

На правах рукописи



Романовский Константин Андреевич

**ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И РТУТИ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНИКИ ГЕНЕРАЦИИ ПАРОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Краснодар 2015

Работа выполнена на кафедре аналитической химии факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бурылин Михаил Юрьевич

Официальные оппоненты: **Цизин Григорий Ильич,**
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Захаров Юрий Анатольевич,
кандидат физико-математических наук,
доцент, старший научный сотрудник
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»

Ведущая организация: Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Защита диссертации состоится «24» декабря 2015 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д.212.101.16 при ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» и в сети Интернет на сайтах Минобрнауки РФ <http://vak.ed.gov.ru> и ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «___» ноября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Киселева
Наталья Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. При определении легколетучих и гидридобразующих элементов в различных объектах методом атомно-абсорбционной спектрометрии применяется техника введения в атолизатор их газообразных соединений (метод холодного пара, генерация газообразных гидридов, фотохимическая генерация паров и т. д.). Данный подход позволяет повысить чувствительность измерений, снизить матричные влияния, а также провести концентрирование элементов и определение их форм. Из существующих схем получения летучих производных элементов (ЛПЭ) можно выделить генерацию с тетрагидроборатом (ТГБ) и фотохимическую генерацию (ФХГ), которые имеют наибольший охват определяемых элементов. Схема с ТГБ характеризуется быстрым протеканием реакции и высоким выходом, но для нее характерны сильные матричные влияния переходных металлов и сравнительно высокий уровень фонового сигнала. При использовании схемы с ФХГ эти недостатки отсутствуют, но при этом имеет место невысокий выход летучих производных элементов, что требует дальнейшего ее совершенствования.

Внесение в графитовую печь (ГП) электротермического атолизатора специальных сорбентов-модификаторов позволяет значительно повысить эффективность концентрирования ЛПЭ. Одним из наиболее эффективных сорбентов-модификаторов является иридий, но его термическая стабильность для перманентного использования ограничена 2000 °С. Известны модификаторы на основе иридия, вольфрама, циркония и активированного угля (АУ), обладающие более высокой термической стабильностью иридиевой компоненты. Представляет интерес исследовать возможность использования этих модификаторов для концентрирования и атомно-абсорбционного определения элементов с применением техники генерации их летучих производных.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ (проект № 4.873.2014/К от 18.07.2014 г.) и грантов РФФИ № 13-03-96500-р_юг_а и № 13-03-00392 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр».

Цель работы – разработка совмещенной схемы электротермического атомно-абсорбционного определения аналитов (на примере мышьяка и ртути) в природных объектах с использованием новых сорбентов-модификаторов и техник химической и фотохимической генерации летучих производных элементов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– разработать экспериментальную схему фотохимической генерации/отгонки газообразных соединений определяемых элементов с непосредственным контактом анализируемого раствора и ультрафиолетового излучателя;

– оптимизировать условия генерации/отгонки паров триметиларсина и ртути;

– исследовать свойства новых сорбентов-модификаторов для целей концентрирования летучих производных элементов;

– изучить закономерности концентрирования паров арсина, триметиларсина и элементной ртути в ГП с использованием сорбентов-модификаторов для ЭТААС-определения ртути и мышьяка;

– разработать и апробировать аналитические схемы ЭТААС-определения мышьяка и ртути в природных объектах (воде и донных отложениях) с химической и фотохимической генерацией летучих производных элементов.

Научная новизна. Реализована оригинальная схема фотохимической генерации/отгонки газообразных соединений элементов с прямым контактом анализируемого раствора и ультрафиолетового излучателя для ЭТААС-определения ртути и мышьяка.

Исследованы новые вольфрам-, цирконий- и иридийсодержащие сорбенты-модификаторы на основе активированного угля для концентрирования и последующего электротермического атомно-абсорбционного определения элементов.

Практическая значимость. Разработаны и апробированы аналитические схемы электротермического атомно-абсорбционного определения мышьяка и ртути в природных объектах с химической и фотохимической генерацией, а также концентрированием летучих производных элементов.

Разработан высокоэффективный фотохимический генератор летучих производных элементов с непосредственным контактом анализируемого раствора и ультрафиолетового излучателя.

Положения, выносимые на защиту:

– результаты исследований по разработке оригинального высокоэффективного фотохимического генератора летучих производных элементов с непосредственным контактом анализируемого раствора и ультрафиолетового излучателя;

– результаты исследований по оптимизации условий фотохимической генерации/отгонки летучих производных ртути и мышьяка;

– обоснование выбора сорбентов-модификаторов для концентрирования мышьяка и ртути в методе ЭТААС;

– аналитические схемы ЭТААС-определения мышьяка и ртути в природных объектах (воде и донных отложениях) с химической и фотохимической генерацией летучих производных элементов.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), III Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2011), Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2012), 8th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications (Thessaloniki, Greece, 2013), IV Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»

(Краснодар, 2014), II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2015).

Публикации. Материалы диссертационной работы представлены в 12 публикациях, в том числе 4 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, 6 тезисах докладов и материалов международных и Всероссийских конференций, 2 патентах на полезные модели РФ.

Личный вклад автора состоял в постановке и выполнении экспериментальных исследований, участии в интерпретации результатов, написании статей, подготовке докладов, выступлениях на конференциях и практической апробации полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка используемых источников. Материал изложен на 109 страницах; работа содержит 11 таблиц, 30 рисунков, 3 приложения; список использованных источников насчитывает 178 наименований.

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, определены его цели и задачи, отмечена его научная новизна и практическое значение, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе освещено современное положение техники генерации паров в аналитической атомной спектроскопии. Проведен анализ и систематизация литературных данных по фотохимической генерации паров ртути и летучих производных мышьяка. Рассмотрены вопросы электротермического атомно-абсорбционного определения мышьяка и ртути с использованием сорбентов-модификаторов для концентрирования летучих производных элементов.

Во второй главе приведен перечень использованных материалов, реактивов и оборудования, а также описаны методики проведения экспериментальных и теоретических исследований.

В третьей главе изложены результаты исследований и их обсуждение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Реактивы и оборудование

Для ЭТААС-определения элементов использованы атомно-абсорбционные спектрометры AA-6800 («Shimadzu», Япония) и SpectrAA-800 («Varian», Австралия).

Структуру и химический состав сорбентов-модификаторов исследовали методом растровой электронной микроскопии с применением приставки элементного анализа (JSM-7500 F, «JEOL», Япония) и методом просвечивающей электронной микроскопии с приставками элементного анализа и электронной дифракции (JEM-2010 «JEOL», Япония, с рентгеновским микроанализатором EDAX, EDAX Co., США).

