

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Кубанский государственный университет»



На правах рукописи

ГАЛАЙ ЕВГЕНИЙ ФЕДОРОВИЧ

**ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ
As, Cd И Pb В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПО ТЕХНИКЕ
ДОЗИРОВАНИЯ СУСПЕНЗИЙ**

03.02.08 – Экология (Химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Бурылин Михаил Юрьевич
доктор химических наук, профессор

Краснодар 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Литературный обзор	8
1.1 Характеристика определяемых элементов	8
1.2 Экологический мониторинг объектов окружающей среды.....	9
1.2.1 Воды (пресная, морская и сточная).....	10
1.2.2 Биологические и растительные пробы	12
1.2.3 Почва и донные отложения.....	14
1.3 Применение метода ЭТААС в аналитической практике	15
1.3.1 Природные объекты с низким содержанием органической матрицы	33
1.3.2 Природные объекты с высоким содержанием органической матрицы ...	35
1.3.3 Природные объекты неорганического состава.....	37
1.3.4 Синтетические объекты неорганического состава.....	37
1.3.5 Воды	38
1.4 Химические модификаторы в ЭТААС анализе	38
1.4.1 Классификация химических модификаторов.	39
1.4.2 Альтернативные металлические модификаторы.....	45
1.5 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования	47
2 Экспериментальная часть.....	50
2.1 Оборудование, материалы, реактивы.	50
2.2 Методика проведения исследований.	53
3 Результаты и их обсуждение.....	61
3.1 Результаты квантовохимических расчетов	61
3.2 Результаты термодинамического моделирования	64
3.3 Результаты термического анализа.....	77

3.4 Результаты атомно-абсорбционного исследования	82
3.4.1 Изучение зависимости аналитических сигналов элементов от температур стадий пиролиза и атомизации	82
3.4.2 Оценка кинетических ограничений	92
3.4.3 Обоснование способа построения градуировочных зависимостей.	93
3.2.4 Схема ЭТААС определения Использование модификаторов анализа	94
ВЫВОДЫ	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	100

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Современные масштабы производственной деятельности человека и воздействия на окружающую среду требуют своевременного, оперативного и качественного ее мониторинга. Контроль содержания элементов-токсикантов на уровне их предельно допустимых концентраций в природных объектах является важной и сложной экологической задачей. При определении тяжелых металлов широко используют спектроскопические методы: это масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС). На сегодняшний день, с учетом спектра определяемых элементов, из перечисленных методов электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия достаточно эффективно позволяет решать задачу анализа почв, речных и морских донных осадков, растительных материалов (объекты-индикаторы степени загрязнения) без какой-либо деструкции проб и перевода их в жидкое состояние, т.е. без использования агрессивных реагентов. Реализация такого подхода возможна путем усовершенствования инструментального и методического обеспечения. Это в свою очередь требует проведения физико-химических исследований термохимических процессов в графитовой печи (ГП), разработку процедур предварительной обработки (безреагентной) проб, применения новых химических модификаторов (ХМ) и т.д. Анализ литературных данных показывает, что при определении низких содержаний аналитов в объектах окружающей среды при ЭТААС анализе растворов, суспензий проб или дозировании в графитовую печь твердого материала практически всегда, даже при определении среднелетучих элементов, используют химические модификаторы. Как правило, это металлы платиновой группы, чаще всего палладий и иридий, или их смеси с оксидом магния или тугоплавкими карбидами, что приводит к практически безвозвратным потерям редких и драгоценных металлов. Замена их на более распространенные вещества, при условии

сохранения на необходимом уровне эффективности действия таких ХМ, явилась бы существенным развитием метода электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии в качестве инструмента "зеленой аналитической химии".

Работа выполнена в рамках проектов Госзадания Минобрнауки РФ № 4.2612.2017/ПЧ) и гранта РФФИ (16-03-00146-а) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр», уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

Цель диссертационной работы - разработка условий определения легколетучих элементов (As, Cd, Pb) в суспензиях растительных материалов, почвах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с железо- и кобальтсодержащими химическими модификаторами на основе активированного угля.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- квантово-химическое обоснование выбора металлов-модификаторов для ЭТААС определения изучаемых аналитов;
- разработка схемы синтеза смешанных кобальт- и железосодержащих ХМ на основе активированного угля;
- изучение эффективности синтезированных химических модификаторов при ЭТААС определении легколетучих элементов (As, Cd, Pb) в исследуемых объектах;
- разработка методики ЭТААС определения As, Cd, Pb в экологических объектах с дозированием в ГП суспензий;
- апробация методики ЭТААС анализа объектов окружающей среды с применением новых ХМ.

Научная новизна. Проведено квантовохимическое обоснование железо- и кобальтсодержащих химических модификаторов для ЭТААС определения As, Cd и Pb в ряде объектов окружающей среды. Методами термодинамического моделирования и квантовохимических расчетов показана эффективность предложенных составов химических модификаторов на основе активированного

угля для термостабилизации исследуемых легколетучих элементов при ЭТААС определениях аналитов.

Для разработки методик ЭТААС определения элементов изучены и описаны термохимические процессы взаимодействия разработанных химических модификаторов с аналитами в графитовой печи электротермического атомизатора.

Практическая значимость. Разработана схема определения As, Cd, Pb в пробах морских водорослей и почвах с использованием железо- и кобальтсодержащих химических модификаторов на основе активированного угля. Используемая техника анализа суспензий характеризуется экологической безопасностью и исключает накопление агрессивных отходов.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты квантово-химических расчетов энергетики взаимодействия металлической поверхности железа и кобальта с определяемыми элементами (As, Se, Cd, Pb);

- результаты теоретического обоснования (методом термодинамического моделирования) схемы синтеза железо- и кобальтсодержащих химических модификаторов с использованием активированного угля;

- результаты термического анализа синтезированных химических модификаторов и предполагаемые термохимические процессы при их нагреве в инертной атмосфере до 1200 – 1400 °С;

- результаты исследований методом ЭТААС термостабилизирующей эффективности разработанных железо- и кобальтсодержащих ХМ на основе активированного угля;

- аналитические схемы ЭТААС определения мышьяка, кадмия и свинца в суспензиях природных объектов (растительные материалы, почвы) с использованием разработанных ХМ.

Личный вклад автора состоял в постановке и выполнении экспериментальных исследований, участии в постановке цели и задач исследований и интерпретации результатов, написании статей, подготовке

докладов, выступлениях на конференциях и практической апробации полученных результатов.

Апробация работы. Результаты работы доложены в рамках следующих научных мероприятий: II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2015 г.), I региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 2016 г.), V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 2018 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на ... страницах машинописного текста, содержит 9 таблицы и 46 рисунка, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, общих выводов и списка цитируемой литературы из 264 наименований.

1 Литературный обзор

Экологический мониторинг предусматривает определение содержания токсичных элементов в объектах, от которых в первую очередь зависит здоровье человека. В настоящем исследовании выбраны в качестве определяемых элементов мышьяк, кадмий и свинец, как обязательные для контроля в продуктах питания, водах, почвах и растениях.

1.1 Характеристика определяемых элементов

Мышьяк относится к числу сравнительно мало распространенных элементов. Среднее его содержание в земной коре оценивается в 2-10%. В настоящее время мышьяк можно обнаружить в атмосфере, водах, почвах и донных осадках. Мышьяк является очень подвижным элементом и его соединения способны по различным механизмам трансформироваться друг в друга. В атмосферу мышьяк попадает как из природных источников (например, выветривание горных пород), так и в результате антропогенной деятельности. Мышьяк обнаружен в более чем 245 минералах: 60% арсенаты (соли мышьяковой кислоты). 20% сульфиды, 20% арсениды, арсениты, оксиды, самородный мышьяк. Земная кора и скалы содержат в среднем 2-3 мкг/г As. В песках и песчаных камнях содержание мышьяка обычно невелико, в углях – значительно (обычно это 2,5 мкг/г, но иногда до 35 мг/г). Основными минералами, содержащими мышьяк являются: арсенопирит, кобальтит, реальгар, аурипигмент, прустит, энаргит, теннантит, арсенолит, клаудетит, лёллинит, николлит. Из пород мышьяк вымывается и попадает в водоемы. В атмосферу он попадает при низкотемпературном испарении (около 26000 тонн в год) и в результате вулканической активности (около 17000 тонн в год).

Свинец. Основными антропогенными источниками поступления свинца в окружающую среду являются двигатели внутреннего сгорания, свинецсодержащие пестициды (теперь запрещены), придорожная пыль, почва

вокруг некоторых предприятий и др. Но главным источником загрязнения окружающей среды свинцом до недавнего времени являлось автомобильное топливо. Автотранспорт выносил в атмосферу до 70% общего поступления свинца, а по некоторым оценкам даже до 80%. Использование этилированного бензина (с высоким содержанием свинца) приводило к повсеместному загрязнению атмосферного воздуха этим высокотоксичным тяжелым металлом. В современных городах до сих пор он присутствует в почве и водоемах. Так как оксиды и соли тяжелых металлов почти не разрушаются со временем, они постепенно накапливаются в среде обитания человека. Из атмосферы через почву и воды ионы металлов мигрируют в растения, а из них в организмы животных и человека.

Кадмий. В повышенных концентрациях кадмий токсичен, особенно в сочетании с другими веществами. Кадмий усиленно накапливается при недостатке цинка и селена. Избыточное поступление кадмия в организм может приводить к анемии, поражению печени, кардиопатии, эмфиземе легких, остеопорозу, деформации скелета, развитию гипертонии. Больше всего кадмия человек получаем с растительной пищей. Кадмий легко переходит из почвы в растения, которые поглощают до 70% кадмия из почвы и лишь 30%- из воздуха. Это и предопределяет необходимость контроль его содержания в объектах окружающей среды.

1.2 Экологический мониторинг объектов окружающей среды

Экологический мониторинг (мониторинг окружающей среды) — комплексные наблюдения за состоянием окружающей среды, в том числе компонентов природной среды, естественных экологических систем, за происходящими в них процессами, явлениями, оценка и прогноз изменений состояния окружающей среды [1]. Антропогенный фактор является основным источником загрязнения окружающей среды. Более остро эта проблема встала в конце 20-го века, т.к. новый виток развития науки и техники дал толчок росту

промышленности во всем мире и, следовательно, выросли объемы поступления отходов в окружающую среду. Вопросы, касающиеся проведения экологического мониторинга впервые рассматривались в 1972 году в Стокгольме на конференции ООН по проблемам окружающей среды. По ее итогам была принята Стокгольмская декларация, установившая 26 принципов сохранения окружающей среды. В течение десяти лет после конференции в странах были открыты около ста министерств охраны окружающей среды [2].

Среди многочисленных мероприятий обеспечения комплексного наблюдения за состоянием окружающей среды особое место занимает контроль токсичных элементов в водах, почвах, донных осадках, биологических и растительных объектах. Повышение содержания токсичных элементов (As, Cd, Pb, Hg и т.п.) в растительных материалах и донных отложениях природных водоемов, несомненно, является индикатором ухудшения состояния окружающей среды в районах добычи и переработки нефти, газа, полезных ископаемых, а также прилегающих к ним территорий. Предельно допустимые концентрации (ПДК) в растительных образцах, установленные в России, варьируются (мг/кг): свинец – от 0,3 до 2,0; кадмий – от 0,03 до 0,1; мышьяк – от 0,1 до 0,5; ртуть – от 0,01 до 0,03 [3]. В почвах (мг/кг): свинец – 32; кадмий – 0,5; мышьяк – 2,0; ртуть – 2,1 [4]. При определении токсичных элементов широкое распространение получили инструментальные методы: атомная спектрометрия, масс-спектрометрия, вольтамперометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия. Каждому из этих методов, наряду с его особенностями, присущи свои недостатки. Рассмотрим возможности этих методов применительно к интересующим нас объектам окружающей среды.

1.2.1 Воды (пресная, морская и сточная)

В настоящее время существует высокое разнообразие аттестованных методик по анализу сточных, природных (морских и пресных) и питьевых вод. Самыми простыми, с точки зрения пробоподготовки, и универсальными являются

методы атомной спектрометрии, особенно атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), характеризующейся возможностью одновременного определения большого количества элементов. Например, методики [5] позволяют определить одновременно более 30 элементов. Определяемые содержания варьируются от 0,0001 до 500 мг/л. Пробоподготовка для питьевых и природных вод заключается в подкислении и фильтрации проб, для сточных вод – мокрая минерализация, либо микроволновое разложение. Понизить уровень определяемых содержаний элементов вполне возможно с применением методов предварительного концентрирования. Так при определении 14 элементов в природной воде методом ИСП-АЭС удалось достичь пределов определения на уровне десятых долей мкг/л [6].

При использовании рентгенофлуоресцентного метода анализа элементы в жидких пробах можно определить после твердофазной экстракции подходящим сорбентом с последующим измерением их содержаний в нем [7,8]. Достигнутые пределы обнаружения составили, например, для мышьяка десятые доли мкг/л. В работе [9] анализ проводили с использованием метода рентгенофлуоресцентной спектрометрией полного отражения, в воде определяли 9 элементов, рассчитанные пределы обнаружения находятся на уровне десятков мкг/л.

Наряду с выше перечисленными методами, к многоэлементными методам анализа можно отнести вольтамперометрию, например, методики определения Bi , Cd , Mn , Cu , As , Hg , Pb , Sb и Zn в питьевой воде которые предусматривают применение в качестве пробоподготовки мокрую минерализацию и обработку УФ излучением [10, 11, 12]. Минимально определяемые концентрации находятся на уровне десятых долей мкг/л.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [13, 14, 15, 16, 17] позволяет одновременно определять 62 элемента. Пробоподготовка заключается в подкислении пробы азотной кислотой. Уровень определяемых концентраций достигает десятых долей нг/л.

Достаточно широко используется при анализе водных объектов атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) [18]. Классический вариант (метод Уолша)

этого метода характеризуется последовательным определением элементов (одноэлементный), что является достаточно серьезным его ограничением для применения в экологическом мониторинге [19]. Использование источников сплошного спектра в сочетании со специальной программой измерений (200 – 400 измерений спектра за 1 секунду) и схемы атомно-абсорбционной спектроскопии низкого и высокого разрешения позволяет проводить действительно одновременный многоэлементный атомно-абсорбционный анализ. Данное направление может быть использовано при электротермическом варианте атомизации, т.к. при атомизации в пламени пределы обнаружения элементов существенно отличаются друг от друга. При таких измерениях можно определить порядка 20 элементов используя одну температурно-временную программу. Но пока такие приборы находятся только на стадии разработки. Вариант с пламенной атомизацией значительно уступает по пределам обнаружения методам ИСП-МС и ИСП-АЭС – предел обнаружения на уровне десятых долей мг/л [20]. Атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ЭТААС) по чувствительности не уступает им, а по легким элементам и превосходит [21]. Кроме того, при наличии спектрометров, работающих в режиме одновременных многоэлементных измерений, существенно сокращается время анализа.

1.2.2 Биологические и растительные пробы

По сравнению с пробами воды растительные образцы имеют более сложный матричный состав. Для устранения такого рода помех, как правило, требуется деструкция анализируемого материала и перевод его в растворенное состояние. Большая часть используемых методик предполагает сухую или мокрую минерализацию [22, 23]. Широкое применение для разложения растительных и биологических проб нашло микроволновое разложение. Например: ИСП-АЭС определение тяжелых металлов в образцах бычьей печени, шпинате и листьях растений [24, 25, 26, 27], рыбе и меде [28]; ИСП-МС анализ растений [29, 30], пищевых продуктов [31, 32, 33, 34]; ААС определение тяжелых металлов в

объектах биологического и растительного состава [35]. Метод ИСП-МС анализ позволяет достичь пределов определения на уровне единиц нг/кг. Методы ИСП-АЭС и ЭТААС позволяют минимально определять десятые доли мкг/кг.

При РФА пробоподготовка чаще всего не требуется, т.к. данным методом можно анализировать твердые образцы [36, 37]. Пределы обнаружения составляют порядка сотых долей мг/г.

Следует отметить, что электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой печью способна успешно проводить аналитические измерения с дозировкой непосредственно твердой пробы анализируемого материала. Это реализуется в двух вариантах: дозирование суспензий и введение в графитовую печь навески твердой пробы. Если техника дозирования суспензий может быть выполнена с использованием стандартного дозирочного инструмента для жидкостей, то для варианта анализа навесок твердой пробы в настоящее время разработаны и производятся различные устройства или приставки ЭТААС анализа твердых проб. Например, блок solid AA к атомно-абсорбционным спектрометрам ContrAA (Analytik Jena). Пределы обнаружения составляют порядка десятых долей мг/кг [20].

Анализ твердых проб осуществляется методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров (ДАЭС МАЭС) [38, 39] или ИСП-АЭС и ИСП-МС с дополнительным электротермическим испарителем [40, 41]. По пределам обнаружения эти методы не уступают ЭТААС, но имеется недостаток (для ДАЭС МАЭС) – это калибровка, необходимо индивидуально для каждой пробы подбирать калибраторы, т.к. матричные влияния различны для каждого типа образца. Кроме того, для методов с индуктивно-связанной плазмой необходим блок электротермического испарения.

1.2.3 Почва и донные отложения

Наиболее экспрессным при анализе почв и донных осадков оказывается метод РФА. Прободготовка сводится к измельчению анализируемого материала и приготовлению таблеток [42]. Минимально определяемые содержания при этом составляют 10^{-3} % и выше. Такая чувствительность анализа не позволит обеспечить контроль токсичных элементов на уровне 0,1 ПДК и тем более своевременно выявить тенденцию их накопления. Применение методов атомной спектроскопии и масс-спектропии представляется более целесообразным.

