогнозирования и количественного сравнения эффективности действия неорганических ХМ, оптимизации их состава, оценки температур стадий пиролиза и атомизации элементов и др.

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано механізм дії неорганічних хімічних модифікаторів, що базується на утворенні індивідуальних хімічних сполук і розведених конденсованих розчинів, а також модель термохімічних процесів, що враховує реальні кількості взаємодіючих компонентів термодинамічної системи, послідовну термохімічну трансформацію аналіту, хімічного модифікатора і матриці проби на різних стадіях температурно-часової програми атомізації, а також наявність "грубого" шару проби, що складається із зон, контактуючих і не контактуючих з матеріалом поверхні атомізатора.

**SUMMARY.** The article proposes and proves acting mechanism of inorganic chemical modifiers in the graphite furnace. The proposed mechanism is based on the formation of individual chemical compounds and diluted condensed solutions. The method takes into account thermochemical interaction of analyte, chemical modifier, matrix of the sample, material of the atomizer surface and components of gaseous atmosphere during the stages of sample drying, pyrolysis and atomization of elements. The model for thermochemical processes is proposed. The quantitative computations are conducted using equilibrium thermodynamic modeling method. Examples of modeling the acting mechanism of chemical modifiers in the graphite furnace are listed.

1. *Tsalev D.L., Slaveikova V.I.* // *Advances in Atomic Spectroscopy*. -Vol. IV, Ch. 2. -Greenwich, Connecticut: JAI Press Inc., 1998. -P. 27—150.
2. *Nobrega J.A., Rust J., Calloway C.P., Jones B.T.* // *Spectrochim. Acta. Pt B*. -2004. -**59**. -P. 1337—1357.

3. *Ortner H.M., Bulska E., Rohr U. et al.* // *Ibid. Pt B*. -2002. -**57**. -P. 1835—1853.
4. *Mandjukov P.B., Tsakovsky S.L., Simeonov V.B., Strattis J.A.* // *Ibid. Pt B*. -1995. -**50**. -P. 1733—1746.
5. *Tsalev D.L., Slaveikova V.I., Mandjukov P. B.* // *5 Colloq. Atomspectrometrische Spurenanalytic*. -Uberlingen: Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, 1989. -P. 177—205.
6. *Styris D.L., Refield D.A.* // *Spectrochim. Acta. Rev*. -1993. -**15**. -P. 71—123.
7. *Volynsky A.B.* // *Spectrochim. Acta. Pt B*. -1998. -**53**. -P. 139—149.
8. *Пунышев А.А., Обогрелова С.А.* // *Аналитика и контроль*. -2000. -**4**, № 5. -С. 412—436.
9. *Пунышев А.А., Музгин В.Н.* // *Завод. лаборатория*. -1989. -**55**, № 9. -С. 27—37.
10. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах*. -М.: Металлургия, 1994.
11. *Моисеев Г.К., Вяткин Г.П.* *Термодинамическое моделирование в неорганических системах*. -Челябинск: Изд-во Южно-Уральского госун-та, 1999.
12. *Пунышев А.А., Музгин В.Н.* // *Журн. аналит. химии*. -1993. -**48**, № 5. -С. 774—794.
13. *Пунышев А.А., Васильева Н.Л., Каленникова Н.В., Музгин В.Н.* // Там же. -1994. -**49**, № 10. -С. 1083—1091.
14. *Пунышев А.А., Музгин В.Н.* // Там же. -1994. -**49**, № 10. -С. 1077—1082.
15. *Пунышев А.А.* *Дисс. ... докт. хим. наук*. -Екатеринбург, 1994.
16. *Пунышев А.А., Музгин В.Н.* // *Журн. аналит. химии*. -1995. -**50**, № 7. -С. 694—704.
17. *Пунышев А.А.* // Там же. -1998. -**53**, № 2. -С. 118—128.
18. *Пунышев А.А.* // Там же. -2000. -**50**, № 8. -С. 790—798.
19. *Sedykh E., Goulko N., Pupyshv A., Vannykh L.* // *Proceed. of the 4<sup>th</sup> European furnace simp. and XVth Slovac spectroscopic conf.* -Kosiche-High Tatras, Slovakia, 2000. -P. 219—223.
20. *Пунышев А.А.* *Практический курс атомно-абсорбционного анализа*. -Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003.
21. *Chem. Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochem. Database*. Outokumpu HSC Chemistry(c) for Windows. Version 4.0. Outokumpu Research. -Finland, 2003.
22. *Пунышев А.А., Обогрелова С.А.* // *Аналитика и контроль*. -2001. -**5**, № 3. -С. 275—288.
23. *Pupyshv A.A., Obogrelova S.A.* // *5<sup>th</sup> European Furnace Simp. and 10<sup>th</sup> Int. solid sampling colloquium with atomic spectroscopy*. Programme and Book of Abstr., September 1—4, 2002. -South-West University, Blagoevgrad, Bulgaria: Neoft rilsky, 2002. -P. 69, 70.
24. *Pupyshv A.A., Obogrelova S.A.* // *6<sup>th</sup> European Furnace symp. and 11<sup>th</sup> Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectrometry*, June 27—30, 2004. Book of Abstr. -Balatonfolder, Hungary, 2004. -P. 72.
25. *Пятова В.Н., Иванова Н.П.* // *Атомно-абсорбционные методы анализа минерального сырья*. -М.: ВИМС, 1982. -С. 5—20.