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии (ИСП-АЭС) применен для оценки эффективности ФХГ и сравнения полученных результатов с литературными данными. Использован спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 («Thermo Scientific», США).

Термодинамические расчеты процесса формирования модификаторов проведены с помощью программы HSC-6.0 («Outotec», Финляндия)¹.

Летучие производные получали химической генерацией паров арсина с ТГБ и фотохимической генерацией паров ртути и триметиларсина. Химическую генерацию осуществляли по известной проточной схеме.

В предложенной нами схеме фотохимической генерации анализируемый раствор с добавкой низкомолекулярного органического соединения (НМОС) прокачивали через разработанный реактор оригинальной конструкции, в котором протекала фотохимическая реакция образования ЛПЭ (рис. 1). Газовую фазу с парами ртути, арсина или триметиларсина, направляли в модифицированную графитовую печь для концентрирования, атомизации и измерения аналитических сигналов (АС) аналитов.

¹ Расчеты проведены профессором А.А. Пупышевым (Уральский Федеральный университет)

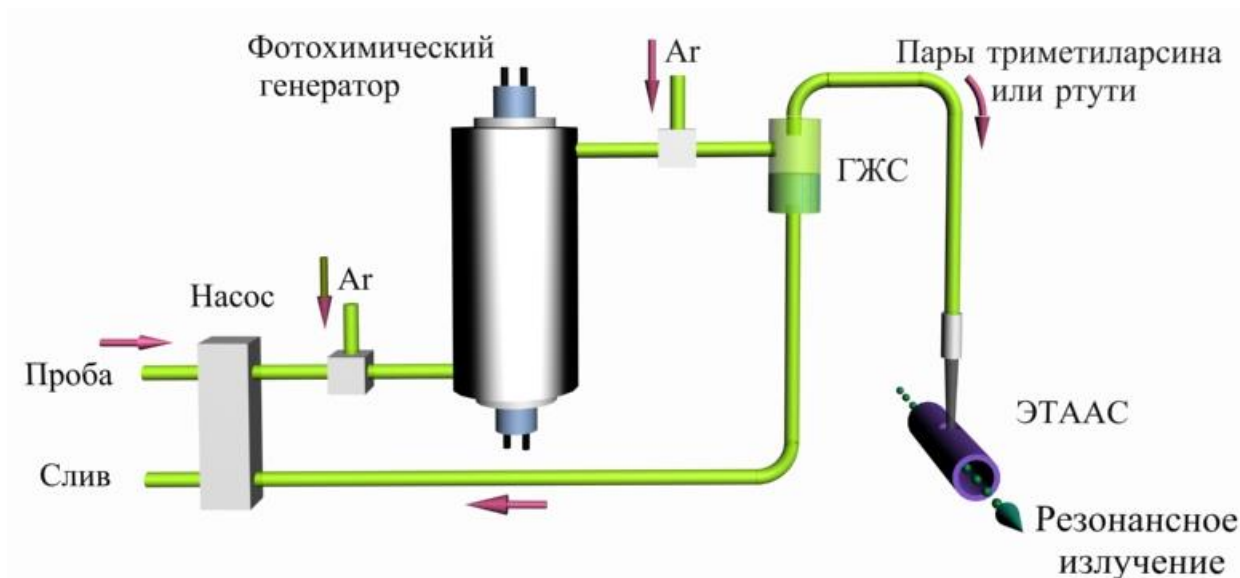


Рисунок 1 – Схема ЭТААС-измерений с фотохимической генерацией паров ртути и триметиларсина

Критерием выбора сорбента-модификатора графитовой печи принята максимальная чувствительность измерений. Оптимизация на данном этапе также включала определение температур сорбции и атомизации, при которых АС ртути или мышьяка максимальны.

Оптимизации условий фотохимической генерации/отгонки ЛПЭ

Для реализации схемы фотохимической генерации был разработан фотохимический генератор, в котором источник ультрафиолетового (УФ) излучения – трубчатая лампа, помещается внутрь полого цилиндрического сосуда из фторопласта (рис. 2). Анализируемый раствор вместе с инертным газом подаются через отверстия в цилиндре в зазор между УФ-лампой и цилиндрическим сосудом. В такой конструкции минимизируются потери УФ-излучения, т. к. анализируемый раствор напрямую контактирует с источником, в то время как в большинстве аналогов используется дополнительная трубка по которой протекает раствор. Кроме того, в предложенном реакторе раствор образует тонкий слой, что обеспечивает хорошее проникновение УФ-излучения вглубь жидкости.

В качестве НМОС для ФХГ летучих производных ртути и мышьяка выбраны соответственно муравьиная и уксусная кислоты. Для нашего типа

фотохимического реактора их оптимальные концентрации составили в обоих случаях 20 % (об.).

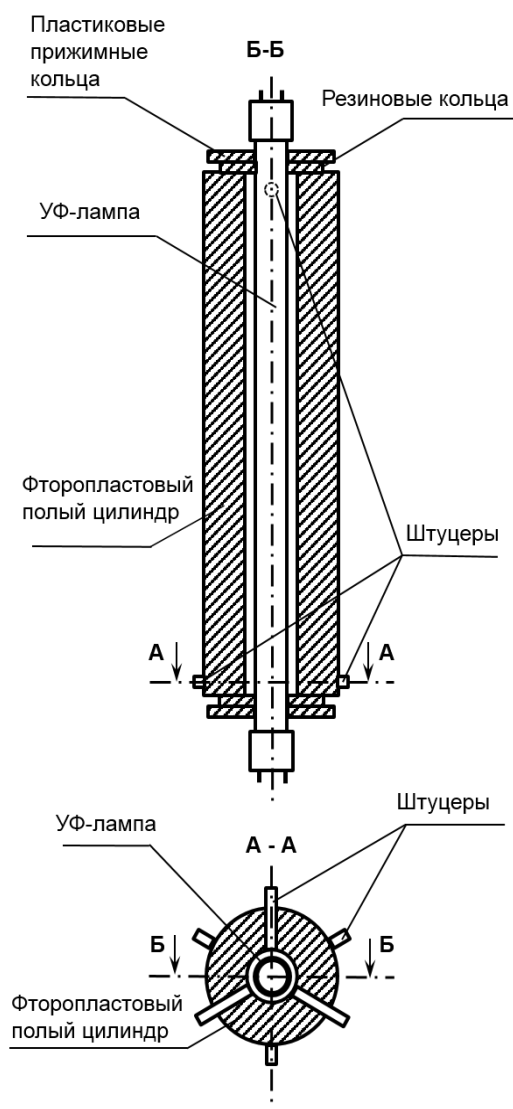


Рисунок 2 – Схема фотохимического генератора

Выделение летучих производных в газовую фазу, а также их транспортировка к детектору облегчаются при увеличении скорости потока инертного газа вплоть до 250 мл/мин (рис. 3, а, в). Дальнейшее увеличение потока приводит к активному образованию аэрозоля, который, конденсируясь в дозирующем капилляре, попадает в ГП и искажает результаты измерений. Дополнительное разбавление потока, а также изменение времени контакта летучих производных и сорбентов-модификаторов при увеличении потока инертного газа в сепаратор (рис. 3, б, г) не ухудшило эффективность сорбции, что свидетельствует о