Контроль тяжелых металлов и других токсичных элементов предусматривает определение нескольких форм элементов: подвижные, кислоторастворимые и валовое содержание. Пробоподготовка при этом различается в зависимости от исследуемой формы. Так, для определения подвижных форм элементов применяют их экстракцию азотной кислотой. При определении кислоторастворимых форм дополнительно используют перекись водорода. Определение валового содержания предусматривает минерализацию проб смесью соляной и азотной кислот с последующим разложением в плавиковой кислоте. Аналогичную кислотную смесь используют и в сочетании с микроволновой обработкой [43, 44]. Альтернативный метод разложения образцов почвы [45] это СВЧ индуцированное сжигание в смеси кислот для последующего ИСП-МС и ИСП-АЭС определение мышьяка, кадмия и свинца. При этом отмечено существенное сокращение времени подготовки образца к анализу.

Пределы определения в почвах и донных отложениях для ИСП-АЭС достигают единиц нг/г, для ИСП-МС – сотых долей нг/г [45]. Также ИСП-МС анализ иногда совмещают с хроматографией, чтобы минимизировать влияние компонентов матрицы [46]. Для экомониторинга, предлагается возможность применения дифференциально-импульсной полярографии на стационарном ртутно-капельном электроде [47]. Минимально определяемые концентрации при определении Sb, Cu и Pb в почве - единицы мг/кг.

При ЭТААС анализе существует возможность прямого анализа твердых образцов или дозирование суспензии в графитовую печь (ГП), пределы обнаружения можно снизить до единиц мкг/кг.

Сопоставление параметра чувствительности рассмотренных инструментальных методов анализа позволяет сделать однозначный вывод о преимуществе метода ИСП-МС при контроле содержания тяжелых металлов в почвах, донных осадках, растениях и биологических материалах. Возможность одновременного определения необходимого перечня элементов также свидетельствует в пользу этих методов. В тоже время их специфика делает необходимым применение процедур деструкции проб и перевода их в раствор. Это существенно повышает риск загрязнения анализируемого материала, предопределяет необходимость использования агрессивных химических реагентов и делает неизбежным образование таких же агрессивных отходов в ходе выполнения аналитических работ. В противоположность этому метод электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии при несколько худшей чувствительности (не более чем на порядок) в сравнении с ИСП-МС и не уступающим в этом отношении ИСП-АЭС способен анализировать твердые пробы. Это, в свою очередь, исключает недостатки, присущие остальным методам.

Таким образом, в продолжении работы необходимо более подробно рассмотреть возможности и современные достижения метода электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии в целом и применительно к решению задачи экоаналитического контроля токсичных элементов в почвах, донных осадках и отложениях, растительных и биологических материалах.

1.3 Применение метода ЭТААС в аналитической практике

Практическое применение метода атомно-абсорбционной спектроскопии получил в пятидесятые годы 20-го века. Основной толчок развитию метода дал Алан Уолш предложивший вариант определения элементов в пламени пропан-

воздух. Позже в 1960-х годах Львов и Массман предложили конструкции графитовой печи, которая в последствии стала применяться при ЭТААС анализе. Пламенный метод значительно уступает ЭТААС в чувствительности, практически на три порядка. Также к достоинствам электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии можно отнести высокую точность определения, прямой анализ твердых проб, небольшой расход пробы анализируемого материала, высокая степень автоматизации анализа. Но в то же время существует и ряд недостатков, например, наличие фоновых помех, узкий диапазон градуировочных зависимостей, невозможность многоэлементного анализа. Несмотря на все недостатки метод ЭТААС достаточно широко применяют в аналитических лабораториях, как на производстве, так и в исследовательских центрах. За последние десять лет удалось достигнуть большого прорыва в работе по устранению большинства недостатков атомно-абсорбционной спектрометрии. Так в 2004 году были выпущены первые образцы спектрометров высокого разрешения с источником сплошного спектра HR-CS-AAS (High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry; атомно-абсорбционная спектрометрия высокого разрешения с источником непрерывного спектра) серии ContrAA, в конструкции которого вместо множества одноэлементных источников спектра используют ксеноновую лампу высокого давления с короткой дугой. Приборы HR-CS-AAS, помимо всех функций традиционной атомно-абсорбционной спектрометрии, имеют ряд дополнительных преимуществ: отсутствие дополнительного источника спектра для коррекции фона, наличие единственного источника для определения всех элементов, использование дискретных компонентов молекулярных полос поглощения, что позволяет определять галогены, фосфор и серу, избежать потери чувствительности измерения при корректировке фонового поглощения и др. Но все же и у этих приборов есть свои недостатки – их высокая стоимость по сравнению со спектрометрами с селективными источниками спектра, невозможность многоэлементного анализа.

В последние годы разработан спектрометр низкого разрешения LR-CS-AAS (Low-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry; атомно-

абсорбционная спектрометрия низкого разрешения с источником непрерывного спектра). Такой подход позволяет проводить действительно одновременный многоэлементный атомно-абсорбционный анализ. Наибольшую эффективность данное направление получило при электротермическом варианте атомизации, т.к. при атомизации в пламени пределы обнаружения элементов существенно отличаются друг от друга. При ЭТААС определении можно определять порядка 20 элементов используя одну температурно-временную программу. Но пока такие приборы находятся только на стадии разработки и не имеют промышленных образцов [20].

К основным прорывам можно отнести и создание приспособлений для прямого анализа твердых проб. Реализация такого вида анализа позволяет достигнуть лучших пределов обнаружения за счет отсутствия разбавления пробы и, при оптимизации температурно-временной программы, возможность построения градуировочных зависимостей по водным растворам. На данный момент этот метод анализа применяется в основном при определении легко и среднелетучих летучих элементов.

Таблица 1 – Примеры электротермического атомно-абсорбционного спектрометрического анализа

Определяемый элемент	Анализируемый образец	Проба, вносимая в ГП	Модификатор	Коррекция фона	Схема ААС	Литература
1	2	3	4	5	6	7
Cr, Ni, V	Почва	Суспензия	HF+HNO ₃	дейтериевая	Схема Уолша	[48]
Cd, Cu, Pb	Почва и донные отложения	Раствор	Sc+Pd+NH ₄ NO ₃	– // –	– // –	[49]
Cd, Cr, Pb	Морские осадки	Суспензия	Ir, Zr	– // –	– // –	[50]
Cd, Pb	Осадки сточных вод	Раствор	NH ₄ H ₂ PO ₄	– // –	– // –	[51]
Sb	Морские осадки	Суспензия	Pd+Mg	– // –	– // –	[52]
Cr (VI)	Почва	Раствор	-	Зеемановская	– // –	[53]
Cd, Hg, Pb	Речные и морские осадки	Суспензия	-	дейтериевая	– // –	[54]
Cd, Fe	Осадки сточных вод	Раствор	-	ЭТААС-ВР*	ЭТААС-ВР*	[55]
As	Морские осадки	Раствор	-	дейтериевая	Схема Уолша	[56]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Ag, Au	Почва, осадки сточных вод	Раствор	-	дейтериевая	Схема Уолша	[57]
Sb	Почва, осадки	Суспензия	Ir+Nb, Ir+W+ политетра- фторэтилен	- // -	- // -	[58]
As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Tl	Осадки	Раствор	Pd+Mg	Зеемановская	- // -	[59]
V	Почвы, осадки	Суспензия	Ir+Nb	дейтериевая	- // -	[60]
As, Se	Осадки	Раствор	Zr+Ir	Зеемановская	- // -	[61]
As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni	Морские осадки	Навески проб	Ir	ЭТААС-ВР*	ЭТААС-ВР*	[62]
Hg	Морские осадки	Навески проб	Pd+Mg	- // -	- // -	[63]
As	Почва	Суспензия	-	дейтериевая	Схема Уолша	[64]
Cu, Sb	Порох	Раствор	-	Зеемановская	- // -	[65]
Cu	Нефтепродукты	Раствор	-	дейтериевая	- // -	[66]
Cu, Co, Pb	Нефтепродукты	Раствор	HNO ₃	Зеемановская	- // -	[67]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Co	Биологический материал	Раствор	-	ЭТААС-ВР*	ЭТААС-ВР*	[68]
Hg	Биологический материал	Навески проб	-	-	Схема Уолша	[69]
As, Se	Биологический материал	Раствор	Pd+Mg	-	- // -	[70]
Cu	Вино	Раствор	Pd+Mg	Зеемановская	- // -	[71]
Cd	Пищевые продукты и биологические образцы	Раствор	-	- // -	- // -	[72]
Cu, Zn	Плазма крови	Раствор	-	дейтериевая	- // -	[73]
Ni	Безалкогольные напитки	Раствор	Mg(NO ₃) ₂	Зеемановская	- // -	[74]
Pb	Удобрения	Суспензия	Pd	дейтериевая	- // -	[75]
Ag, Au, Bi	Спирт	Раствор	Zr	- // -	- // -	[76]
Al, Co, Cu, K, Mn, Ni	Оливковое масло	Раствор	-	Зеемановская	- // -	[77]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Ag	Почва	Навески проб	Pd, HNO ₃	Зеемановская	Схема Уолша	[78]
Pb, Cd	Растительные образцы	Суспензия	Pd+активированный уголь	дейтериевая	- // -	[79]
Mo, V	Бензин	Раствор	-	Зеемановская	- // -	[80]
Hg, Cd, Mn, Pb, Sn	Морепродукты	Навески проб	-	- // -	- // -	[81]
Hg, Cd, Pb	Кровь	Раствор	Triton X-100	- // -	- // -	[82]
Zn	Мясо	Суспензия	Pd	- // -	- // -	[83]
Se	Биологические ткани	Раствор	Pd+Mg	- // -	- // -	[84]
V	Нефть	Раствор	-	дейтериевая	ЭТААС-ВР*	[85]
Sb	Природные объекты	Суспензия	-	- // -	Схема Уолша	[86]
Sb	Плазма крови	Раствор	Zr+Rh	- // -	- // -	[87]
Pb	Моча	Раствор	Zr+Rh, Ir, Ir+Rh	- // -	- // -	[88]
Al, Cu, Fe	Кокосовое молоко	Раствор	HNO ₃ , Triton X-100	Зеемановская	- // -	[89]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Cd, Pb	Биологические материалы	Раствор	Pd	Зеемановская	Схема Уолша	[90]
Cd, Pb, Se, Tl, Ni, Co, Cr	Краски	Навески проб	Pd, Mg(NO ₃) ₂	– // –	– // –	[91]
B	Растительные ткани	Навески проб	W+лимонная кислота	– // –	– // –	[92]
Zn	Человеческая слюна	Раствор	Triton X-100	– // –	– // –	[93]
P	Мед, молоко, детские смеси	Суспензия	Pd+Mg	дейтериевая	– // –	[94]
Al	Плазма крови	Раствор	Mg(NO ₃) ₂	– // –	– // –	[95]
Si	Биологические материалы	Навески проб	Pd+Mg	дейтериевая	– // –	[96]
Cd, Pb	Рыба	Навески проб	Pd+Mg+ Triton X-100	– // –	– // –	[97]
Pb	Уксус	Раствор	Ru+ Pd+Mg	Зеемановская	– // –	[98]
Sb	Моллюски	Раствор	Pd+Mg	дейтериевая	– // –	[99]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
As, Cu, Pb	Сахарный тростник	Раствор	W+ Pd+Mg	Зеемановская	ЭТААС-ВР*	[100]
V	Плазма крови	Раствор	Rh	дейтериевая	Схема Уолша	[101]
Mn	Осадки и корм для рыб	Суспензия	Pd	ЭТААС-ВР*	- // -	[102]
V	Топливо	Раствор	-	Зеемановская	- // -	[103]
Cu, Fe, Mn, Zn	Кокосовая мякоть	Раствор	Triton X-100, HNO ₃ , H ₂ O ₂	- // -	- // -	[104]
Al, Cu, Co, Cr, K, Ni, Mn, Pb	Растительные масла	Раствор	-	- // -	- // -	[105]
Pb	Планктон	Суспензия	Pd+Mg	- // -	- // -	[106]
Se	Человеческая сперма	Суспензия	Pd	- // -	- // -	[107]
Cd, Co Cr, Pb	Кровь	Раствор	Pd+Mg	- // -	- // -	[108]
Pb	Кровь	Раствор	NH ₄ H ₂ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂	- // -	- // -	[109]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
V	Человеческие волосы	Суспензия	Triton X-100	Зеemanовская	Схема Уолша	[110]
Ni, V	Нефть	Навески проб	Triton X-100+Pd	дейтериевая	- // -	[111]
As, Cd, Pb,	Мясо рыб	Раствор	NH ₄ H ₂ PO ₄ , Pd+Mg	- // -	- // -	[112]
Cd	Краски	Раствор	LaCl ₃	Зеemanовская	- // -	[113]
Cr	Вода	Раствор	Pd+HF	- // -	- // -	[114]
Pd, Ti, Cu	Смеси на основе фенола	Раствор	-	- // -	- // -	[115]
Ba, Cr, Mo	Топливо	Раствор	-	- // -	ЭТААС-ВР*	[116]
Cd, Pb	Кровь	Раствор	W+Rh, NH ₄ H ₂ PO ₄	- // -	- // -	[117]
Li	Моча	Раствор	HNO ₃	- // -	Схема Уолша	[118]
As, Cu, Pb	Сахарный тростник	Раствор	W+ Pd+Mg	- // -	ЭТААС-ВР*	[119]
Pb	Нефть	Раствор	Triton X-100+Pd	дейтериевая	Схема Уолша	[120]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Se	Яйца	Раствор	Pd	Зеемановская	Схема Уолша	[121]
Hg	Вакцина	Раствор	Pd	дейтериевая	– // –	[122]
Fe	Протеин	Раствор	-	Зеемановская	– // –	[123]
As, Pb	Косметика	Раствор	Pd+Mg	– // –	– // –	[124]
As, Bi, Pb, Sb, Se, Co, Cr, Cu, Fe, Mn	Молоко	Раствор	W+Ru+ Pd+Mg, W+Rh+ Pd+Mg	– // –	ЭТААС-ВР*	[125]
Cd, Pb	Органический раствор	Раствор	H ₂ O ₂	дейтериевая	Схема Уолша	[126]
Cd	Вино	Раствор	Pd	Зеемановская	– // –	[127]
Cd, Cu	Биологические пробы	Раствор	Pd+Mg	Зеемановская	– // –	[128]
Cr, Cd, Mn, Ni, Pb	Кровь, моча, волосы	Раствор	Pd+Mg, NH ₄ H ₂ PO ₄	– // –	– // –	[129]
Mn, Ni, Pb, Sb	Топливо	Раствор	Ir+Pd, Ir+Mg	– // –	ЭТААС-ВР*	[130]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Cd, Pb	Рыба	Раствор	Pd+Mg, NH ₄ H ₂ PO ₄	Зеemanовская	Схема Уолша	[131]
Cd, Pb	Пластик	Навески проб	Pd+Mg	дейтериевая	- // -	[132]
Pt	Биологические пробы	Раствор	-	Зеemanовская	- // -	[133]
Cd, Tl, Pb	Топливо	Раствор	Pd, Ru	дейтериевая	- // -	[134]
As	Детское питание	Раствор	Pd, Pd+Ce(IV)	- // -	- // -	[135]
Sb	Моллюски	Суспензия	Pd+Mg	- // -	- // -	[136]
Cu, Fe	Топливо	Раствор	-	- // -	- // -	[137]
Ni, Co	Волосы	Раствор	-	- // -	- // -	[138]
Ni, V	Нефть	Раствор	-	Зеemanовская	- // -	[139]
Al, Be, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Tl	Биологический материал	Раствор	NH ₄ NO ₃ , Pd(NO ₃) ₂	-	- // -	[140]
Cu, Cr, Pb	Топливо	Раствор	NH ₄ H ₂ PO ₄ +Mg(NO ₃) ₂	Зеemanовская	- // -	[141]
As, Cd	Топливо	Навески проб	Pd+Mg+ Triton X- 100	дейтериевая	- // -	[142]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Cr	Растительные образцы	Навески проб	-	Зеемановская	ЭТААС-ВР*	[143]
Cr	Топливо	Навески проб	-	- // -	Схема Уолша	[144]
As, Se, Pb, Cd	Природные объекты	Раствор	Аскорбиновая кислота, Ni(NO ₃) ₂	- // -	- // -	[145]
V, Ni, Cu, Cr, Mo, Ag, Pb	Смазочные материалы	Раствор	Ir	дейтериевая	- // -	[146]
Mo, Ti	Моча	Навески проб	Pt	Зеемановская	ЭТААС-ВР*	[147]
Se, Cr, Cu	Пищевые красители	Раствор	Pd+Mg, Mg	- // -	Схема Уолша	[148]
Al, Mn, Pb, Cd, Cu, Fe	Топливо	Раствор	Zr, Ir	- // -	ЭТААС-ВР*	[149]
Cd, Cr	Биологические материалы	Навески проб	-	- // -	- // -	[150]
Co, Cu, Pb, Se	Топливо	Раствор	Pd(NO ₃) ₂	- // -	- // -	[151]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
As	Мука	Раствор	Pd	дейтериевая	Схема Уолша	[152]
Al, Be, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Se, Tl	Кровь	Раствор	NH ₄ NO ₃ , Pd(NO ₃) ₂	Зеемановская	– // –	[153]
Pb	Косметика	Навески проб	Pd+Mg	– // –	ЭТААС-ВР*	[154]
Cr	Детское питание	Навески проб	H ₂ O ₂ +этанол+ HNO ₃	– // –	– // –	[155]
As	Морепродукты	Навески проб	Pd+Mg+ Triton X- 100	– // –	– // –	[156]
Sb	Пластик	Навески проб	Pd+Mg	Зеемановская	– // –	[157]
M, Ni, Rb, Sr	Растительные материалы	Навески проб	-	– // –	ЭТААС-ВР*	[158]
Cu	Биологические материалы	Раствор	Ir+Ru, Ir+Pt	дейтериевая	Схема Уолша	[159]
Si	Растительные материалы	Навески проб	Rh+Pd+Mg	Зеемановская	ЭТААС-ВР*	[160]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
As, Cd, Pb, Se	Растительные материалы	Раствор	Pd+Mg	Зеемановская	Схема Уолша	[161]
Cd	Уголь	Суспензия	Pd+Mg, W+Ir, W+Ru	дейтериевая	- // -	[162]
Au, Pt, Pd	Соляные породы	Раствор	-	- // -	- // -	[163]
Be	Вода и уголь	Раствор	W+Zr	ЭТААС-ВР*	- // -	[164]
Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V	Аэрозоль	Раствор	Pd, Mg	дейтериевая	- // -	[165]
As	Угли, руды	Раствор	Ni	Зеемановская	Схема Уолша	[166]
As, Sb, Sn	Аэрозоль	Навески проб	Ir	дейтериевая	- // -	[167]
As, Sb, Sn	Пыль	Суспензия	-	Зеемановская	- // -	[168]
Si	Аэрозоль	Суспензия	Zr+Co	- // -	- // -	[169]
Pb	Аэрозоль	Раствор	-	ЭТААС-ВР*	ЭТААС-ВР*	[170]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Cd, Co, Pb	Угли	Суспензия	Pd(NO ₃) ₂ , NH ₄ H ₂ NO ₃	дейтериевая	Схема Уолша	[171]
Ag	Пыль	Навески проб	Ru	ЭТААС-ВР*	ЭТААС-ВР*	[172]
Cd, Tl	Сланцы	Навески проб	Pd+Mg	Зеemanовская	Схема Уолша	[173]
Au	Горные породы, руды	Суспензия	-	ЭТААС-ВР*	ЭТААС-ВР*	[174]
Cd, Cu, Ni, Pb	Аэрозоль	Раствор	-	- // -	- // -	[175]
Te	Сера	Раствор	Ir	дейтериевая	Схема Уолша	[176]
Hg	Золото	Раствор	Pd+аскорбиновая к-та	Зеemanовская	- // -	[177]
Cr	BaSO ₄	Навески проб	Лимонная к-та, (NH ₄) ₃ PO ₄ , Pd+Mg (неэфф.)	- // -	- // -	[178]
As, Cd, Hg, Pb, Sb, Zn	TiO ₂	Навески проб	Ir, графитовый порошок	- // -	- // -	[179]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Cd, Cu, Pb	Катализаторы (Al матрица)	Навески проб	-, Pd (неэфф.)	Зеемановская	– // –	[180]
Hg	Золото	Навески проб	-	– // –	– // –	[181]
Co, Cr, Mn	Цемент	Навески проб	Triton X-100	– // –	– // –	[182]
As	BaSO ₄	Навески проб	Pd+H ₂ (на стадии пиролиза)	– // –	– // –	[183]
Cd	BeO	Раствор	-	– // –	– // –	[184]
Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Pb	Углеродные нанотрубки	Навески проб	-	дейтериевая	– // –	[185]
Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb	MoO ₃	Раствор	-	Зеемановская	– // –	[186]
Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb, Zn	AlN	Навески проб	-	– // –	Схема Уолша	[187]
Pb	Антациды Al и Mg	Суспензия	-	– // –	– // –	[188]
Cd	Удобрения	Суспензия	Pd+Mg, Ir	ЭТААС-ВР*	ЭТААС-ВР*	[189]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb	WO ₃	Раствор	-	Зеемановская	Схема Уолша	[190]
As, Cd, Cr, Cu, Pb, Sb	Синтетический аморфный кремний	Навески проб	Pd, HNO ₃ , графитовый порошок	- // -	- // -	[191]
Cu, Hg	Удобрения	Навески проб	KMnO ₄ (для HG)	ЭТААС-ВР*	ЭТААС-ВР*	[192]
Pb	Стекло	Навески проб	Pd+Mg	- // -	- // -	[193]
Pb	Вода	Раствор	Ir+W+HF	дейтериевая	Схема Уолша	[194]
V	Вода	Раствор	NH ₄ H ₂ PO ₄	Зеемановская	- // -	[195]
Sb	Вода	Раствор	NH ₄ H ₂ PO ₄	- // -	- // -	[196]
Cu, Mn	Вода	Раствор	HF	- // -	- // -	[197]
Ag, Cd, Pb, Tl	Вода	Раствор	-	дейтериевая	- // -	[198]
Al	Вода	Раствор	Zr	Зеемановская	- // -	[199]
V	Вода	Раствор	NH ₄ H ₂ PO ₄	дейтериевая	- // -	[200]
Al	Вода	Раствор	-	- // -	- // -	[201]
Mn	Вода	Раствор	-	- // -	- // -	[202]

*Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия высокого разрешения с источником сплошного спектра

Все объекты исследования методом ЭТААС мы разделили на следующие группы (таблица 1):

1 Природные пробы:

1.1 с низким содержанием органической матрицы;

1.2 с высоким содержанием органической матрицы;

1.3 неорганические пробы.

2 Синтетические материалы.

3 Воды

1.3.1 Природные объекты с низким содержанием органической матрицы

К этой группе относятся почвы, морские и речные осадки, взвеси, осадки сточных вод и др. Преобладающей частью этих объектов является неорганическая матрица, которая главным образом влияет на формирование аналитические сигналы определяемых элементов. Из числа опубликованных работ по ЭТААС анализу данного вида проб чаще всего использована схема атомно-абсорбционного анализа с селективными источниками света [48-54, 56-61, 64]. Метод HR-CS-AAS также использован, но меньше [55, 62, 63], что характерно и для других видов анализируемых объектов. Это можно объяснить соответствующим соотношением количеств атомно-абсорбционных спектрометров на данный момент времени.

Подготовку проб к анализу проводят путем кислотной деструкции с использованием смеси серной и азотной кислот (для удаления органической матрицы), затем добавляли соляную кислоту и пероксид водорода (для растворения осадка) [54], азотной и плавиковой кислот [55], соляной, азотной и плавиковой кислот [57]. Также используют микроволновую пробоподготовку. Практически во всех случаях смесь кислот для разложения одинакова (смесь плавиковой, азотной и соляной кислот) [59, 61]. Такой подход ЭТААС анализа, предусматривающего полный перевод анализируемого материалов в жидкое состояние, предопределяет неизбежное образование соответствующих количеств

агрессивных отходов и вносит риск загрязнения образца. Определяемые содержания элементов по данной схеме анализа составили, например: в почвах Cr – 0,07 мкг/г [53]; в осадках Cd – 0,03 мкг/г, Fe – 90 мкг/г [55]; в морских осадках As – 1,0 мкг/г; в осадках As – 0,11 мкг/г, Cd – 0,001 мкг/г, Cr – 0,022 мкг/г, Cu – 0,04 мкг/г, Ni – 0,2 мкг/г, Pb – 0,03 мкг/г, Tl – 0,003 мкг/г [59]. Приблизительно такое же количество работ опубликовано с применением техник анализа суспензий [48, 50, 52, 54, 58, 60, 64] и навесок твердых проб [62, 63]. В обоих случаях необходимо соблюдения высоких требований гомогенности анализируемых проб поскольку уровень анализируемых навесок составляет единицы мг (для суспензий) и доли мг (анализ навесок твердых проб). Но при этом достигаются лучшие метрологические характеристики результатов определений. Так, например, пределы обнаружения при определении никеля в осадках по методу дозирования суспензии [48] и с предварительной кислотной деструкцией [59] равны 0,11 и 0,20 мкг/г соответственно, при определении кадмия в почве и осадках – 0,1 мкг/л (с дозированием раствора пробы [49]) и 0,08 мкг/л (с дозированием суспензии [50]).

Необходимо отметить, что большое предпочтение отдается электротермическим атомизаторам с поперечным нагревом графитовых трубок. Они использованы при анализе растворов, например, определение хрома в почве [53], мышьяка, кадмия, меди, хрома, никеля, свинца и таллия в осадках [59], мышьяка, селена и теллура в осадках [61]. При анализе твердых проб, например, при определении мышьяка, кадмия, меди, никеля, кобальта и хрома в осадках [62], ртути в осадках проб [63]. Но все равно подавляющее большинство используют графитовые трубки, нагреваемые по концам. Они были использованы при анализе растворов, например, при определении цинка, меди, никеля, свинца и кадмия в почвах [51], мышьяка в морских осадках [56], золота и серебра в почвах и осадках [57], кадмия, меди и свинца в почвах и донных осадках [49]. А также при анализе суспензий, например, при определении хрома, никеля и ванадия [48], кадмия, хрома и свинца [50], сурьмы [52, 58], свинца, ртути и кадмия [54], железа и кадмия [55], ванадия [60], мышьяка [64] в почвах и донных осадках.

При определении элементов, в том числе и легколетучих, в таких сложных объектах приходится прибегать к использованию химических модификаторов. Как видно из данных табл.1, почти в половине случаев в качестве ХМ используют благородные металлы или их смесь с оксидом магния [52, 63] или тугоплавкими карбидами [50, 58, 60, 61, 62]. Они зарекомендовали себя как наиболее эффективные и универсальные ХМ. Металлы платиновой группы хорошо термостабилизируют определяемые элементы и на стадии пиролиза можно в достаточной мере избавиться от мешающей матрицы без потери аналита. Кроме этого, опубликованы работы, в которых не использованы ХМ при определении тех же самых элементов [53, 54, 55, 56, 57, 59, 64]. Этому способствовала более детальная оптимизация температурной программы работы электротермического атомизатора, проведенная авторами этих публикаций.

По результатам сравнения различных подходов ЭТААС анализа данного вида материалов можно сделать вывод о предпочтении использования техники дозирования суспензий. Это способствует сокращению времени пробоподготовки и использования агрессивных реактивов, возможность реализации на любом ЭТААС оборудовании. Но в тоже время факты преобладающего использования ХМ на основе благородных металлов (безвозвратные потери) требует продолжения исследований по разработке альтернативных химических модификаторов из числа менее редких и драгоценных веществ.

1.3.2 Природные объекты с высоким содержанием органической матрицы

К таким объектам можно отнести биологические и растительные материалы, пищевые продукты, нефтепродукты и др. Особенностью ЭТААС анализа такого рода проб является обязательное удаление органической матрицы, которая вносит значительные помехи в процедуру определения тяжелых металлов. По настоящее время предпочтение отдается анализу растворов, а это требует соответствующей пробоподготовки. Более 60% работ посвящены анализу природных объектов с предварительным переводением пробы в жидкое

состояние. В связи с широким распространением всевозможных систем подготовки проб анализ органических объектов стал проще, но продолжается использование агрессивных реактивов, которые потом попадают в окружающую среду, время анализа остается длительным и, в процессе пробоподготовки, происходит дополнительное разбавление пробы [65-74, 76, 77, 80, 82, 84, 85, 87-90, 93, 95, 98-101, 103-105, 108, 109, 112-131, 133-135, 137, 139-141, 145, 146, 148, 149, 151-153, 160, 162]. Хорошая альтернатива – это анализ навески пробы. Но для этого требуется дополнительная установка дозирования твердых образцов [78, 81, 91, 92, 96, 97, 111, 132, 138, 142-144, 147, 150, 154-159, 161]. Так же можно использовать метод дозирования суспензии [75, 79, 83, 86, 94, 102, 106, 107, 110, 136], не требующий дополнительного оборудования. При таком анализе пробоподготовка сводится к минимальному количеству операций, что значительно сокращает время, а также к отсутствию необходимости использования агрессивных реактивов в большом объеме.

При определении меди, кобальта и свинца в бензине по методу дозирования растворов, пределы обнаружения составили 1,5, 2,5 и 4,0 мкг/кг соответственно [67]. При определении мышьяка и селена в моче пределы обнаружения – 1,8 и 2,6 мкг/л соответственно [70]. При определении свинца, кадмия и ртути в крови пределы обнаружения составили 1,0, 0,54 и 0,6 соответственно [82]. При анализе органических удобрений по методу дозирования суспензии определяли свинец, предел обнаружения составил 9 мкг/г [75]. При определении сурьмы в экологических пробах предел обнаружения – 0,2 мкг/г [86]. При определении сурьмы в мясе моллюсков предел обнаружения составил 16 мкг/г [136]. При анализе морепродуктов по методу дозирования навесок проб определяли ртуть, кадмий, марганец, свинец и олово, пределы обнаружения составили 0,04, 0,0013, 0,012, 0,008 и 0,07 мкг/г соответственно [81]. При определении бора в растительных тканях предел обнаружения составил 0,3 мкг/г [92].

Анализ объектов данной группы, практически во всех случаях, предполагает использование ХМ [67, 70, 71, 74-76, 78, 79, 83, 84, 87-92, 94-102, 104, 106-109, 111-114, 116-122, 124-132, 134-136, 140-142, 145-149, 151-157, 159-

161]. Без применения ХМ, чаще, проводят определение нелетучих элементов (Cu, Co, Zn, Cr, V и др.) [65, 66, 68, 69, 72, 73, 77, 80-82, 85, 86, 93, 103, 105, 110, 115, 123, 133, 137-139, 143, 144, 150, 158]. В подавляющем большинстве работ описывается использование в качестве ХМ металлы платиновой группы [70, 71, 75, 78, 79, 83, 84, 90, 91, 94, 96-100, 102, 106-108, 111, 112, 114, 116, 119-122, 124, 125, 127-132, 134-136, 140, 142, 147, 148, 151-154, 156, 157, 160, 161], либо их смесь с другими модификаторами. Кроме этого используют и перманентные ХМ, такие как Zr, Ru, Rh, Ir.

1.3.3 Природные объекты неорганического состава

К данной группе относятся горные породы, угли, сланцы, руды и др. По анализу объектов этой группы единого подхода нет. Есть работы в которых описывается кислотное разложение проб [162-165, 166, 170, 175], но это трудоемко и длительно по времени. Последнее время отдается приоритет анализу по методу дозирования суспензии [168, 169, 171, 174], либо анализу навески твердой пробы [78, 167, 172, 173]. Как уже говорилось ранее, метод дозирования суспензии не столь затратный и реализуем на любом оборудовании. В работе [64], определение мышьяка в неорганической пробе, описано преимущество такого анализа, к тому же, показано, что не требуется использование ХМ, за счет низкой температуры атомизации отсутствуют значимые матричные помехи. Не мало работ где авторы используют ХМ на основе металлов платиновой группы при определении Sb [52] и Hg [63] в донных отложениях, либо перманентные модификаторы при определении Cd, Cr и Pb в донных отложениях [50], Sb [58] и V [60] в почвах и донных отложениях.

1.3.4 Синтетические объекты неорганического состава

К данной группе можно отнести такие объекты: цемент, углеродные нанотрубки, неорганические удобрения, стекло и др. обзор литературы по ЭТААС

анализу таких объектов показал, что в большинстве работ используют метод анализа навески проб [178-183, 185, 187, 191-193] и в основном определение проводят без использования ХМ [180-182, 184-187, 190].

1.3.5 Воды

К этой группе отнесли природные воды (морские, пресные, питьевые) и сточные (загрязненные, очищенные). Анализ вод, в основном, не предполагает пробоподготовки, либо она минимальна (разбавление или подкисление). Например, при анализе морской воды, пробу обрабатывали плавиковой кислотой и проводили определение меди и марганца. Пределы обнаружения составили 0,05 и 0,01 мкг/л соответственно [197]. При определении алюминия в питьевой воде, в качестве перманентного модификатора использовали Zr, предел обнаружения – 11,3 мкг/л [199]. При определении свинца в сточных водах (модификатор – Ir-W) предел обнаружения составил 1,5 мкг/л [194].

Как видно из проведенного обзора литературы в методе ЭТААС чаще всего необходимо применение химических модификаторов, поэтому необходимо рассмотреть этот раздел более подробно.

1.4 Химические модификаторы в ЭТААС анализе

Основной же проблемой ЭТААС анализа объектов окружающей среды являются матричные влияния, а при определении легколетучих элементов – потери на стадии пиролиза. Для устранения таких помех используют химические модификаторы.

Химические модификаторы - это соединения вносимы в графитовую печь одновременно с анализируемой пробой, которые позволяют резко уменьшить матричные влияния [203]. Техника «модифицирования матрицы», предложенная в 1973г. Эдигером, является в настоящее время неотъемлемым компонентом СТПП-концепции в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии

(ЭТААС) и используется при определении легколетучих элементов с целью уменьшения их преждевременное испарение на стадиях высушивания и пиролиза. Обычно же на стадии первичной термической обработки пытаются в максимальной степени удалить матрицу без потерь аналита [204, 205]. Это достигается двумя способами [203]:

- перевод соединений матрицы в легколетучие соединения;
- снижение летучести определяемого элемента.

Выбор оптимального химического модификатора является одной из основных задач ЭТААС. Неправильно выбранный модификатор может не только не уменьшить влияние матрицы, но может и сам оказывать негативное влияние на результаты анализа (в качестве помех) [206]. Подходом решения проблемы выбора модификатора матрицы является изучение механизмов их действия. Но многочисленные изучения механизмов действия не привели к однозначным рекомендациям [207, 208].

1.4.1 Классификация химических модификаторов.

Существует множество классификаций модификаторов матрицы. Одна из них предложена в работе [209]:

1. Азотная и щавелевая кислоты и соответствующие соли аммония;
2. Нитраты металлов (кроме металлов платиновой группы);
3. Фосфаты аммония;
4. Тугоплавкие карбиды;
5. Органические соединения (в первую очередь, аскорбиновая кислота, ЭДТА и её соли);

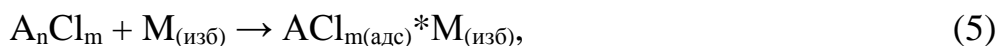
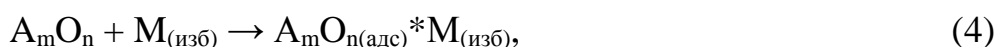
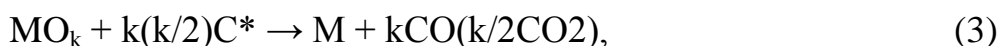
6. Ионы переходных металлов в высших степенях окисления (соли W(VI), Mo(VI), Zr(VI), и т.д.);

7. Соединения металлов платиновой группы (кроме осмия).