26. Пуньшев А.А., Обогрелова С.А. // Тез. докл. Всерос. конф. "Аналитика России". -Москва, 27 сентября – 1 октября 2004. -М., 2004. -С. 130, 131.
27. Пуньшев А.А., Обогрелова С.А. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвузов. сб. научн. тр. Вып. 18. -Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2005. -С. 153—156.
28. Mroczek A., Werner G., Wennrich R. et al. // Fresenius J. Anal. Chem. -1988. -**361**. -P. 34—42.
29. Resano M., Verstraete M., Vanhaecke F. et al. // J. Anal. Atom. Spectrom. -2001. -**16**. -P. 793—800.
30. Gregoire D.C., Naka H. // Ibid. -1995. -**10**. -P. 823—828.
31. Cabon J.Y., Le Bihan A. // Spectrochim.Acta. Part B. -1996. -**51**. -P. 619—631.

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

Поступила 16.05.2005

UDC 543:541.1

**A.B. Volynsky**

### **MODERN ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY: ACHIEVEMENTS AND FUTURE PROSPECTS**

Modern trends in development of various branches of atomic absorption spectrometry (AAS) are discussed. Most important direction seems to be further development of multi-element AAS and its wider introduction into practice. Widespread of hydride generation AAS to the elements that does not form volatile hydrides (such as Rh, Mn, Cd, etc.) is of interest from viewpoint of development of extremely sensitive methods of analysis and of general chemistry. Although basics of electrothermal AAS are mostly formulated as well, further works in chemical modifiers and development of the methods of direct analysis of solids are still actually. Very important point of activity of specialists in AAS is wider application of their achievements in the practice of service laboratories, via wider introduction of the corresponding methods to international and national standards.

Atomic absorption spectrometry (AAS) has a long history (for references, see [1]). Its first analytical application was devoted to the determination of mercury by cold vapour technique as early as in 1939 [2]. However, real ascent of AAS started with appearance of flame atomization AAS (FAAS) invented by Sir Alan Walsh in 1956 [3]. Three years later Boris L'vov made a significant development of the method introducing atomic absorption spectrometry with the graphite atomizer [4], nowadays is usually called electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). The third principal development of the method was introduction of hydride generation technique (HG-AAS) in 1969 by Holak [5]. Nowadays one may definitely say that all these four branches of AAS successfully withstood the test of time.

In 1989, Hieftje [6] on the basis of function of the number of publications devoted to AAS on the year of their publication predicted that already in 1997 no further articles in this field will be published. These calculations were critically discussed by L'vov and Slavin [7]. They correctly indicated that FAAS and ETAAS (most widely used branches of AAS) have been developed independently. Therefore, the number of the corres-

ponding publications has to be analyzed separately. That is why prognosis of Hieftje was not realized, at least, on the quantitative level. Although the number of the articles on AAS published every year permanently shrinks, several directions of research are still actually. In spite of this, one may assume that the epoch of the fundamental developments in AAS is finished.

#### **Actual directions of research for general AAS**

AAS became very widespread method of analysis due to its high sensitivity, relative simplicity, high speed and rather cheap equipment. Main disadvantage of the method is its mono-element character (e.g., [6]). This disadvantage became even more important when powerful multi-element techniques, such as ICP-AES and ICP-MS, became available.

About 15 years ago AA spectrometers from Instrumentation Laboratory (USA) and Hitachi (Japan) that allow the simultaneous determination of several analytes appeared on the market. The same feature is characterized more recent AA spectrometers from Perkin-Elmer (USA), models SIMAA 6000 and SIMAA 6100. The principal scheme of all these devices is based on convergence of the beams from several light sources (hollow