быстрой кинетике взаимодействия летучих производных с поверхностью использованных сорбентов-модификаторов, которая обеспечивает эффективное улавливание паров даже из разбавленных и быстрых потоков.

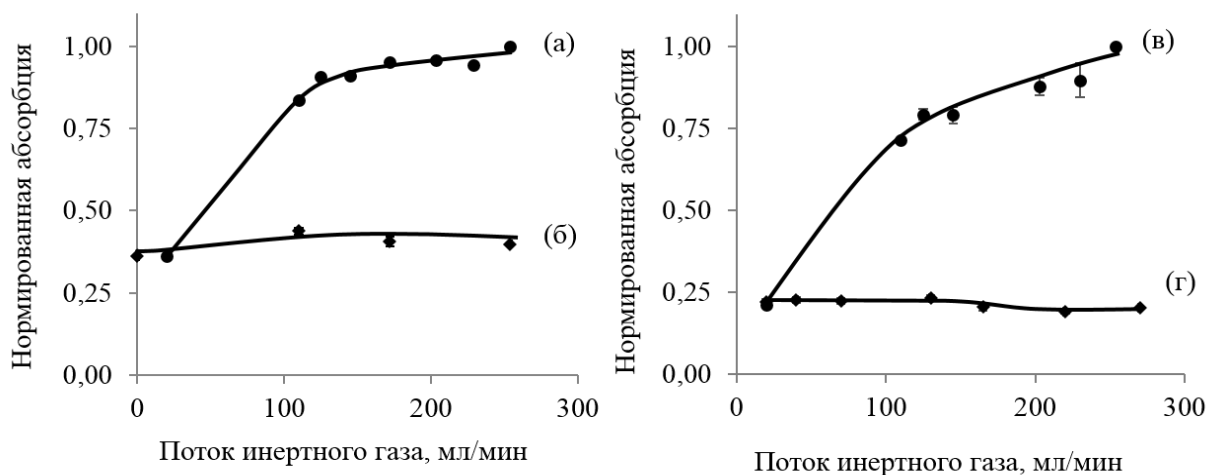


Рисунок 3 – Зависимости АС ртути (а, б) и мышьяка (в, г) от скорости потока инертного газа, подаваемого в фотохимический реактор (а, в) и в газожидкостный сепаратор (б, г)

Увеличение скорости поступления определяемого элемента позволяет повысить аналитический сигнал (рис. 4), однако нелинейный характер этой корреляции свидетельствует о падении эффективности процесса при повышении скорости потока пробы, по-видимому, из-за недостаточного времени фотохимической реакции. Для использованной нами УФ-лампы и объема реактора установлен оптимальным поток пробы 4,0 мл/мин для ртути (рис. 4, а) и 2,0 мл/мин для мышьяка (рис. 4, б).

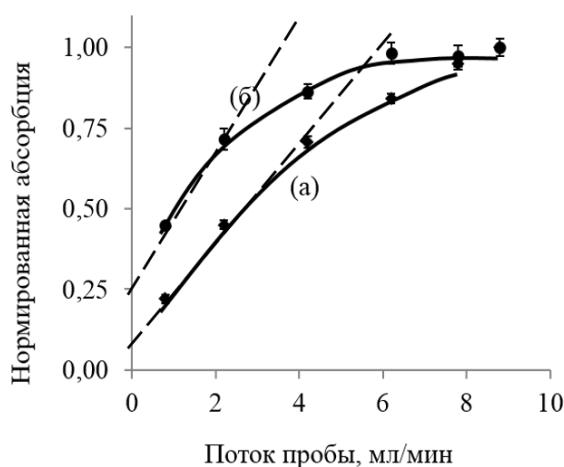


Рисунок 4 – Зависимости АС ртути (а) и мышьяка (б) от скорости потока пробы

Термодинамическое моделирование процессов термохимических превращений

Результаты расчетов термохимических превращений в ходе формирования сорбента-модификатора Ir-ZrC-AУ из исходных компонентов представлены в виде диаграмм (рис. 5). Согласно расчетам, при достаточно низких температурах происходит образование карбида ZrC, а исходное хлорсодержащее соединение иридия распадается с образованием металлического Ir при температурах выше 450 °С (рис. 5, а).