Так же химические модификаторы разделяют на "обычные" и "перманентные". "Обычные" модификаторы вносят в графитовую печь при каждом новом измерении. "Перманентные" же вносят в графитовую печь один раз на весь рабочий ресурс графитовой трубки и термически обрабатывают по специальной температурной программе [209].

Для определения таких элементов как As, Se, Sb, Te, Pb, Cd практически всегда требуется применение химических модификаторов, их термическая стабильность сохраняется до 200 – 600 °С. В основном для анализа этих элементов используют неорганические модификаторы металлического и оксидного типа, например, модификаторы на основе металлов платиновой группы, никеля и нитрата магния [210]. Кроме этого, известны попытки применения менее дорогостоящих элементов в качестве ХМ.

Металлы платиновой группы. В настоящее время металлы платиновой группы являются наиболее эффективными, универсальными и часто используемыми в качестве химических модификаторов (ХМ). Широкое применение они получили при определении легколетучих элементов, таких как As, Cd, Pb, Sb, Se, Te и др. Эффективность платиновых металлов как модификаторов изменяется в ряду Ru > Pd > Rh > Pt [211]. Основной механизм действия ХМ на основе металлов платиновой группы описан в работе [212]:



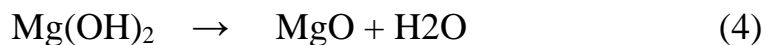
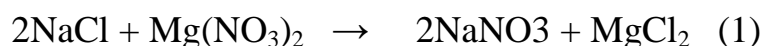


M – модификатор, An – определяемый элемент, C* - активные места на поверхности графита, изб – сравнительно большие количества модификатора. Процессы (1)-(5) протекают во время стадии сушки и в начале стадии пиролиза. Процессы (6)-(9) происходят при более высоких температурах стадии пиролиза.

Основным условием эффективности действия палладиевого ХМ является своевременное формирование металлической фазы (активная фаза данного модификатора, взаимодействующая с аналитом). Она формируется за счет восстановления углеродом графитовой трубки, добавляемыми специальными восстановителями (на пример аскорбиновая кислота) или предварительно термическим нагревом раствора ХМ до 1000°C с последующим дозированием анализируемой пробы. Кроме того, предложены две новые формы ХМ на основе палладия [213] – коллоидный палладий и диоксолатопалладат аммония. В первом случае элементарный палладий присутствует в растворе изначально, в случае диоксолатопалладата элементарный палладий образуется при температуре 100 – 200°C. Также в работах [214] использовали палладиевый ХМ на основе активного угля (АУ). Металлическая фаза в таких ХМ формируется за счет восстановительных свойств АУ. Установлено [215], что в присутствии металлов платиновой группы температуры пиролиза могут достигать 1000-1200°C без потери определяемых элементов. На основании этих данных была высказана гипотеза [216], что определяемые элементы образуют труднолетучие соединения с платиновыми металлами, что было подтверждено соответствующими инструментальными методами [204]. Химические процессы, при которых снижается летучесть определяемых элементов, протекают при температурах не превышающих 600°C, т.е. при температурах пиролиза. В отсутствие модификатора потери селена в виде Se₂, SeO, SeO₂, SeC₂, Se(OH)₂ начинаются при температурах 100-130°C [205]. В присутствии палладия резко снижаются низкотемпературные потери селена, что свидетельствует о протекании взаимодействий при температурах близких к 100°C. Есть предположение, что

образуется соединение [Pd, Se, O], далее происходит диссоциация, которая приводит к одновременному образованию свободных атомов селена и палладия в газовой фазе и адсорбцию селена на поверхности графита, модифицированного палладием. Затем при температурах 1200-1400°C происходит необратимое испарение селена. Стабилизация мышьяка происходит по аналогичной схеме. Некоторое отличие в том, что в формуле [Pd_xAs_yO_m] индекс m может быть равен нулю. В этом случае мышьяк стабилизируется в виде стехиометрического соединения или твердого раствора [204].

Нитраты металлов. Данная группа модификаторов включает в себя нитраты никеля, магния, редкоземельных элементов и др. Наибольшей популярностью пользуются первые два соединения этого ряда. Активной формой модификаторов этой группы являются оксиды. В работе [209] предполагается, что образующийся, в процессе термической обработки в ГП, оксид магния имеет очень развитую поверхность, адсорбирующую на своей поверхности определяемый элемент, и удерживает аналит до относительно высоких температур. Данный модификатор обладает способностью вытеснять хлор матрицы, который оказывает крайне негативное влияние на результаты анализа, из атомизатора на стадии пиролиза в результате обменных процессов [209]:



Соединения многих элементов стабилизируются в результате их взаимодействия с оксидом модификатора, получившимся по реакции (4).

Модификатор нитрат магния и его сочетание с палладием нашли большое применение при электротермическом атомно-абсорбционном определении большого ряда элементов в пробах органического и неорганического состава. Этот модификатор был предложен в 1986 году для определения большого числа

элементов [220]. Модификатор нитрат магния в сочетании с нитратом палладия применяли при прямом определении свинца в мёде [221]. Стоит отметить, что добавка модификатора существенно улучшила предел определения, позволила добиться высокой степени воспроизводимости, а найденные содержания свинца соответствуют паспортным значения стандартных образцов меда. При всем этом, проба готовилась простым разбавлением образца, а значит стадия пробоподготовки фактически отсутствовала, что предполагает сокращение времени анализа и экономию материалов и реактивов. В работе [222] был предложен и апробирован экспрессный метод определения молибдена в суспензии молока и молочных продуктов. По результатам данного исследования, химическая модификация, в частности нитратом магния, крайне важна. Точность, воспроизводимость и чувствительность получились удовлетворительными и позволили произвести количественную оценку содержания молибдена в различных образцах молочной продукции. Данная методика анализа достаточно экспрессна, исключается кислотное разложение образца. Также прямое определение сводит к минимуму время анализа, затраты материалов и реактивов, загрязнение образца. Согласно результатам [223] при определении мышьяка в тканях устрицы добавление нитрата палладия к нитрату магния приводит к дополнительному снижению матричных влияний. Нитрат магния был успешно использован в качестве химического модификатора для определения кремния в высокочистом нитриде бора (который вносили в атомизатор в виде суспензии). Модификатор обеспечил хорошую воспроизводимость и точность определения [224].

В работе смесь [225] нитратов палладия и магния была предложена в качестве химического модификатора для определения олова в морских отложениях по методу «slurry sample». Использование ввода пробы в виде суспензии в ЭТААС является удобным методом определения олова в образцах морских отложений. Использование магний-палладиевой смеси в качестве химического модификатора обеспечивает хорошую стабилизацию олова, как на стадии пиролиза, так и на стадии атомизации. Это позволило удалить

большинство компонентов матрицы из графитовой печи до стадии атомизации без существенной потери аналита, что говорит о хорошей термостабилизирующей способности данного модификатора в данном случае. Похожие результаты были получены и при определении мышьяка и свинца в донных отложениях по методу «slurry sampling» [226, 227] при определении свинца в отложениях морского планктона [228]. Благодаря данному модификатору удалось избежать проблем, связанных с использованием мокрого и сухого озоления и получить хорошие результаты.

В работе [229] было проведено прямое определение свинца в румянах (косметика). Присутствие магний-палладиевого модификатора крайне положительно влияло на термическую стабилизацию аналита. При анализе образца без добавки химического модификатора, эксперименты показали небольшое образование осадка после стадии пиролиза, который обеспечивал высокое неселективное поглощение на стадии атомизации. Эта проблема была решена путем добавки магний-палладиевого модификатора, который обеспечивал более высокие температуры на стадии пиролиза.

Модификаторы на основе никеля. Также, достаточно часто, для обеспечения термической стабильности аналита используют нитрат никеля. Согласно [209] механизм действия модификатора на основе нитрата никеля немного напоминает нитрат магния. Активной фазой данного ХМ является и оксид и восстановленный до металла никель. Применение нитрата никеля в качестве ХМ при определении галлия в углях повышает термическую стабильность определяемого элемента до 1100°C, увеличивает аналитический сигнал больше чем в 2 раза (по сравнению с анализом без модификатора), значительно снижает матричные помехи [230]. Аналогичный эффект наблюдали авторы работы [231] при определении мышьяка в образцах детского питания. Встречаются случаи отдельного дозирования ХМ на основе никеля и анализируемой пробы, сначала вносят модификатор, термически обрабатывают, затем вносят пробу. Так, например, при определении мышьяка в пробе меди особой частоты удалось достичь повышения температуры пиролиза до 800°C

[232]. Введение нитрата никеля при определении селена в биологических материалах повысило чувствительность определения в 2 раза и температура пиролиза выросла на 500°C [233].

1.4.2 Альтернативные металлические модификаторы

Медьсодержащие модификаторы. Из литературных данных следует, что у медьсодержащих модификаторов механизм действия схож с никелевым ХМ. Наиболее эффективны такие модификаторы при определении селена. Известно использование меди в виде раствора нитрата в качестве ХМ при определении селена в органических образцах [234, 235] (сыворотка крови, печень крупного рогатого скота) и неорганических образцах [236]. По результатам этих работ медь показала более эффективным модификатором, чем никель. Максимально допустимые температуры пиролиза селена достигли 800-900°C. Например [234] при анализе сыворотки крови с использованием никельсодержащего модификатора значения характеристических масс составили 23 и 34 пг (в зависимости от массы введенного металла), а при использовании медьсодержащего 20 и 28 пг, эти данные показывают, что медь проявляет лучшие модифицирующие свойства. Для более эффективной термостабилизации медь используют в смеси с нитратом магния [234] или в смеси с железом [237], при этом температуры пиролиза повышаются до 1200°C. При изучении способов введения медного ХМ [234] (введение раствора нитрата меди вместе с пробой и предварительное термическое восстановление при температуре 1100°C) установлено повышение модифицирующей эффективности восстановленной формы меди. При этом увеличилась температура стадии пиролиза и аналитический сигнал селена. Также известно применение смеси медного ХМ с палладием (в соотношении 500 мг/л Cu и 600 мг/л Pd [238]). Добавка меди значительно улучшила чувствительность определения легколетучих элементов и снизила матричные помехи. Для других легколетучих элементов отсутствуют

литературные данные о преимуществе медных ХМ перед модификаторами на основе металлов платиновой группы.

Алюминийсодержащие модификаторы. Алюминий и его соединения показал себя как эффективные химические модификаторы при определении меди в никелевых сплавах [239] и селена (в органическом и неорганическом виде) [240]. При определении меди в сплавах алюминий вводился в систему в виде раствора хлорида. При этом характеристическая масса меди уменьшилась с 14 пг до 9,7 пг и снизилось влияние мешающих компонентов (Ni, Fe и др.). Также увеличилась температура стадии пиролиза до 1000°C [239]. В случае определения селена наиболее эффективным оказался раствор нитрата алюминия [240], по мнению авторов в этом соединении металл достаточно легко восстанавливается и образует связь металл-селен-графит. Применение алюминиевого ХМ позволило достичь удовлетворительных результатов определения селена, на уровне десятков мкг/л. При этом преимущество все же имеет смешанный ХМ из палладия и нитрата магния. Авторы работы [240] объяснили это низкотемпературным взаимодействием системы Pd/Mg и селена.

Молибденсодержащие модификаторы. Модифицирующие свойства молибден проявляет только в смеси с палладием или платиной и винной кислотой в качестве восстановителя [241, 242]. При определении висмута, индия и свинца в морской воде смесь с палладием и платиной показали результаты лучше, чем молибден, палладий и платина дозируемые отдельно. Максимальная температура стадии пиролиза выросла с 800-1000°C до 1200-1400°C. Аналитический выход составил 94-103% с применением смеси молибдена с палладием и винной кислотой и 49-61% без применения модификатора.

Модификаторы на основе бихромата калия и аммония. Данные соединения, как правило, используются как добавки к металлическим модификаторам. Они хорошо воздействуют на органическую матрицу, предотвращая преждевременное испарение определяемого элемента. В смеси с палладием [243] бихромат аммония способствует формированию термически устойчивой системы. Кроме того, присутствие бихромата аммония способствует удалению мешающих компонентов

при более низких температурах. Например, хлорид-ионы испаряются в виде хлорида аммония. В работах [244, 245] бихромат калия используют при определении алюминия в человеческой крови и сере. Он показывает достаточно хорошие результаты по сравнению с нитратом магния, характеристические массы выросли почти в два раза, увеличивает температуру стадии пиролиза до 1400°C.

Кобальтсодержащие модификаторы. Ранее были сделаны попытки использовать кобальт в качестве термостабилизирующего ХМ [246, 247]. Однако авторы указанных работ не ставили перед собой задачу сформировать именно металлическую фазу ХМ в графитовой печи. Видимо, по этой причине модификаторы из этого элемента существенно уступили палладию и никелю.

1.5 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования

Большое количество публикаций посвященных анализу объектов окружающей среды методом ЭТААС свидетельствует о том, что эта тема актуальна и интерес к ней не иссекает. Интенсивное использование природных ресурсов, производственная деятельность требует постоянного контроля состояния окружающей среды. Это контроль должен быть оперативным и способным своевременно установить факт поступления токсичных веществ.

По сравнению с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой метод электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии имеет ряд достоинств и недостатков. По чувствительности незначительно уступает методам ИСП-МС и ИСП-АЭС, но он способен анализировать твердые пробы. И, в перспективе, позволяет надеяться на применение в практике многоэлементного варианта анализа.

Возможность анализа твердых проб без кислотной деструкции позволяет отнести такие методики определений к разряду экологически безопасных («зеленая аналитическая химия» [248]).

Поскольку определение многих элементов-токсикантов требует применения химических модификаторов, было бы целесообразно использовать менее дорогостоящие материалы, чем широко используемые модификаторы из группы благородных элементов. На сегодняшний день модификаторы из таких элементов как медь, кобальт, железо не проявили необходимую эффективность действия и не могут конкурировать, на пример, с палладиевым ХМ. Авторы работ [234 – 238, 246, 247] не ставили перед собой задачу сформировать такие модификаторы в металлической форме на самом раннем этапе температурной программы работы атомизатора. А именно палладий в нулевой валентности является активной формой модификатора, который используется для повышения термической стабильности легколетучих элементов (As, Se, Te и т.д.) [249].

Отсюда следует **цель работы**: разработка условий определения легколетучих элементов (As, Cd, Pb) в суспензиях растительных материалов, почвах методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии с железо- и кобальтсодержащими химическими модификаторами на основе активированного угля.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- квантово-химическое обоснование выбора металлов-модификаторов для ЭТААС определения изучаемых аналитов;
- разработка схемы синтеза смешанных кобальт- и железосодержащих ХМ на основе активированного угля;
- изучение эффективности синтезированных химических модификаторов при ЭТААС определении легколетучих элементов (As, Cd, Pb) в исследуемых объектах;
- разработка методики ЭТААС определения As, Cd, Pb в экологических объектах с дозированием в ГП суспензий;
- апробация методики ЭТААС анализа объектов окружающей среды с применением новых ХМ.

Работа выполнена в рамках проектов Госзадания Минобрнауки РФ № 4.2612.2017/ПЧ) и гранта РФФИ (16-03-00146-а) с использованием научного

оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр», уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

2 Экспериментальная часть

2.1 Оборудование, материалы, реактивы.

В работе использованы следующие приборы и оборудование:

- атомно-абсорбционный спектрофотометр AA-6800 с дейтериевой коррекцией неселективного поглощения, блоком электротермической атомизации GFA-EX7 и автодозатором ASC-6100 (Shimadzu, Япония);

- лампы с полым катодом, источники резонансного излучения As, Sb, Se, Pb, Te, Cd (Shimadzu, Япония);

- графитовые трубки с пиролитическим покрытием (VEB Eektrokolhe Lichtenberg, Германия);

- весы аналитические лабораторные WA-34 (Польша), погрешность взвешивания $\pm 0,00005$ г.;

- планетарная монмельница «pulverisette 6» (Fritsch, Германия);

- прибор синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа Netzsch STA 409 PC Luxx (Германия);

- сушильный шкаф (СНОЛ, Россия);

- дозаторы PLASTOMED объемами 10-100 мкл, 100-1000 мкл, 1-5 мл;

химическая посуда:

- колбы мерные К 1-25-2, К1-50-2, К 1-100-2 по ГОСТ 1770-74;

- тигли кварцевые ТВ-50 мл, Россия;

- пипетки градуированные 1,2,5,10 мл, ГОСТ 29227-91;

- стаканчики пластмассовые, 1,5 мл (Sarstedt, Германия);

Материалы и реактивы:

- Аргон классификации сорт высший;

- Вода бидистиллированная;

- Уголь активированный кокосовый PJ1240W-60 (производство Филиппины);

- Оксид железа (III) порошок, квалификации Ч;
- Металлическое железо, содержание Fe не менее 98,5%;
- Железо формиат (II), 2-водное, квалификации Ч;
- Кобальт гидроокись (II), квалификации Ч;
- ОСО 10-183-2012 состава водоросли морские (ламинарии);
- ГСО 2498-83-2500-83 СДПС – 1, дерновоподзолистая супесчаная почва;
- ГСО 2501-83-2503-83 СКР-1, красноземная почва;
- Стандартный раствор As (100 мг/л);
- Стандартный раствор Sb (1 г/л);
- Стандартный раствор Se (50 мг/л);
- Стандартный раствор Pb (1 г/л);
- Стандартный раствор Te (1 г/л);
- Стандартный раствор Cd (1 г/л);
- Кислота азотная, ос.ч по ГОСТ 11125-84.

Растворы определяемых элементов готовили разбавлением головных стандартных растворов до нужной концентрации в день проведения анализа.

Приготовление раствора железа (II). Навеску сухого формиата железа (II) 0,812 г растворяли в 10 мл 50 % HCl, 10 мл этилового спирта, затем раствор доводили до метки в колбе на 50 мл.

Приготовление раствора железа (III). Навеску металлического железа 1 г растворяли в 20 мл 50 % азотной кислоты, затем раствор доводили до метки в колбе на 100 мл.