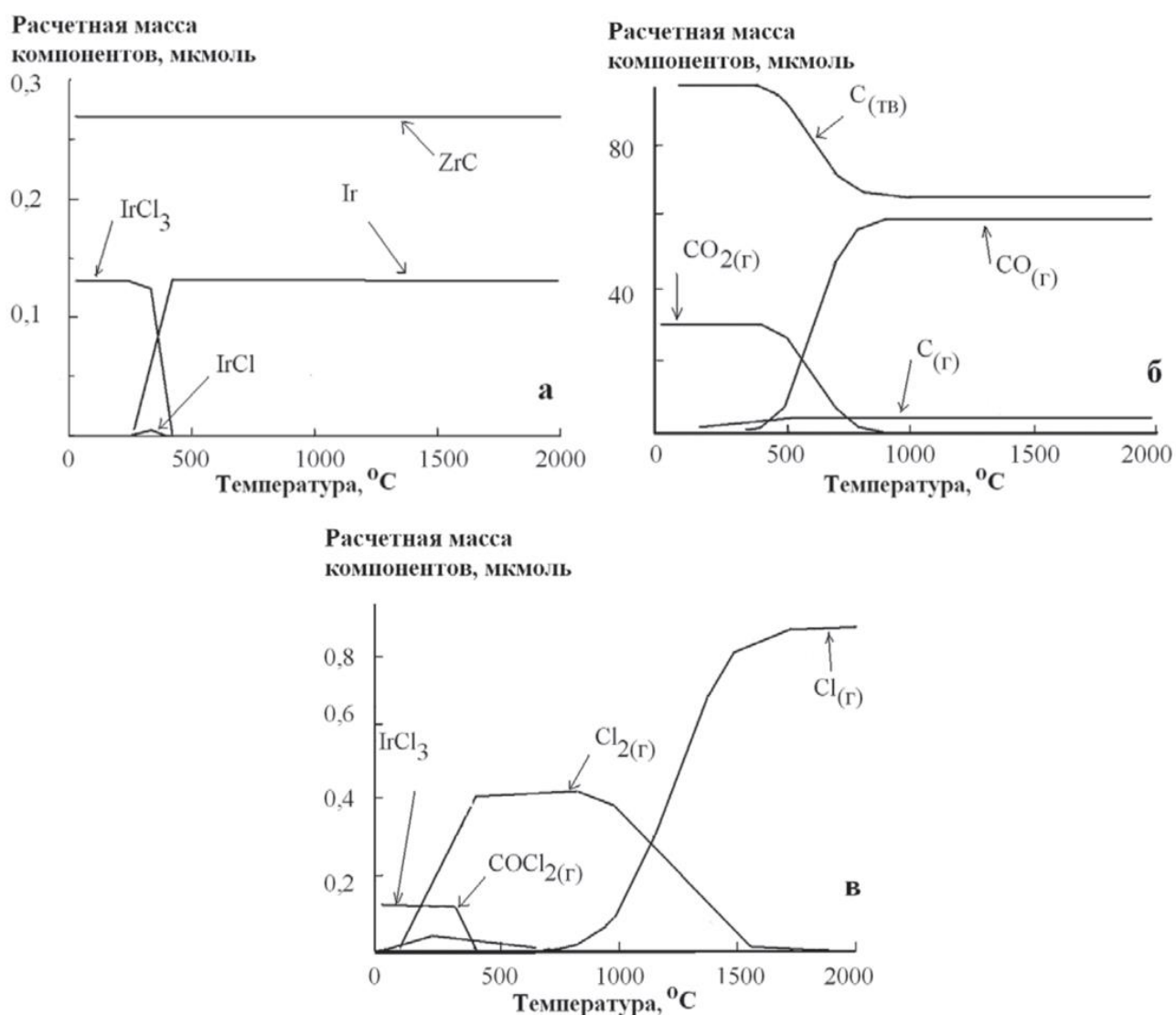


Рисунок 5 – Расчетный равновесный состав сорбента-модификатора в зависимости от температуры процесса для иридий- и цирконийсодержащих (а), углеродсодержащих (б), хлорсодержащих (в) компонентов

Углерод незначительно расходуется на образование $ZrC_{тв}$ и большей частью связывается в оксид углерода (IV), а затем при температурах выше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ – оксид углерода (II) (рис. 5, б). Хлор, изначально присутствующий в исходных компонентах сорбента–модификатора, полностью удаляется из системы при используемых режимах термической обработки (рис. 5, в).

Таким образом, можно заключить, что после термической обработки исходных компонентов состав сорбента-модификатора на поверхности графитовой печи представляется как смесь, состоящая из металлического иридия, карбида циркония и углерода.

Электронно-микроскопические исследования сорбентов-модификаторов на основе активированного угля

Электронно-микроскопические исследования системы $ZrC-Ir-AУ$ показывают образование субмикронных частиц (рис. 6, участки 1 и 2) с преобладанием циркония, который, судя по значениям межплоскостных расстояний, находится в виде карбида ZrC .

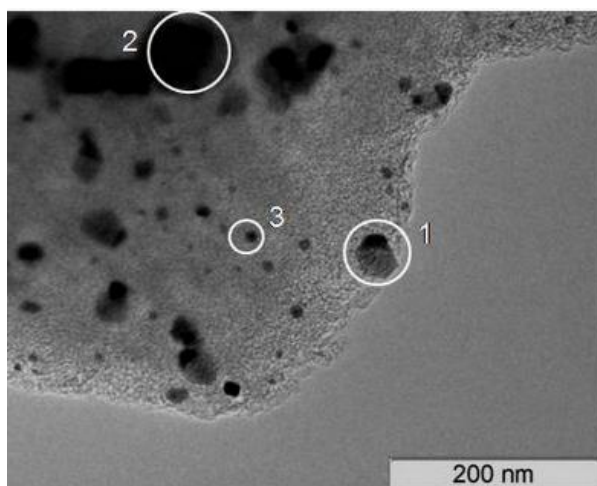


Рисунок 6 – Электронно-микроскопическое изображение сорбента-модификатора $ZrC-Ir-AУ$

Мелкие металлсодержащие наночастицы (5–10 нм) (рис. 6, участок 3) представляют собой сплав Zr_xIr_y переменного состава.

В системе WC-Ir-AУ также происходит образование наночастиц сорбента-модификатора. Крупные частицы имеют размер в несколько десятков нанометров (рис. 7, участки 1 и 2) и характеризуются преобладающим содержанием вольфрама.

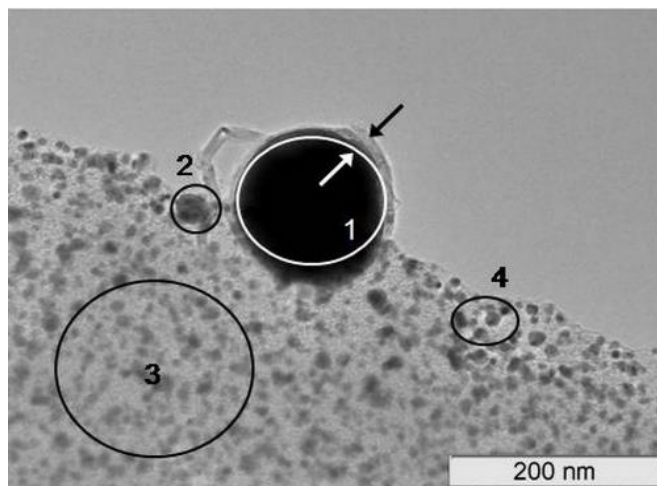


Рисунок 7 – Электронно-микроскопическое изображение сорбента-модификатора WC-Ir-AУ

Межплоскостные расстояния (0,227 и 0,260 нм) в данном случае соответствуют карбиду вольфрама α -W₂C. Мелкодисперсная фракция состоит из наночастиц W-Ir (рис. 7, участки 3 и 4), размеры которых составляют 5–10 нм. Атомное отношение в этих частицах составляет W:Ir \approx 1:2, а значения межплоскостных расстояний соответствуют вольфрам-иридиевому сплаву.

Как видно, в обоих случаях компоненты модификатора образуют относительно крупные частицы карбидов и более мелкие частицы сплавов W-Ir и Zr-Ir.

Сравнение структур сорбентов-модификаторов, сформированных на пироуглеродном покрытии ГП (Рис. 8, а) и в присутствии АУ (Рис. 8, б), проведено на примере карбида вольфрама. Как видно, частицы карбида вольфрама располагаются на поверхности пиропокрытия графитовой печи (Рис. 8, в). В присутствии активированного угля практически все частицы WC сосредотачиваются на его поверхности (Рис. 8, г). Однако, если в первом случае формируются частицы карбида размером в несколько сотен

нанометров (Рис. 8, д), то во втором – преобладают частицы размером 20–50 нм с их равномерным распределением (Рис. 8, е).

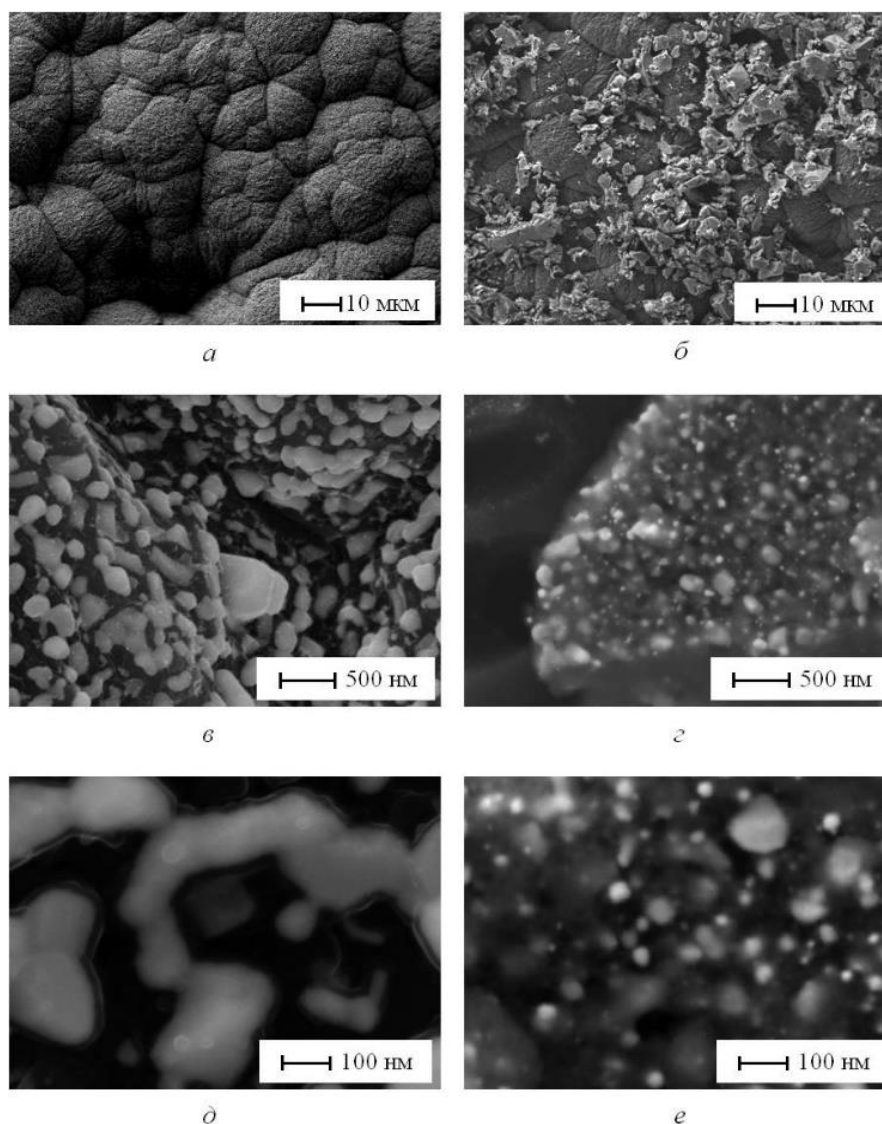


Рисунок 8 – Растровые электронно-микроскопические изображения модификаторов WC (а), (в), и (д); WC+AY (б), (г), и (е)

Оптимизация условий концентрирования ЛПЭ в графитовой печи, атомизации и измерения АС

Концентрирование арсина. При концентрировании арсина с использованием Ir сорбция эффективно протекает при низких температурах (100–200 °С) (рис. 9). Масса металла в ГП при этом должна составлять не менее 50 мкг (Рис. 9, в).

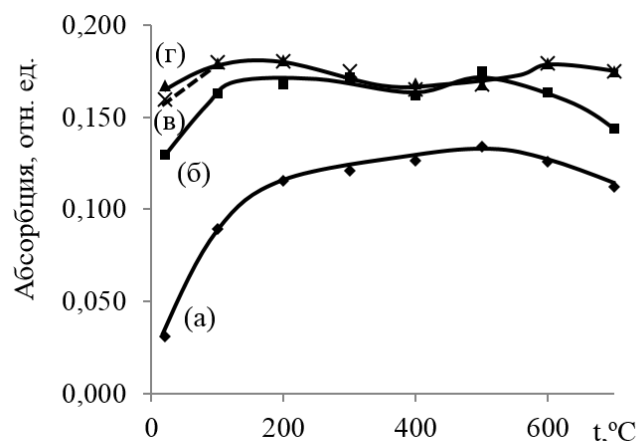


Рисунок 9 – Зависимость АС мышьяка от температуры ГП на стадии концентрирования арсина; $m(\text{Ir})$: (а) 0,5 мкг, (б) 5 мкг, (в) 50 мкг, (г) 200 мкг

С другой стороны, для WC (рис. 10) и ZrC (литературные данные) сорбция арсина эффективна только при повышенных температурах (500–700 °C). Для обеспечения эффективного улавливания арсина массы вносимых металлов должны быть более 200 мкг (рис. 10, г).