Приготовление раствора кобальта (II). Навеску сухого гидроксида кобальта 0,7881 г растворяли в 20 мл 50% азотной кислоты, затем раствор доводили до метки в колбе на 100 мл.

Приготовление раствора As. Рабочие растворы мышьяка, готовили разбавлением стандартного раствора As (C=100 мг/л) бидистиллированной водой в день их использования. Для этого брали рассчитанные объемы мышьяка и доводили до метки в колбе бидистиллированной водой. Были получены растворы с концентрациями от 10 до 80 нг/мл.

Приготовление раствора Sb. Рабочие растворы сурьмы, готовили разбавлением стандартного раствора Sb ($C=1$ г/л) бидистиллированной водой в день их использования. Для этого брали рассчитанные объемы сурьмы и доводили до метки в колбе бидистиллированной водой. Были получены растворы с концентрациями от 10 до 80 нг/мл.

Приготовление раствора Se. Рабочие растворы селена, готовили разбавлением стандартного раствора Se ($C=50$ мкг/мл) бидистиллированной водой в день их использования. Для этого брали рассчитанные объемы селена и доводили до метки в колбе бидистиллированной водой. Были получены растворы с концентрациями от 10 до 80 нг/мл.

Приготовление раствора Pb. Рабочие растворы свинца, готовили разбавлением стандартного раствора Pb ($C=1$ г/л) бидистиллированной водой в день их использования. Для этого брали рассчитанные объемы свинца и доводили до метки в колбе бидистиллированной водой. Были получены растворы с концентрациями от 10 до 80 нг/мл.

Приготовление раствора Cd. Рабочие растворы кадмия, готовили разбавлением стандартного раствора Cd ($C=1$ г/л) бидистиллированной водой в день их использования. Для этого брали рассчитанные объемы кадмия и доводили до метки в колбе бидистиллированной водой. Были получены растворы с концентрациями от 0,5 до 3 нг/мл.

Подготовка суспензий. Навеску, предварительно измельченной пробы, взятой с точностью до десятых долей мг, разбавляли в точно измеренном объеме (1,0 или 1,5 мл) бидистиллированной воды, затем гомогенизировали вручную дозатором. При необходимости суспензию предварительно перед дозированием в атомизатор 10-15 минут выдерживали в ультразвуковой бане.

Всю используемую посуду, после мойки обычными моющими средствами, выдерживали в 1% растворе азотной кислоты в течение суток, после этого ее ополаскивали бидистиллированной водой и высушивали.

2.2 Методика проведения исследований.

Квантовохимические расчеты. Для обоснования выбора элементов железа и кобальт в качестве альтернативных химических модификаторов проведена оценка силы связывания определяемых элементов металлическими поверхностями Fe^0 и Co^0 . Система для расчета построена на основании следующих представлений. Металлическая поверхность ХМ представляет собой набор различных граней, ребер и углов. Как правило, низкокоординированные атомы лучше связывают адсорбированные молекулы и атомы, чем регулярная поверхность. Таким образом, рассчитываемая энергия взаимодействия адсорбата с регулярной гранью является оценкой минимально возможной энергии адсорбции. Наибольшую площадь, очевидно, занимает самая устойчивая грань. Параметры рассчитываемой системы выбраны следующим образом. Кристаллическая решётка кобальта – гексагональная, группа симметрии $R\bar{6}3/mmc$. Самая устойчивая и с наибольшей площадью грань – (100). Именно для нее мы оценивали энергию взаимодействия с атомами As, Se, Cd, Pb. В качестве модели $Co(100)$ была выбрана кристаллическая ячейка с параметрами $a = b = 7.54$ ангстрем, $c = 16.42$ ангстрем, и углами $\alpha = \beta = 90^\circ$ и $\gamma = 120^\circ$ (рисунок 1). Данная ячейка при трансляции образует бесконечный набор металлических пленок, с поверхностями соответствующими грани (100) и разделенными слоем вакуума примерно 10 ангстрем. Это расстояние достаточно большое, чтобы считать влияние пленок друг на друга незначительным. Положения атомов двух первых слоёв пленки «заморожены», их координаты оставлены так, как они есть в реальном кристалле кобальта. Данные параметры, а также координаты адсорбированного атома анализатора представляют собой оптимизируемые параметры. Разность энергий для оптимального расположения атомов пленки с адсорбированным атомом и без него, за вычетом энергии свободного атома адсорбата, представляет собой искомую энергию адсорбции $H_{T=0K}^0$.

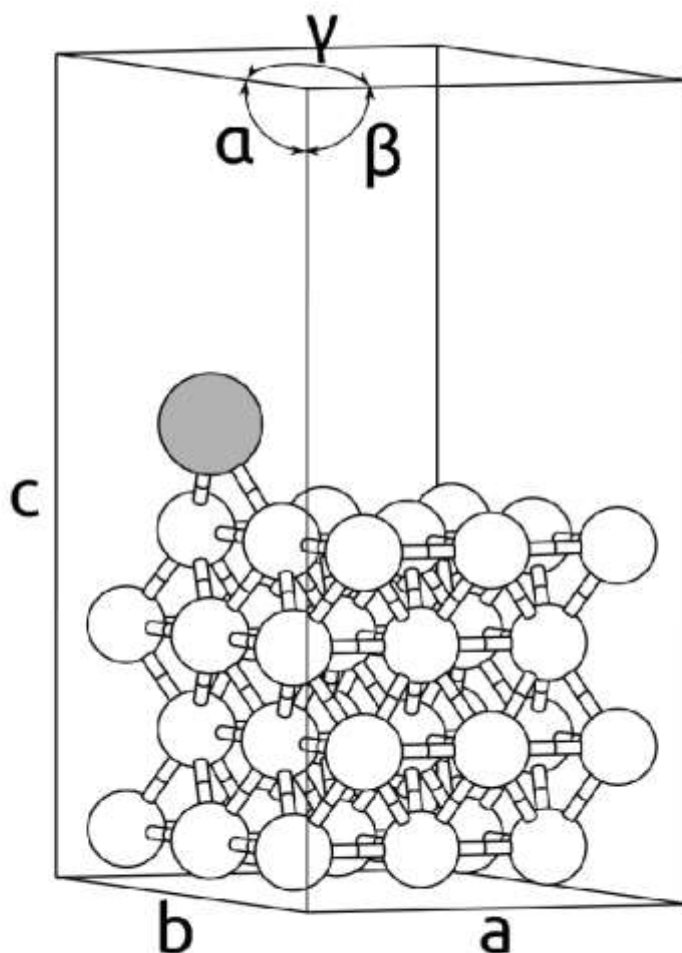


Рисунок 1 – Модель адсорбции аналитов на поверхность кобальта (100): ● – атом определяемого элемента, ○ – атомы кобальта.

Искусственное введение трансляционной симметрии позволяет использовать теорему Блоха, согласно которой собственные состояния одноэлектронного гамильтониана могут быть выбраны таким образом, чтобы их волновые функции имели форму плоской волны, умноженной на функцию, обладающую той же периодичностью, что и решётка Бравэ. Таким образом, мы приходим к расчету системы конечных размеров, в нашем случае это 36 атомов кобальта плюс атом адсорбата.

Кристаллическая решётка железа гранецентрированная кубическая (ГЦК), группа симметрии $Fm-3m$ [250]. Самая устойчивая и с наибольшей площадью

грань – (111). В качестве модели грани Fe(111) была выбрана кристаллическая ячейка с параметрами $a = b = 5.1053$ ангстрем, $c = 12.7534$ ангстрем, и углами между этими трансляциями $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ (рисунок 2). Данная ячейка при трансляции образует бесконечный набор металлических пленок с поверхностями, соответствующими грани (111) и разделенными слоями вакуума достаточной величины, чтобы влияние пленок друг на друга было незначительным. Позиции атомов двух первых слоёв пленки «заморожены», их координаты оставлены так, как они есть в кристалле железа. Остальные координаты атомов, в том числе и адсорбированного атома анализата, представляют собой оптимизируемые параметры. Разность полных энергий при оптимальном расположении атомов металла с адсорбированным атомом и без него, за вычетом энергии свободного атома адсорбата, представляет собой искомую энергию адсорбции.

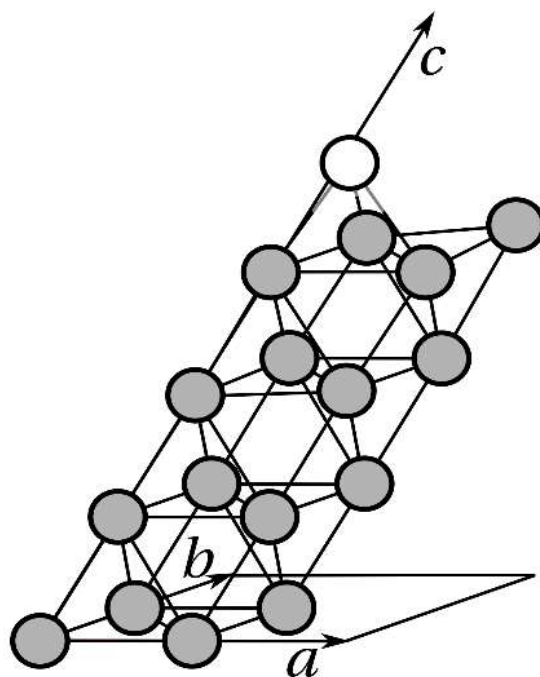


Рисунок 2 – Элементарная ячейка поверхности Fe(111) (атомы железа выделены темным цветом) с адсорбированным атомом (неокрашенный атом).

Полную энергию системы, включающую в себя кинетическую и потенциальную энергию электронов и энергию кулоновского отталкивания ядер, рассчитаны с использованием методов квантовой химии. Квантово-химические

расчеты проведены в рамках теории функционала плотности с функционалом PBE [251] и псевдопотенциалом остова [252]. Используемый базис — плоские волны с верхней границей кинетической энергии 25 ридберг и зарядовой плотностью 300 ридберг. Интегрирование в обратном пространстве проведено по сетке $2 \times 2 \times 1$. В работе использован программный пакет Quantum – ESPRESSO 5.02. [253].

Термодинамическое моделирование процессов формирования железо- и кобальтсодержащего ХМ на основе активированного угля. Для оценки возможности формирования металлической фазы Co и Fe в графитовой печи электротермического атомизатора при дозировании растворов элементов-модификаторов (хлорида кобальта, хлорида железа и нитрата железа) и суспензии активированного угля в растворе кобальта и железа был проведен теоретический расчет термохимических процессов, протекающих в ГП, методом термодинамического моделирования [254, 255]. Данный метод вполне успешно применен для определения температурной зависимости эффективности атомизации элементов в ГП [256] и теоретической оценки температуры стадии пиролиза [257]. Цель, которую предполагается достичь термодинамическими расчетами, это установить наиболее вероятное направление термохимических процессов при низкотемпературной обработке в ГП соединений железа и кобальта и их смеси с восстановителем, который посчитали необходимым добавить в систему, для интенсификации восстановительных процессов в графитовой печи. Выводы, сделанные по этим данным, использовать при разработке схемы синтеза композиционного ХМ, обеспечивающей низкотемпературное (практически сразу после стадии высушивания в ГП) формирование металлической формы железа и кобальта. Расчеты выполнены с участием профессора Пупышева А.А. (УГТУ-УПИ г. Екатеринбург). Термодинамическое моделирование термохимических процессов на стадии высушивания и термической обработки химического модификатора проведено полностью в соответствии с рекомендациями по заданию исходного состава систем [254]. Расчеты проведены при давлении инертного газа (Ar) 1 атм в диапазоне температур от 0 до 1000 °C с шагом 50–100

°C с использованием программы HSC (HSC Chemistry® 6.0.Outokumpu research, Finland, 2006), имеющей собственный банк термодинамических свойств индивидуальных веществ.

Исходный расчетный состав вносимых в графитовую печь компонентов химических модификаторов соответствовал экспериментальным данным:

- водный раствор CoCl_2 (0,39 мкмоль в ГП);
- водная суспензия смеси $\text{Co}(\text{OH})_2$ и активированного угля (0,21 мкмоль $\text{Co}(\text{OH})_2$; 82,5 мкмоль С; 93 мкмоль О);
- солянокислый раствор железа (0,3 мкмоль FeCl_3);
- азотнокислый раствор железа (0,05 мкмоль Fe_2O_3 , и 0,4 мкмоль HNO_3);
- водная суспензия смеси оксида железа (III) и активированного угля (0,0225 мкмоль Fe_2O_3 ; 18,6 мкмоль О; 16,5 мкмоль С).

Подготовка модификаторов. Химические модификаторы на основе железа и кобальта готовили двумя способами: смешивание сухих веществ; (далее по тексту «механическая смесь»); пропитка активированного угля соответствующими растворами (далее по тексту «пропитка раствором»).

Для приготовления модификатора на основе железа и кобальта по первому способу оксид железа (III) или гидроксид кобальта (II) гомогенизировали в планетарной мономельнице с активированным углем при 400 об/мин в течение 4 мин. Массовая доля металла (Fe или Co) в смеси составляла 0,5%.

Для приготовления по второму способу активированный уголь пропитывали раствором формиата железа (II) (концентрация железа 5 г/л) либо нитратом железа (III) (концентрация железа 10 г/л) для модификаторов на основе железа, и нитрата кобальта (II) (концентрация кобальта 5 г/л) для модификатора на основе кобальта, так чтобы содержание металлов-модификаторов составляло 1%.

Исследования методом синхронного термического анализа. Полученные образцы исследованы методом синхронного термического анализа в условиях, имитирующих условия ГП. Условия проведения анализа: нагрев в диапазоне 30-1400°C, скорость нагрева 10 град/мин, в динамической атмосфере аргона (60 мл/мин для пробы, 20 мл/мин для весов), в корундовых тиглях.

Атомно-абсорбционные исследования. Термостабилизирующую эффективность полученных ХМ изучили известным методом построения кривых пиролиза и атомизации. Для этого в графитовую печь дозировали автодозатором суспензию исследуемого ХМ в стандартном растворе определяемого элемента или суспензию исследуемого ХМ и пробы стандартных образцов (почва, растительный материал) в 0,1 %-ом растворе азотной кислоты. Перед дозировкой суспензию перемешивали 10 – 15 секунд дозатором. Условия измерений и режимы работы спектрометра и электротермического атомизатора приведены в таблицы 2 и 3.

Таблица 2 – Режимы атомно-абсорбционного спектрометра

Элемент	As	Sb	Se	Pb	Cd
Длина волны, нм	193,7	217,6	196,0	283,3	228,8
Щель, нм	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ток лампы, мА	12	10	15	10	4
Измеряемый аналитический сигнал	Высота или площадь пика				

Таблица 3 – Температурная программа электротермического атомизатора

Шага	Температура, °С	Время, с	Поток защитного газа, л/мин
1	105	10	0,5
2	105	20	0,5
3	105	10	0,2
4	варьируется*	20	0,2
5	равна шагу 4	2	0
6	варьируется*	2	0
7	2700	2	1,5

* температуры пиролиза и атомизации для каждого модификатора и элемента подбирались индивидуально.

Для оценки кинетических ограничений низкотемпературного процесса формирования модификатора в ГП проведены измерения АС при дозировании стандартных растворов всех элементов по трем температурным программам, за основу которых взята программа Таблицы 3. Первая – без стадии пиролиза. Вторая – со стадией пиролиза при экспериментально определенных максимально допустимых значениях температуры. Третья – с дополнительным шагом прогрева при 180°C в течение 60 секунд. Кроме того, для одного элемента (селен) проведены такие измерения с применением в каждом случае новой графитовой трубки. Равенство измеренных АС при использовании всех режимов работы электротермического атомизатора послужит доказательством своевременного формирования металлической формы кобальта.

Выбор способа построения градуировочной зависимости. Для оценки влияния матрицы пробы на значения аналитических сигналов определяемых элементов и обоснования способа градуировки построены следующие градуировочные зависимости: с дозированием суспензий ХМ в стандартных растворах (1), с дозированием серии суспензий различных навесок стандартных образцов проб (2) и с дозированием суспензий исследуемой пробы с различными добавками определяемого элемента (3). Совпадение наклонов градуировочных графиков во всех трех случаях выбрано необходимым условием для использования градуировочной зависимости, построенной по суспензиям ХМ в стандартных растворах элементов. В противном случае необходимо использовать метод добавок.

Карбонизация образцов с высоким содержанием органической матрицы. Карбонизацию образцов проводили в том случае, если в пробе чрезвычайно низкое содержание аналита, либо органическая матрица пробы оказывает влияние на измеряемый сигнал, формируя некорректируемый неселективный сигнал. Образец морских водорослей (ламинарий) готовили по методике, приведенной в работе [258], для этого исследуемые образцы высушивали до постоянной массы при 110°C, затем измельчали истиранием в яшмовой ступке. Карбонизацию проб

проводили при температуре 400-450°C в кварцевых тиглях с крышкой до прекращения выделения дыма (10-15 мин).

Определение As, Cd и Pb в реальных образцах окружающей среды. В качестве объектов исследования изучены водоросли морские (ламинарии) ОСО 10-183-2012, дерновоподзолистая супесчаная почва ГСО 2498-83-2500-83 (комплект СДПС), красноземная почва ГСО 2501-83-2503-83 (комплект СКР) с применением железо- и кобальтсодержащего ХМ на основе активированного угля.

Исследуемые образцы высушивали при 110°C и измельчали с использованием лабораторной шаровой мономельницы. Из анализа наших экспериментальных исследований, полученных в нашей лаборатории, для проведения корректных и воспроизводимых результатов с использованием данной техники размер частиц не должен превышать 0,112 мм. Навеску проб (3-10 мг, отбирали на аналитических весах с точностью до пятого знака после запятой) помещали в пластиковые стаканчики для автодозатора, добавляли 5-10 мг ХМ и приливали 0,5% (по объему) раствор азотной кислоты 1 или 1,5 мл. Приготовленные суспензии гомогенизировали перед дозировкой их в ГП. Оптимальные дозируемые объемы суспензий и стандартных растворов для ЭТААС определений аналитов составили 10 мкл. Концентрационные диапазоны градуировочных растворов строились с учетом литературных и наших экспериментальных данных по их содержаниям в реальных объектах при определении аналитов, которые составили (нг/мл): для Pb от 2,0 до 20,0, для Cd от 0,5 до 2,0 и для As от 10,0 до 100,0. В оптимизированных условиях ЭТААС анализа температуры стадии пиролиза составили для Pb – 600, Cd – 600 и As – 1200°C, а температуры стадии атомизации в режиме «газ-стоп» для Pb – 1400, Cd 1400 и 2300°C для As. Время выдержки на стадии атомизации всегда 3 с, измеряемый аналитический сигнал абсорбция (высота пика).