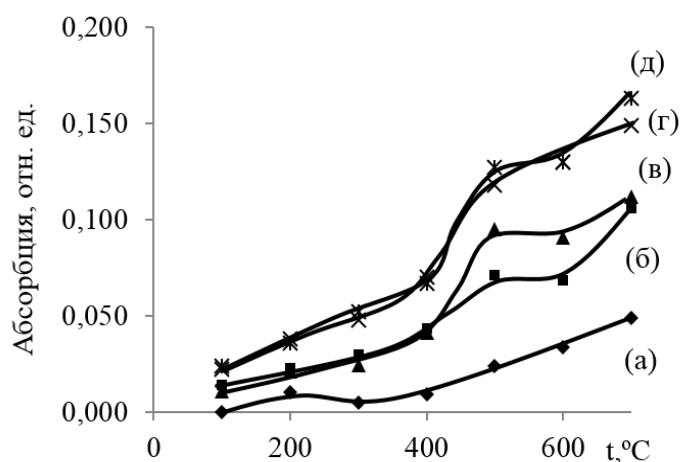


Рисунок 10 – Зависимость АС мышьяка от температуры ГП на стадии концентрирования арсина; WC: (а) 0,5 мкг, (б) 5 мкг, (в) 50 мкг, (г) 200 мкг, (д) 500 мкг

В дальнейшем использовали массы металлов-модификаторов 500 мкг. Наивысший АС мышьяка при оптимальных температурах концентрирования для изученных сорбентов-модификаторов получен для Ir.

Для данного модификатора верхний диапазон температуры атомизации ограничен 2000 °С, что связано с испарением Ir при этой температуре. В смеси с карбидообразующими элементами Zr и W, согласно литературным данным, максимальная температура атомизации может быть повышена до 2150 °С. При введении АУ и карбида вольфрама температура, при которой сохраняется приемлемая термическая стабильность Ir, может быть еще повышена до 2250 °С (рис. 11).

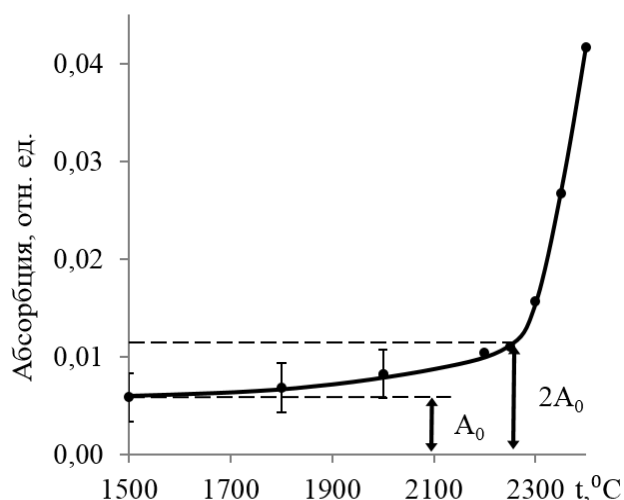


Рисунок 11 – Зависимость аналитического сигнала Ir от температуры стадии атомизации для системы WC-Ir-AU (A_0 – фоновый сигнал)

Поэтому в дальнейшем для концентрирования арсина использовали смешанные сорбенты-модификаторы Ir-WC-AU и Ir-ZrC-AU, а температура атомизации была увеличена до 2250 °С. При этом с увеличением данного параметра повышается чувствительность измерений.

Концентрирование триметиларсина. Исследованы зависимости АС мышьяка от температур концентрирования (рис. 12, кривые 1, 2, 3) и атомизации (рис. 12, кривые 4, 5, 6) триметиларсина для модификаторов Ir, ZrC и WC. Можно предположить два механизма концентрирования триметиларсина: (1) его термическое разложение при высоких температурах (~700 °С) и стабилизация мышьяка применяемыми сорбентами-модификаторами; (2) низкотемпературная сорбция (100–200 °С) на частицах сорбента-модификатора. В дальнейшем концентрирование проводили при

температурах 100 °С для карбидов ZrC и WC и 200 °С для Ir. Температура атомизации в режиме регистрации амплитуды сигнала должна быть не менее 2300 °С (рис. 12, кривые 4, 5, 6). Для иридия этот параметр не должен превышать 2000 °С ввиду его испарения.

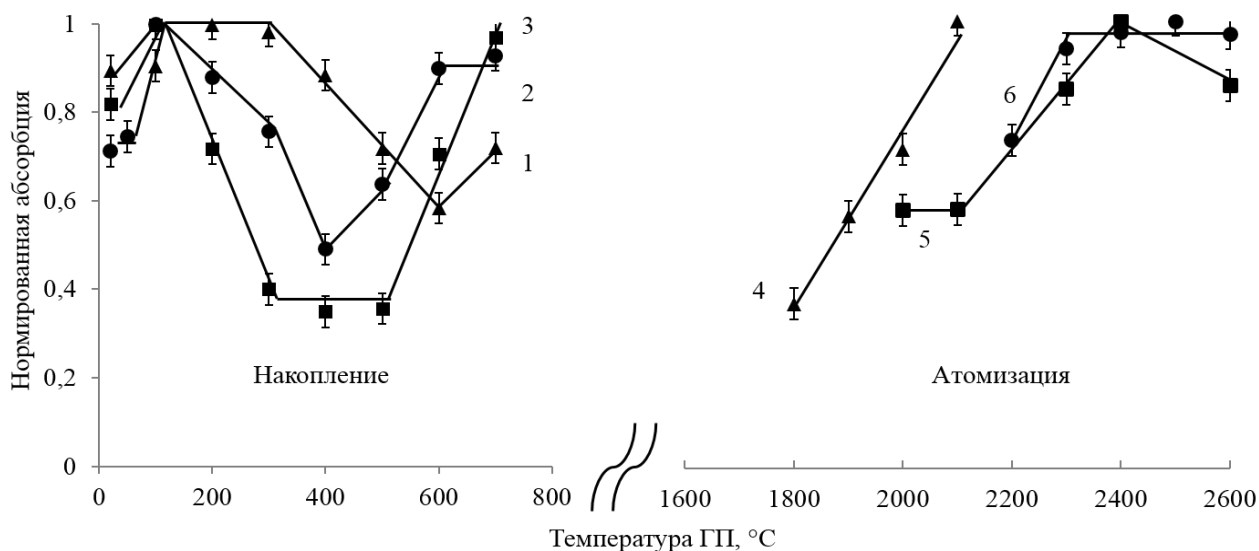


Рисунок 12 – Зависимость АС мышьяка от температур концентрирования и атомизации для сорбентов-модификаторов на основе ▲ – Ir, ■ – ZrC, ● – WC.