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Результаты квантовохимических расчетов

Рассчитанные значения теплот адсорбции мышьяка и селена на поверхности металлического кобальта (таблица 4) [259] оказались на уровне экспериментально измеренной энергии активации процесса атомизации мышьяка в присутствии палладиевого модификатора 439 кДж/моль [247] и рассчитанной энтальпии адсорбции элемента на поверхности металлического палладия [247]. Эти данные позволяют сделать предположение о высокой эффективности модификатора на основе кобальта при ЭТААС определении As и Se, так как для отрыва этих элементов от его металлической поверхности (десорбция/атомизация) требует не меньших затрат энергии, чем для традиционной системы As–Pd. Несколько хуже это свойство должно проявиться при определении свинца, и тем более для кадмия.

Таблица 4 – Результаты квантовохимических расчетов энергетики взаимодействия металлов с определяемыми элементами

Определяемый элемент	Теплота десорбции (кДж/моль) с поверхности		
	Fe (111)	Co (100)	Pd (111)
As	444	438	435
Se	478	460	386
Pb	342	359	324
Cd	134	160	148

Прогноз об эффективности кобальт- и железосодержащих химических модификаторов сделан исключительно на уровне электронов и ядер. Такая оценка

оказалась возможной только с применением теории функционала плотности. Преимущество этого подхода и возможность его практической реализации для достаточно сложных систем заключается в том, что уравнение Шредингера описывает систему волновой функцией системы N электронов, т.е. $3N$ -мерная комплексная функция, а функционал плотности – 3-х мерная функция (переменные X, Y, Z). Интегрирование (решение дифференциального уравнения Шредингера) потребует M в степени $3N$ вычислений, где M – сетка интегрирования или число базисных функций. Напротив, теория функционала плотности это подход к решению уравнения Шредингера через 3-х мерную плотность, а не $3N$ -мерную волновую функцию. Теорема Кона [261] утверждает, что это возможно, потому что:

- электронной плотности однозначно соответствует волновая функция, т.е. энергия и прочие свойства;

- существует универсальный (т.е. независимый от рассматриваемой системы) функционал связывающий плотность с энергией системы.

Квантовохимические расчеты прогнозируют в данном случае достаточно сильное взаимодействие между модификатором и аналитами, которое способно существенно повысить термическую стабильность легколетучих элементов. Это необходимое условие такого рода химической модификации в ЭТААС анализе. Вероятность реализации этих взаимодействий зависит от ряда условий:

- активная поверхность химического модификатора должна быть своевременно сформирована;

- поверхность ХМ должна быть доступна для определяемых элементов, т.е. не закрытой какими-либо продуктами, образующихся при нагреве веществ в ГП;

- в минимальной степени вступать в конкурирующие взаимодействия, что во многом обусловлено свойствами матричных компонентов пробы, условиями ее подготовки к анализу и химическими свойствами самого металла-модификатора.

Хемосорбция определяемых элементов поверхностью металлов модификаторов может сопровождаться образованием термически устойчивых химических соединений с определенной стехиометрией, интерметаллидов

переменного состава, а также представлена в виде разбавленного конденсированного раствора определяемых элементов в материале модификатора и матрицы [262] и т.д.

Результаты расчетов энергетики взаимодействия металлической поверхности железа (таблица 4) с легколетучими элементами Cd, Pb, As и Se характеризуются большим диапазоном рассчитанных энергий адсорбции (от 150 до 500 кДж/моль). Вместе с тем видно, что они хорошо коррелируют с аналогичными величинами, полученными при расчете адсорбции на поверхность палладиевого модификатора (рис. 3). Из приведённой зависимости следует очевидный вывод: поведение металлического железа, как химического модификатора, сорбирующего атомы аналита, должно быть аналогично действию палладиевого модификатора.

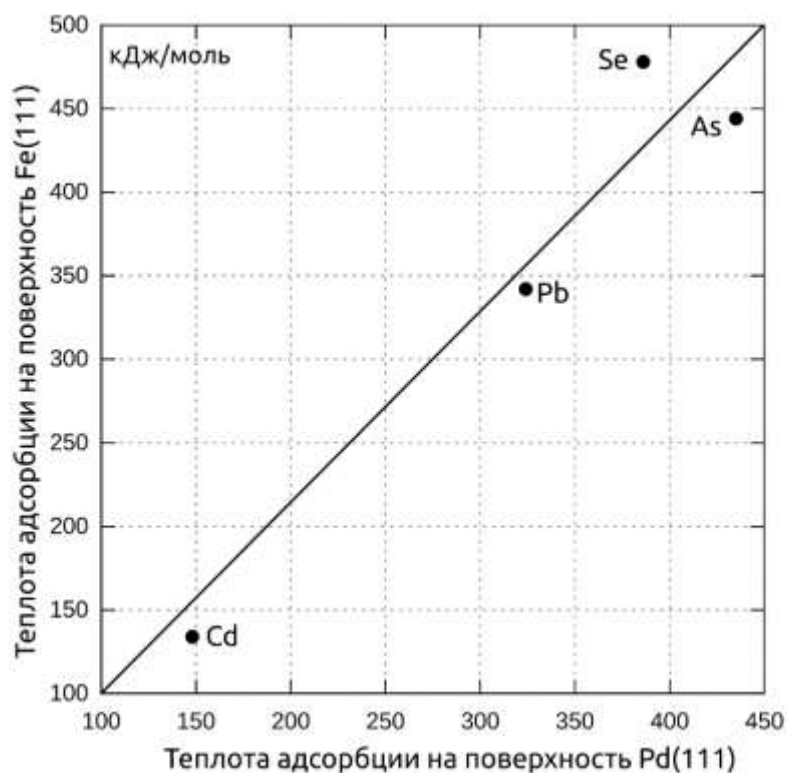


Рисунок 3 – Корреляция теплот адсорбции атомов на поверхность Fe(111) и поверхность Pd(111).

Это наблюдение позволяет предположить, что при определённых условиях эксперимента, ведущих к образованию фазы металлического железа, последнее будет обладать модифицирующим действием, не уступающим палладию.

Таким образом, приняв утверждение об активной форме химических модификаторов на основе элементов платиновой группы в виде металла [263] и проведя оценку силы взаимодействия металлической поверхности железа и кобальта с определяемыми элементами из «первых принципов», теоретически подтверждена возможность использования Co и Fe как ХМ термостабилизирующего действия при ЭТААС определениях. Далее необходимо обосновать схему синтеза и условия обработки кобальт- и железосодержащих соединений с целью формирования именно металлической формы этих ХМ в графитовой печи атомизатора для взаимодействия с легколетучими аналитами практически сразу после стадии высушивания анализируемой пробы, исключив тем самым их нежелательное удаление из системы. Для этого использован метод термодинамического моделирования [262].

3.2 Результаты термодинамического моделирования

В качестве ХМ металлы платиновой группы вводят в ГП в виде растворов хлоридов и нитратов, поэтому для подготовки кобальт и железосодержащих ХМ и термодинамических расчетов мы использовали такие же растворы. Активированный уголь введен в систему чтобы придать ей сильные восстановительные свойства, поскольку у графитового материала трубки слабые восстановительные свойства [256].

Термическая обработка в ГП раствора хлорида кобальта (II). Зона поверхности пробы. Исходный качественный и количественный состав: 0,195 мкмоль CoCl_2 ; 1,92 мкмоль H_2O ; 2,145 мкмоль Ar.

На стадии высушивания расчеты показывают образование различных кристаллогидратов хлорида кобальта (II) и их полное разложение до конденсированного CoCl_2^c после 200°C с удалением из графитовой печи паров воды (рисунок 4). На стадии пиролиза в верхней зоне пробы в термодинамических условиях печи CoCl_2^c должен сохраняться до 700°C с последующим испарением в виде газообразного CoCl_2^g при дальнейшем повышении температуры (рисунок 5).

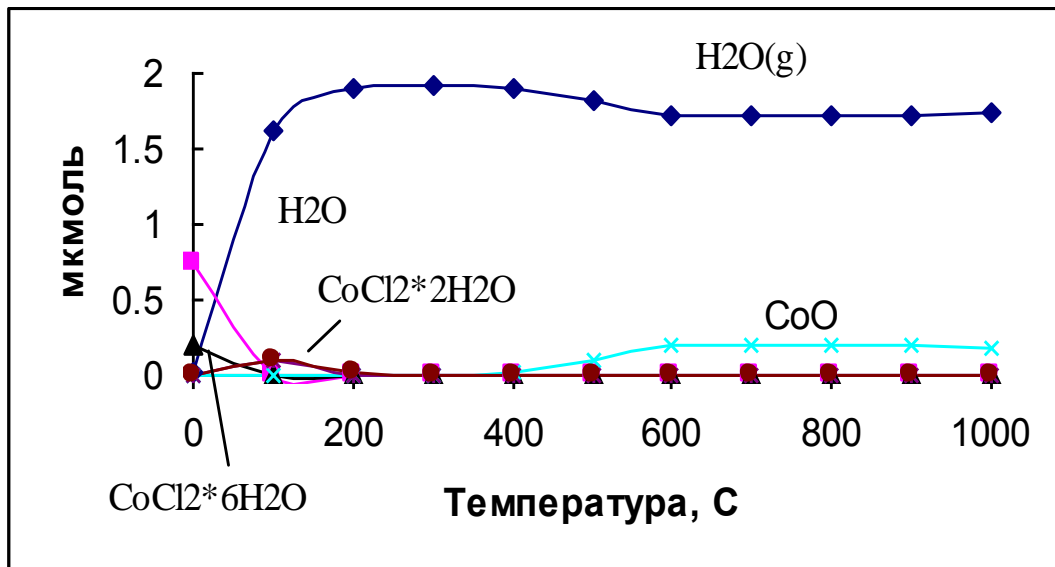


Рисунок 4 – Зависимость содержания кобальтсодержащих фаз системы с учетом воды от температуры

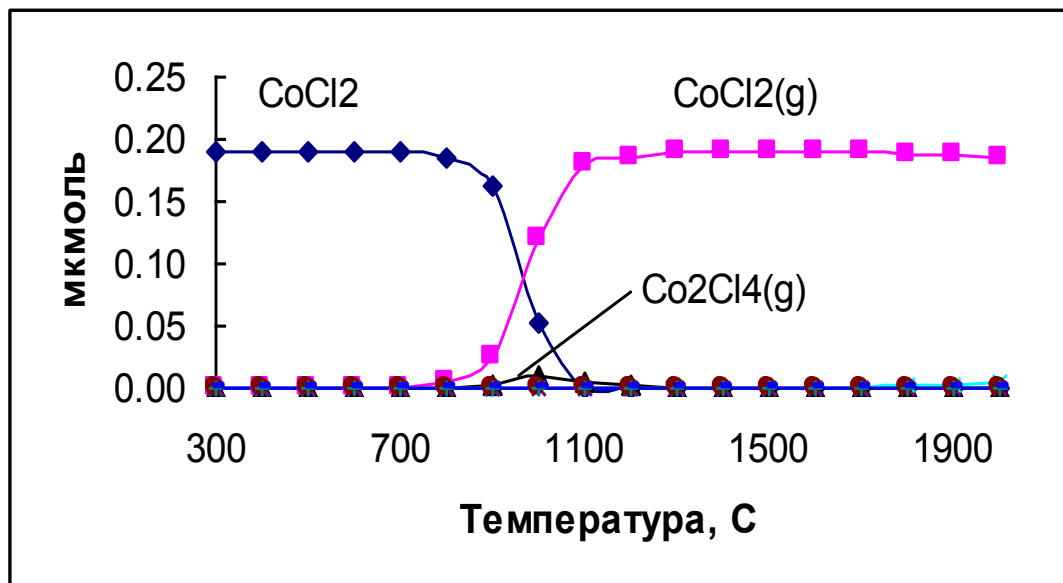


Рисунок 5 – Зависимость содержания кобальтсодержащих фаз системы после удаления воды от температуры

Зона контакта пробы с поверхностью атоизатора. Исходные качественные и количественные данные: 0.195 мкмоль CoCl₂, 1.92 мкмоль H₂O, 21.45 мкмоль С, 23,595 мкмоль Ar.

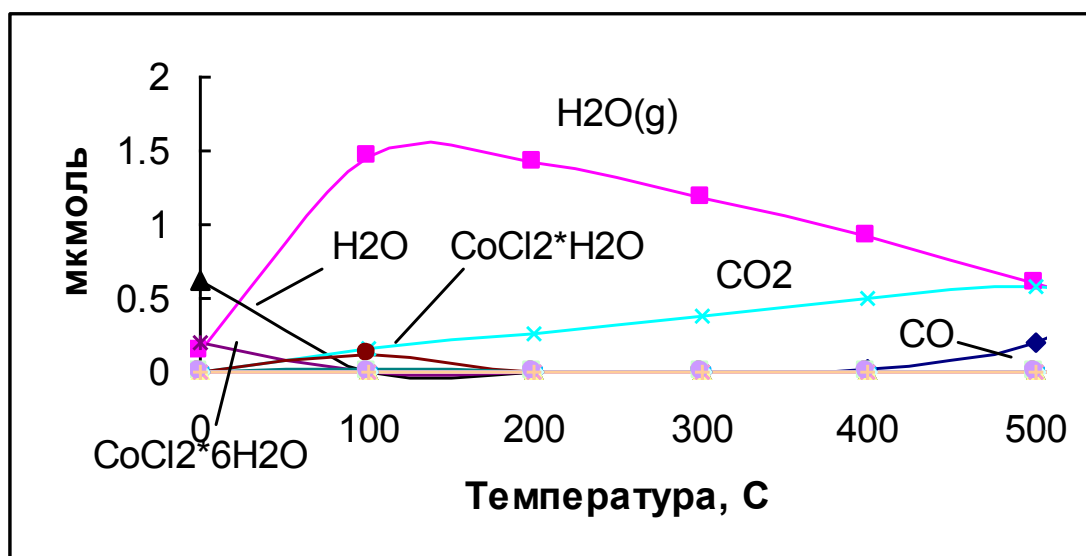


Рисунок 6 – Зависимость содержания кобальтсодержащих фаз системы с учетом воды в системе от температуры

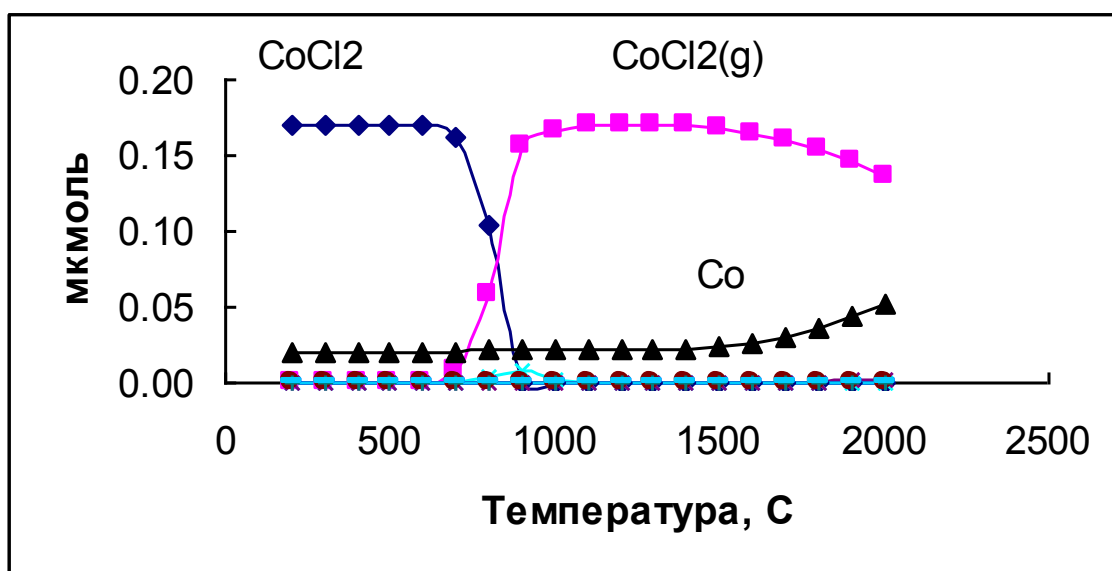
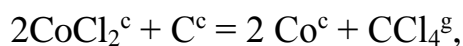


Рисунок 7 – Зависимость содержания кобальтсодержащих фаз от температуры

На стадии пиролиза в зоне контакта соли CoCl_2^c с поверхностью ГП (рисунок 6) (в расчетах использован рекомендуемый в [264] десятикратный молярный избыток углерода) термохимическое поведение подсистемы практически не изменяется: до температуры полной отгонки паров воды (200°C) (рисунок 7) термодинамически возможно восстановление до Co^c лишь 10% хлорида кобальта с удалением CO_2^g . При дальнейшем нагреве конденсированного остатка CoCl_2 с вновь устойчив до 700°C с последующим испарением в виде CoCl_2^g . Это объясняется тем, что протекание реакции восстановления:



термодинамически маловероятно. Таким образом, при введении в графитовую печь раствора хлорида кобальта (II) в ходе последующей термической обработки расчеты предполагают частичное образование металлической фазы ХМ только в зоне контакта пробы и стенки графитовой трубки. Такая схема синтеза ХМ не может быть пригодной для формирования металла-модификатора.

Термическая обработка в ГП суспензии смеси гидроксида кобальта (II) и активированного угля в воде. Исходный качественный и количественный состав: 0,21 мкмоль $\text{Co}(\text{OH})_2$; 2,1 мкмоль H_2O ; 82,5 мкмоль C ; 93 мкмоль O ; 177,81 мкмоль Ar .

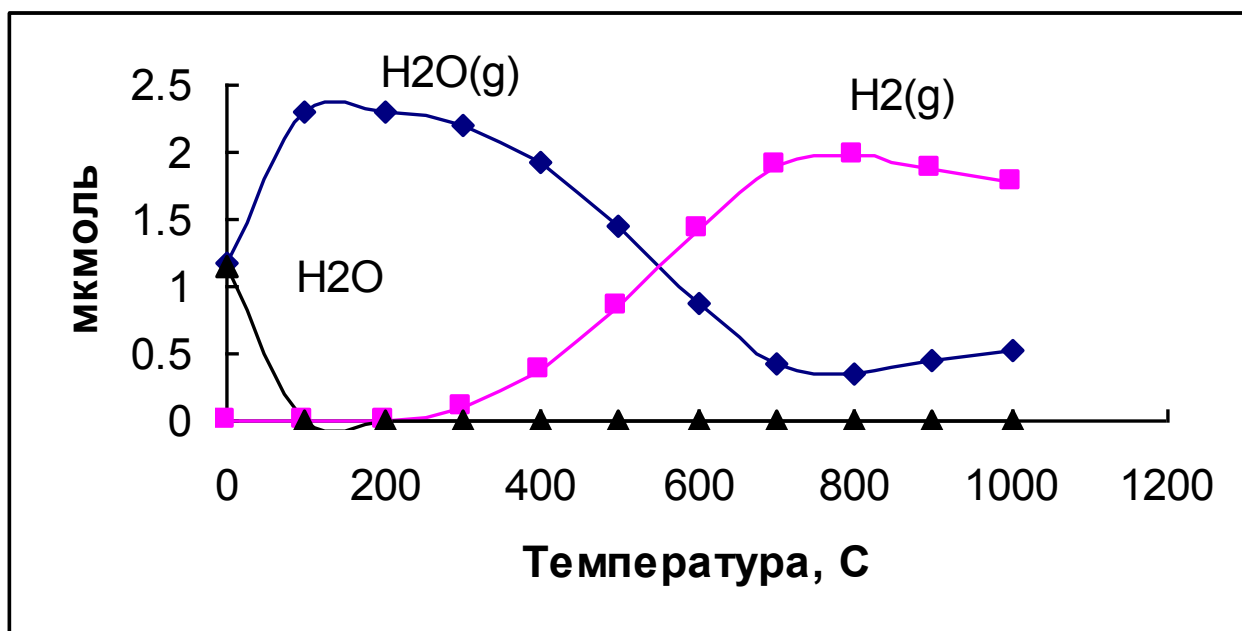


Рисунок 8 – Термохимическое поведение воды в кобальтсодержащей системе

Разделение системы на две, контактирующую и не контактирующую с углеродом трубки в данном случае не имеет смысла, так как система представляет собой идеальную смесь активированного угля и компонентов химического модификатора. На стадии высушивания расчеты показывают образование CoCO_3^c с удалением из печи паров воды при 100°C (рисунок 8) и кислорода в виде CO_2^g (рисунок 9). При последующем подъеме температуры с учетом идеальной смеси конденсированного остатка CoCO_3^c со значительным избытком аморфного

углерода происходит термодинамически разрешенное восстановление до Co^0 (рисунок 10) и удаление кислорода в виде CO_2^g .

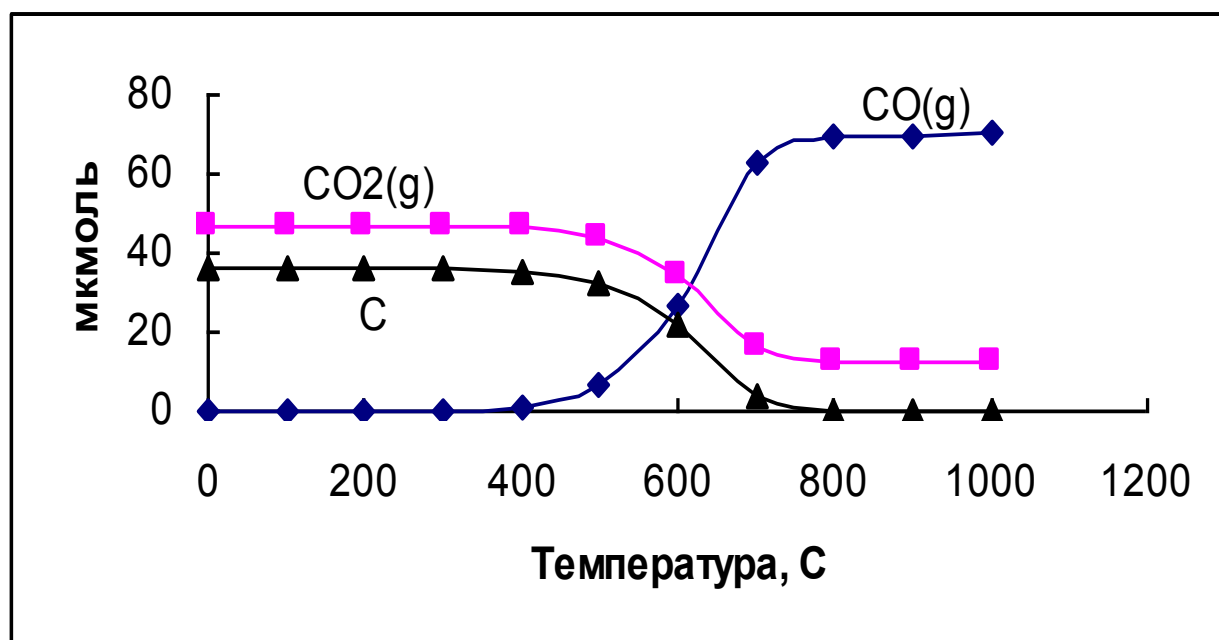


Рисунок 9 – Формирование кислородсодержащих соединений при подъеме температуры

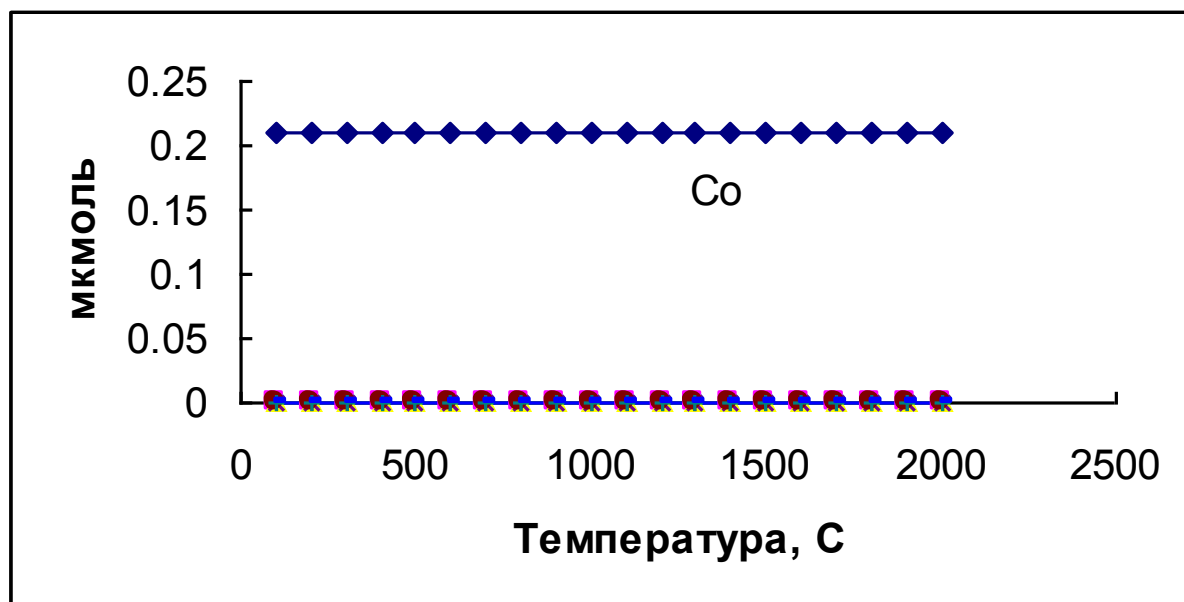


Рисунок 10 – Зависимость содержания кобальтсодержащих фаз от температуры

Таким образом, расчёты показали полное восстановление соединений кобальта до металла сразу же после стадии высушивания суспензии. Отсюда можно сделать вывод о целесообразности введения в состав модификатора карбонизованной основы – активированного угля, что должно способствовать восстановлению аналитов и металлической составляющей ХМ на самых ранних стадиях температурной программы электротермического атомизатора. В дальнейшем применены две процедуры подготовки кобальтсодержащих модификаторов: механическое смешивание в необходимых пропорциях гидроксида кобальта (II) и активированного угля; пропитка активированного угля раствором нитрата кобальта необходимой концентрацией, как это было сделано при подготовке никельсодержащего активированного угля [268]. В последнем случае следует ожидать проникновение ионов кобальта в поры частиц активированного угля и равномерное распределение его на всей доступной поверхности материала с высокими восстановительными свойствами.

Термическая обработка в ГП раствора хлорида железа (III). Зона поверхности пробы. Без учета воды в системе. Исходный качественный и количественный состав: 0,15 мкмоль FeCl_3 ; 0,15 мкмоль Ar.

Зона контакта пробы с поверхностью атомизатора. Исходный качественный и количественный состав: 0,15 мкмоль FeCl_3 ; 1,65 мкмоль Ar; 1,5 мкмоль C.

В отсутствие воды расчеты предсказывают образование только газообразных форм хлоридов железа (рисунки 11 и 12).

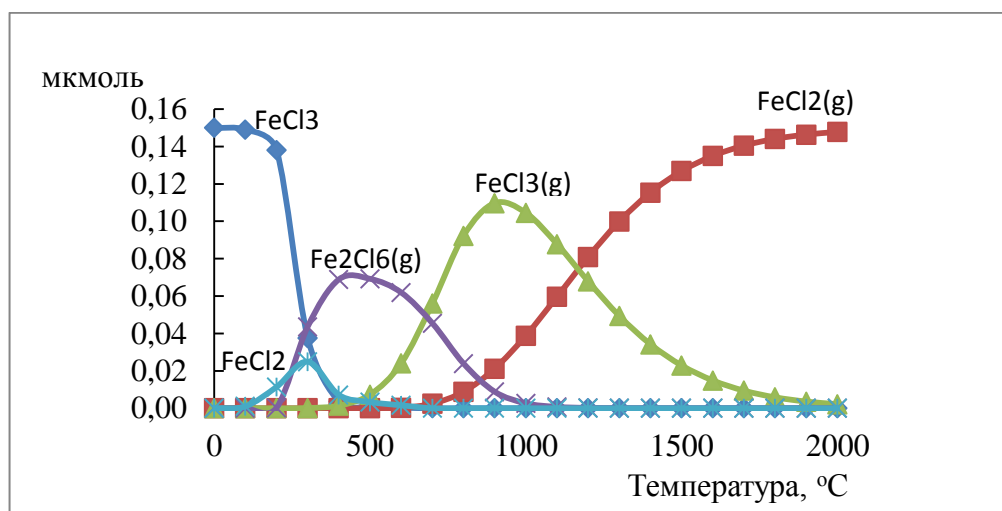


Рисунок 11 – Зависимость содержания железосодержащих фаз от температуры

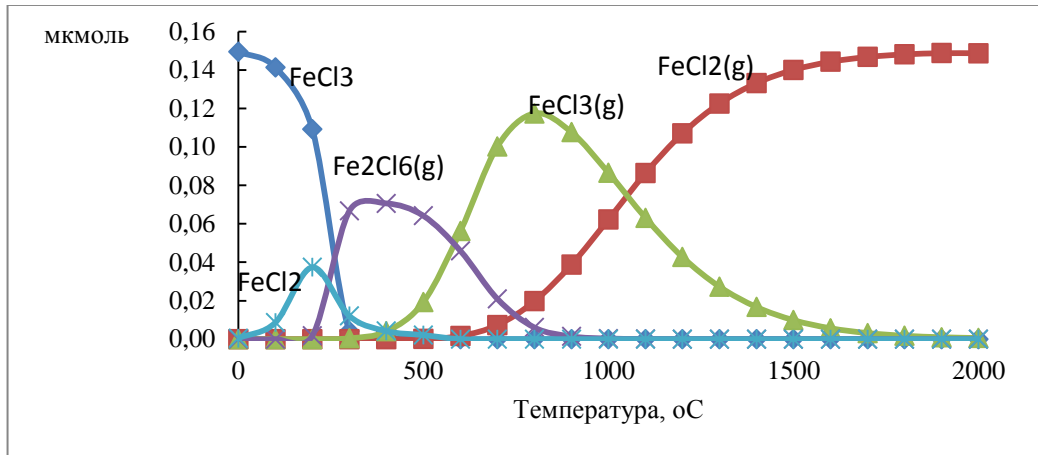


Рисунок 12 – Зависимость содержания железосодержащих фаз от температуры
Зона поверхности пробы. С учетом воды в системе. Исходный качественный и количественный состав: 0,15 мкмоль FeCl₃; 1,65 мкмоль Ar; 1,5 мкмоль H₂O.

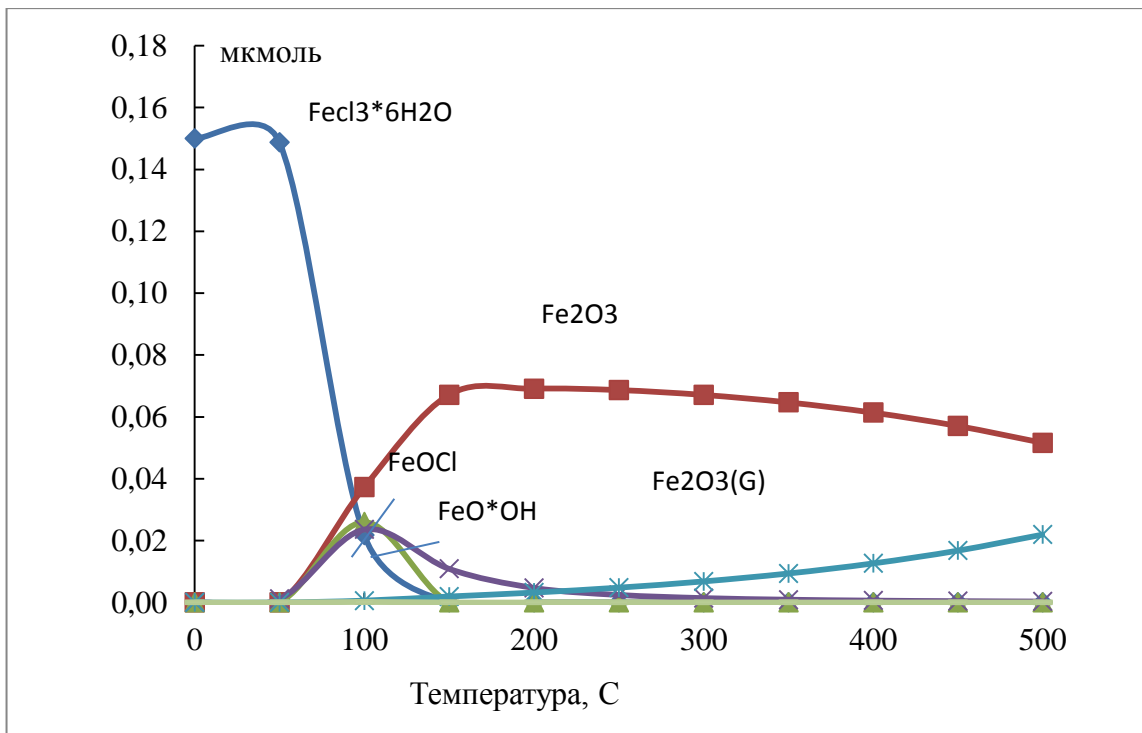


Рисунок 13 – Зависимость содержания железосодержащих фаз от температуры
 (зона поверхности пробы)

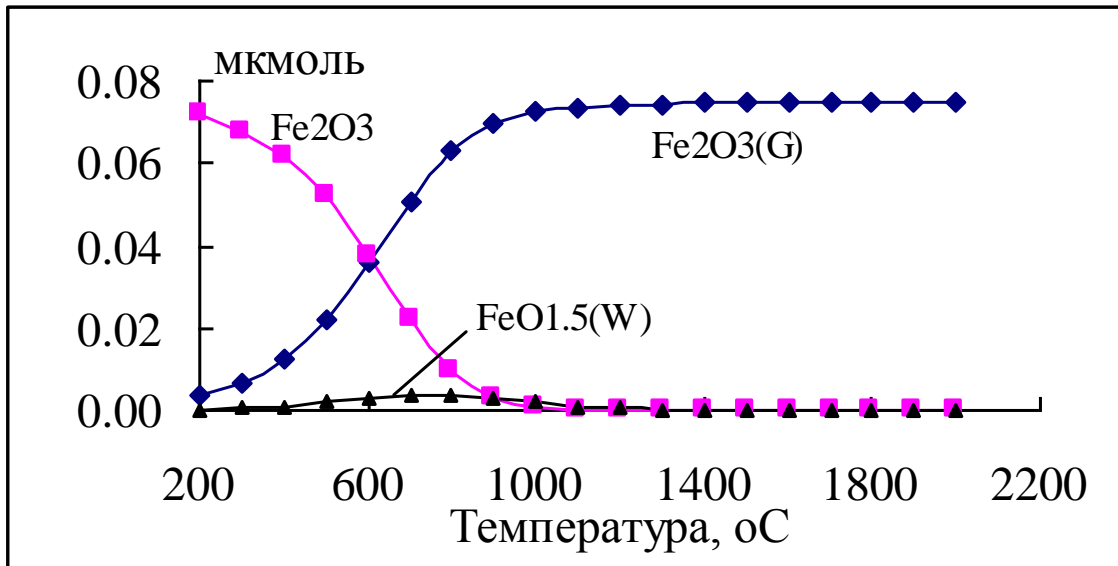


Рисунок 14– Зависимость содержания железосодержащих фаз от температуры после отгонки паров воды

Зона контакта пробы с поверхностью атомизатора. Исходный качественный и количественный состав: 0,15 мкмоль FeCl₃; 1,5 мкмоль H₂O; 16,5 мкмоль C; 18,15 мкмоль Ar.