При сопоставлении АС, полученных в оптимальных условиях для исследованных сорбентов-модификаторов установлено, что в однокомпонентных системах чувствительность измерений при использовании Ir ($t_{ат}$ 2100 °С) и карбида WC ($t_{ат}$ 2500 °С) одинакова, однако введение АУ в систему на основе W позволило достичь наивысшей эффективности сорбции триметиларсина.

На основании электронно-микроскопических исследований можно предположить, что увеличение эффективности сорбции связано с повышением дисперсности металлосодержащих частиц сорбентов-модификаторов.

Следует отметить, что при низкотемпературном концентрировании триметиларсина (100 °С) аналитические сигналы мышьяка характеризуются наличием неселективной составляющей (рис. 13, а). Можно предположить,

что данный факт обусловлен присутствием продуктов пиролиза триметиларсина. Неселективный сигнал, меньший по величине, зарегистрирован также при анализе раствора уксусной кислоты, в котором отсутствовал мышьяк (холостого раствора) (рис. 13, б).

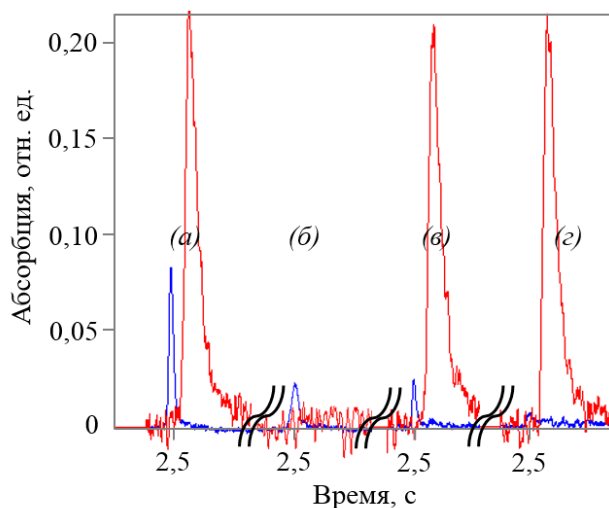


Рисунок 13 – Вид селективных (красный цвет) и неселективных сигналов (синий цвет): без стадии пиролиза (а); холостой опыт без стадии пиролиза (б); со стадией пиролиза при 400 °С (в) и при 500 °С (г) при ЭТААС-определении мышьяка с фотохимической генерацией

Небольшой вклад, по-видимому, также вносят пары уксусной кислоты и сопутствующие компоненты ФХГ (низкомолекулярные углеводороды, метиловый спирт и другие) которые также попадают в ГП. Для устранения неселективного сигнала в температурную программу вводили стадию пиролиза. С пиролизом при 400 °С в течение 10 с получено значительное снижение уровня неселективного сигнала (рис. 13, в), а при 500 °С – его полное устранение (рис. 13, г). Продолжительность концентрирования аналита выбирали с учетом эффекта насыщения для используемых сорбентов-модификаторов и величины холостого опыта, обусловленного чистотой используемых реактивов. В предложенной нами аналитической схеме эффективность концентрирования аналита снижается для времени концентрирования более 30 с, но для увеличения чувствительности измерений было целесообразно увеличить продолжительность до 120 с.

Концентрирование ртути. При концентрировании ртути для Au, Ir, Pd и Pt оптимальные температуры атомизации составили 650, 600, 1000 и 700 °С соответственно, а концентрирование наиболее эффективно протекает при комнатной температуре. Наивысший АС в оптимальных условиях наблюдается при использовании золота, которое использовали в дальнейшем. С учетом полученных результатов для концентрирования ртути, триметиларсина и арсина в графитовые печи вносили 50 мкг Au, (500 мкг W + 1 мг АУ) и (500 мкг W + 500 мкг Ir + 2,5 мг АУ) соответственно.

***Апробация аналитической схемы ЭТААС-определения As и Hg
в природных объектах***

Аналитические характеристики разработанных схем определения As и Hg в природных объектах устанавливали при оптимизированных параметрах фотохимической генерации с использованием сорбентов-модификаторов, показавших наилучшую эффективность улавливания летучих производных аналитов.

Ртуть определяли только по схеме ФХГ, а для мышьяка использовали ФХГ и генерацию с ТГБ. Низкие значения холостого опыта ($A_{\text{холAs}} = 0,017$, $A_{\text{холHg}} = 0,014$, время концентрирования 120 с), характерные для метода ФХГ, позволяют увеличивать время концентрирования.

Диапазон линейности градуировочного графика при определении ртути составил 0,1–2 мкг/л, абсолютный и концентрационный пределы обнаружения – 16 нг/л и 0,13 нг соответственно. Разработанная схема применена при анализе проб природной воды и образцов загрязненных речных донных отложений.

Определение мышьяка в артезианской воде с использованием техники ФХГ проводили с учетом того, что в ней мышьяк присутствует главным образом в формах As (III) и As (V). Было установлено, что фотохимическая генерация триметиларсина из пробы, содержащей только пятивалентную форму мышьяка, не происходит, что позволило проводить селективное

определение As (III). Суммарное содержание мышьяка определяли с использованием техники химической генерации с ТГБ.

При времени концентрирования 2 мин предел обнаружения As (III), рассчитанный по 3s-критерию, составил 31 нг/л, а его характеристическая масса при измерении интегральной абсорбции – 41 пг. При этом характеристическая масса измерений с прямой дозировкой раствора As (III) в ГП составила 16 пг. Вычисленная из их отношения общая эффективность процесса генерации и концентрирования триметиларсина составляет 40 %, что превосходит эффективность генерации для обычного типа фотохимического реактора на 10 % и приближается к эффективности тонкопленочного фотохимического реактора (49 %) без применения процедуры концентрирования в обоих случаях. Градуировочная зависимость по схеме с генерацией арсина линейна в диапазоне 0,05–0,8 мкг/л. Предел обнаружения аналита, рассчитанный по 3s-критерию составил 5 нг/л.

Выводы

1. Разработана и реализована оригинальная схема фотохимической генерации/отгонки летучих производных мышьяка и ртути с последующим их концентрированием и электротермическим атомно-абсорбционным определением элементов. За счет непосредственного контакта анализируемого раствора и УФ-излучателя достигнуто повышение аналитического сигнала ртути в 1,7 раз по сравнению с известными аналогами.

2. Оптимизированы условия генерации/отгонки летучих производных элементов: концентрация низкомолекулярных органических соединений, скорость подачи пробы, количество поступающего в систему инертного газа.

3. Обоснованы исходные составы и условия синтеза перманентных сорбентов-модификаторов на основе активированного угля, содержащих цирконий, вольфрам, иридий или их смеси. Метод термодинамического моделирования спрогнозировал формирование в графитовой печи

тугоплавких карбидов вольфрама и циркония, а также металлического иридия.

4. Изучены свойства полученных перманентных сорбентов-модификаторов. Данные электронно-микроскопических исследований позволили установить формирование мелкодисперсных частиц карбида вольфрама, вводимого в графитовую печь в смеси с активированным углем, что способствовало повышению сорбционных характеристик разработанных материалов при концентрировании элементов. При использовании смешанных сорбентов-модификаторов на основе активированного угля удалось повысить чувствительность измерений и увеличить термическую стабильность иридиевой компоненты на 50–100 °С.

5. Исследованы закономерности концентрирования и атомизации паров арсина, триметиларсина и ртути, для которых наилучшая чувствительность достигнута с использованием сорбентов-модификаторов WC-Ir-Au, WC-Au и Au соответственно. Концентрирование аналитов проводили при 20–100 °С, атомизацию – 2250 °С для мышьяка и 650 °С для ртути.

6. Разработана аналитическая схема ЭТААС-определения мышьяка в артезианской воде, включающая генерацию его летучих производных и концентрирование аналита вольфрам-, цирконий- и иридийсодержащими сорбентами-модификаторами на основе активированного угля. Схема позволяет селективно определять As (III) при фотохимической генерации и общий мышьяк при использовании техники химической генерации, пределы обнаружения элемента при этом составили 31 и 5 нг/л соответственно.

7. Предложенная схема анализа апробирована при определении ртути в природной воде и образце загрязненных речных донных отложений (ERM-CC020). Градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций от 0,1 до 2,0 мкг/л, абсолютный и концентрационный пределы обнаружения ртути составили 0,13 нг и 16 нг/л, соответственно.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Бурылин, М. Ю. Характеристики новых перманентных модификаторов для гидридного атомно-абсорбционного определения мышьяка с концентрированием арсина в графитовой печи / М. Ю. Бурылин, В. И. Зайковский, **К. А. Романовский**, П. Р. Арушанян // Аналитика и контроль. – 2011. – Т.15. – № 1. – С. 23–36.

2. Бурылин, М. Ю. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в графитовой печи электротермического атомизатора при формировании перманентного модификатора на карбонизованной основе и атомно-абсорбционном определении легколетучих элементов / М. Ю. Бурылин, А. А. Пупышев, С. А. Обогрелова, **К. А. Романовский**, А. Р. Мифтахудинова // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 4. – С. 1–10.

3. Пат. 144061 Российская Федерация, МПК G01N21/00, B01J19/00. Фотохимический генератор газообразных соединений / М. Ю. Бурылин, **К. А. Романовский**, заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет». – № 2014112820/05. заявл. 02.04.2014, опубл. 10.08.2014, Бюл. № 22. – 1 с.: ил.

4. Пат. 149755 Российская Федерация, МПК G01N1/44, B01J19/08. Фотохимический генератор газообразных соединений / М. Ю. Бурылин, **К. А. Романовский**, заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет». – №2014139626/15. заявл. 30.09.2014, опубл. 20.01.2015, Бюл. № 2. – 1 с.: ил.

5. Бурылин, М. Ю. Электротермическое атомно-абсорбционное определение ртути в природных водах и донных отложениях с фотохимической генерацией паров аналита / М. Ю. Бурылин, **К. А. Романовский**, Д. А. Григорьева // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2015. – № 7. – С. 21–26.

6. Бурылин, М. Ю. Перманентные сорбенты–модификаторы для электротермического атомно–абсорбционного определения мышьяка с

фотохимической генерацией паров аналита / М. Ю. Бурьлин, **К. А. Романовский**, А. В. Княгиничев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – № 9. – С. 12–18.

7. Бурьлин, М. Ю. Электротермическое атомно–абсорбционное определение легколетучих элементов с применением перманентных модификаторов на карбонизованной основе / М. Ю. Бурьлин, И. М. Велигодский, **К. А. Романовский**, А. Р. Мифтахудинова // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т. 4: тезисы докладов. – Волгоград. – 2011. – С. 331.

8. Бурьлин, М. Ю. Закономерности концентрирования и атомизации мышьяка в методе ЭТААС с генерацией гидридов при использовании модификатора на карбонизованной основе / М. Ю. Бурьлин, **К. А. Романовский** // Материалы III Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»: тезисы докладов. – Краснодар. – 2011. – С. 106.

9. **Романовский, К. А.** ЭТААС определение мышьяка с использованием метода фотохимической генерации летучих паров / **К. А. Романовский**, М. Ю. Бурьлин // Материалы Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием: тезисы докладов. – Краснодар. – 2012. – С. 103.

10. Burylin, M. Slurry sampling ETAAS determination of mercury using photochemical vapour generation and solid-phase preconcentration [Электронный ресурс] / M. Burylin, **K. Romanovski**y and Z. Temerdashev // Book of abstracts of 8th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications. – Thessaloniki (Greece). – 2013. – Режим доступа: <http://ima2013.web.auth.gr/book.htm>.

11. Бурьлин, М. Ю. Схема фотохимической генерации паров для концентрирования и атомно-спектрометрического определения ртути / М. Ю. Бурьлин, **К. А. Романовский**, А. В. Княгиничев, Д. А. Григорьева // Материалы IV Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование

в аналитической химии и радиохимии»: тезисы докладов. – Краснодар. – 2014. – С. 272.

12. Бурылин, М. Ю. Электротермическое атомно-абсорбционное определение мышьяка и ртути в природных объектах с применением техники генерации паров / М. Ю. Бурылин, **К. А. Романовский** // Материалы II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием: тезисы докладов. – Краснодар. – 2015. – С. 31.

Автор выражает благодарность д.х.н., проф. А. А. Пупышеву (Уральский Федеральный университет) за оказанную методическую помощь, а также д.х.н. В. И. Зайковскому (Институт катализа им. Борескова СО РАН) и к.х.н. В. А. Волынкину (КубГУ) за содействие при проведении электронно-микроскопических исследований.

Научное издание

Романовский Константин Андреевич

**ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И РТУТИ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНИКИ ГЕНЕРАЦИИ ПАРОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Подписано в печать 22.10.2015. Формат 60x84 1/16.

Печать трафаретная. Бум. тип. № 1.

Уч.-изд. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 2389.04

Издательско-полиграфический центр

Кубанского государственного университета

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.