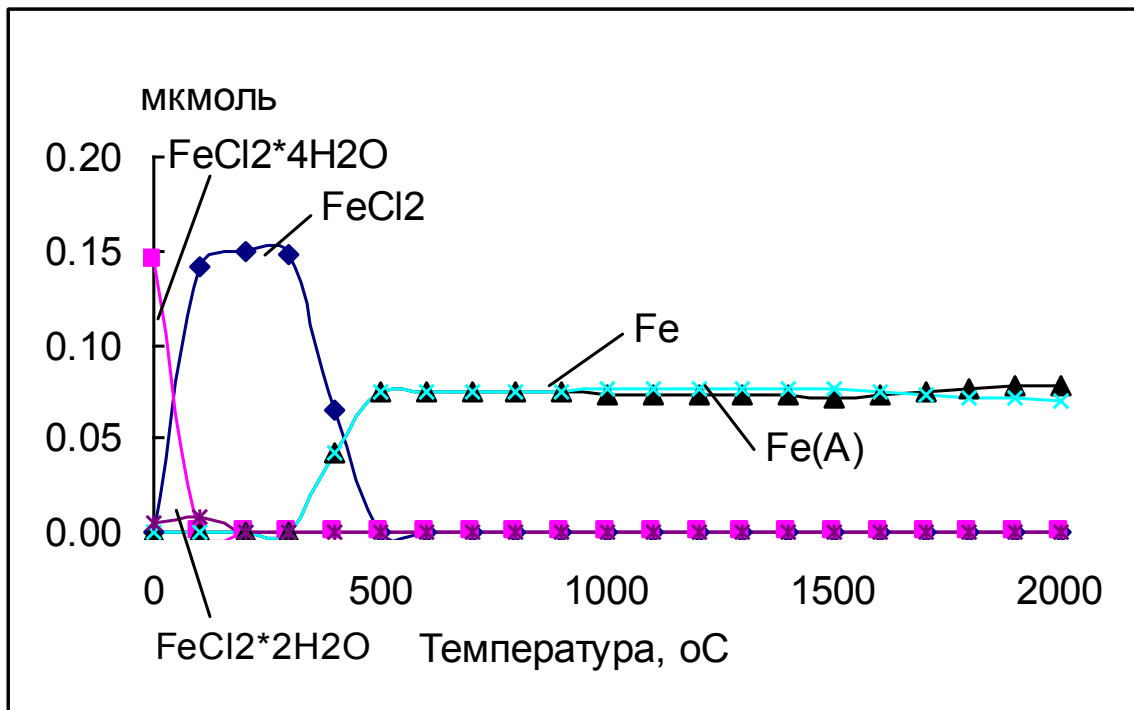


Рисунок 15 – Зависимость содержания железосодержащих фаз от температуры

На стадии высушивания расчеты предсказывают образование оксида железа (III) (рисунки 13 и 14) за счет гидролиза водного раствора его хлорида и последующей термической диссоциации соли при температурах выше 100°C. Оксид железа (III) восстанавливается углеродом графитовой трубки до металлического железа, начиная от 300°C и выше (рисунок 15). Таким образом, термодинамическое моделирование предсказывает формирование, как оксида железа, так и его металлической формы.

Термическая обработка в ГП раствора нитрата железа (0,05 мкмоль Fe_2O_3 и 0,4 мкмоль HNO_3). Зона поверхности пробы. Исходный качественный и количественный состав: 0,05 мкмоль Fe_2O_3 ; 0,4 мкмоль HNO_3 ; 5 мкмоль H_2O ; 5,5 мкмоль Ar .

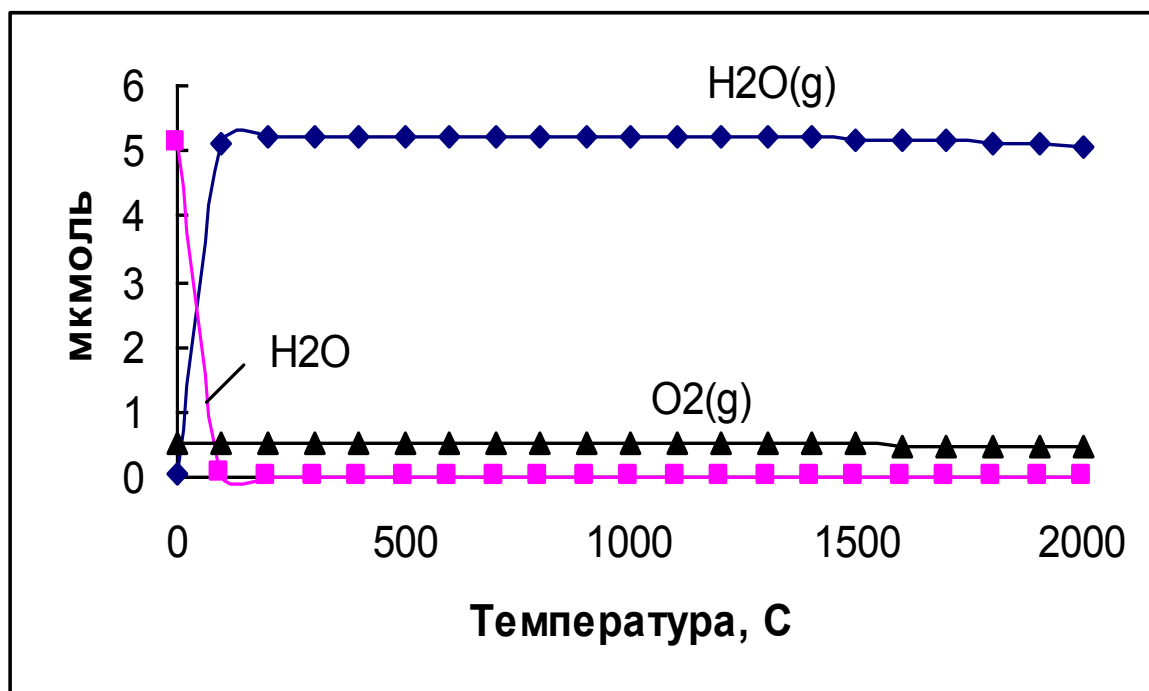


Рисунок 16 – Удаление паров воды из железосодержащей системы

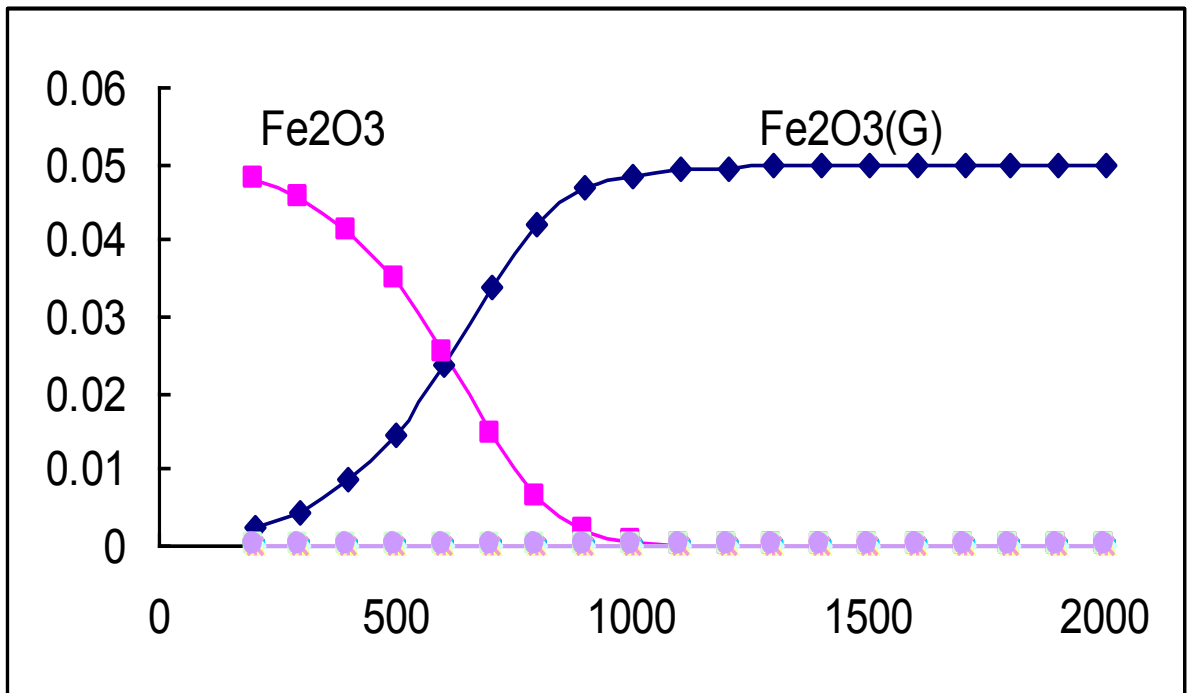


Рисунок 17 – Зависимость содержания железосодержащих фаз от температуры

Зона контакта пробы с поверхностью атомизатора. Исходный качественный и количественный состав: 0,05 мкмоль Fe₂O₃; 0,4 мкмоль HNO₃; 4,5 мкмоль C; 5 мкмоль Ag.

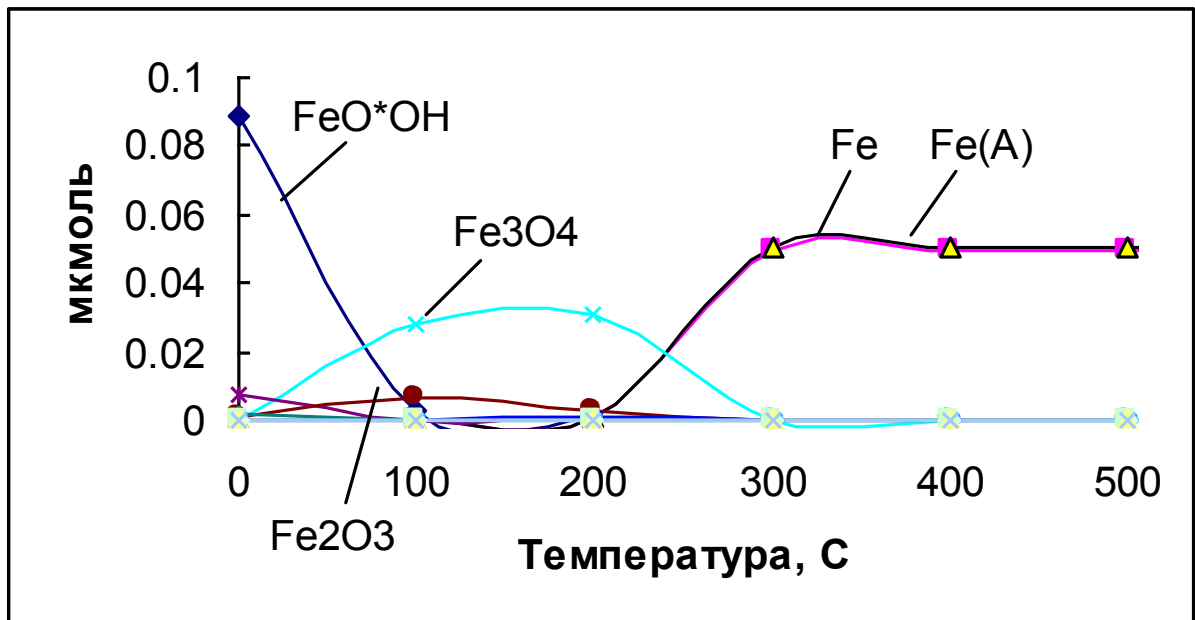


Рисунок 18 – Зависимость содержания железосодержащих фаз от температуры

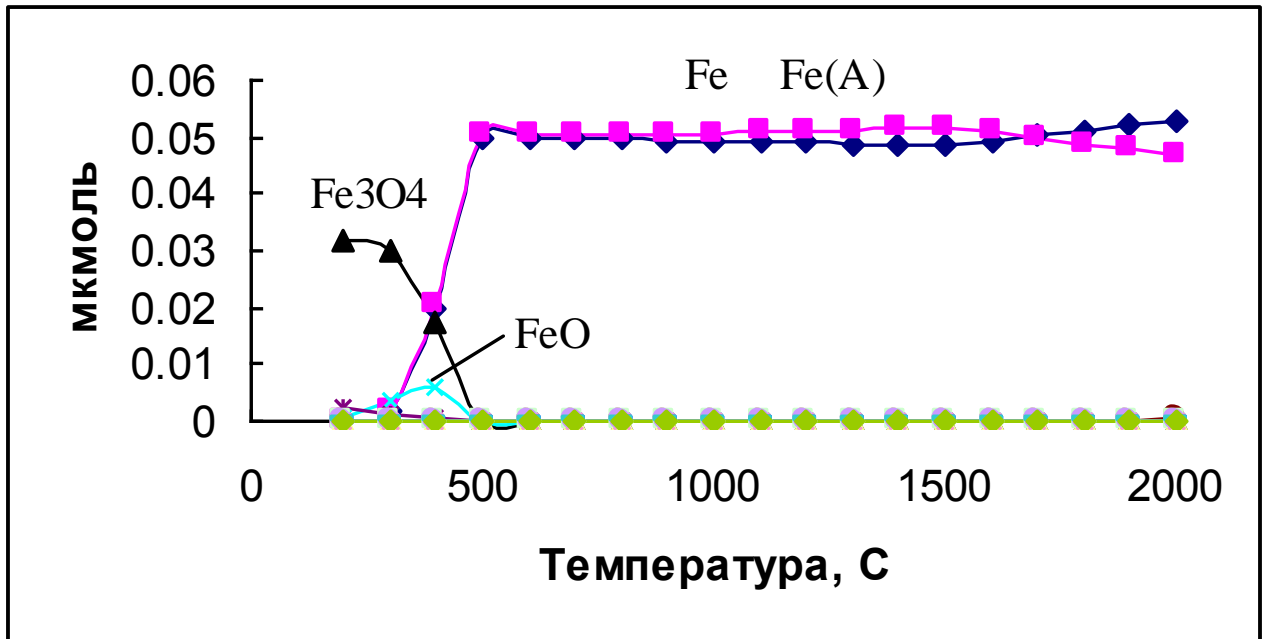


Рисунок 19 – Зависимость содержания железосодержащих фаз от температуры

В целом, данную систему можно охарактеризовать следующим образом. За счет разложения нитрата железа в водном растворе образуются оксиды железа (рисунок 17). При 100-200°C вся вода удаляется в виде $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ (рисунок 16), часть кислорода теряется в виде $\text{CO}_2(\text{г})$. Образовавшаяся в конденсированном состоянии смесь Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и FeO (рисунок 18) в зоне контакта с углеродом стенки графитовой трубки восстанавливается до металлического железа (рисунок 19), начиная от 300°C и выше. Таким образом, при формировании модификатора термодинамические расчеты прогнозируют образование смеси оксида железа и его восстановленной формы.

Термическая обработка в ГП водной суспензии смеси оксида железа (III) и активированного угля. Исходные данные: 0,0225 мкмоль Fe_2O_3 ; 18,6 мкмоль O ; 16,5 мкмоль C ; 351,45 мкмоль H_2O ; 386,595 мкмоль Ar .

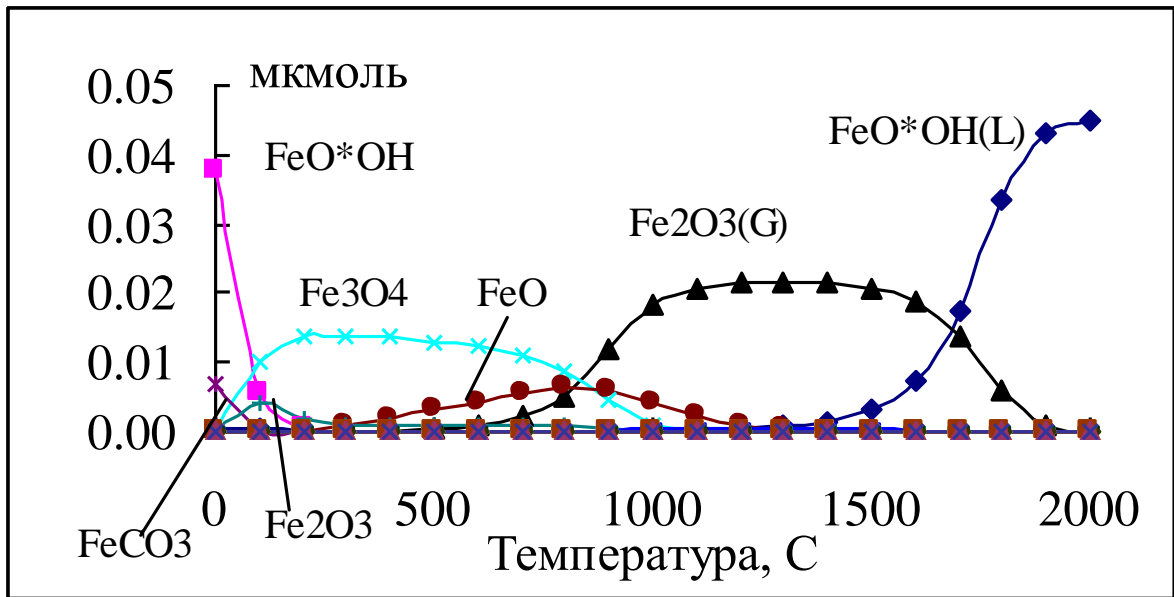


Рисунок 20 – Зависимость содержания железосодержащих фаз от температуры

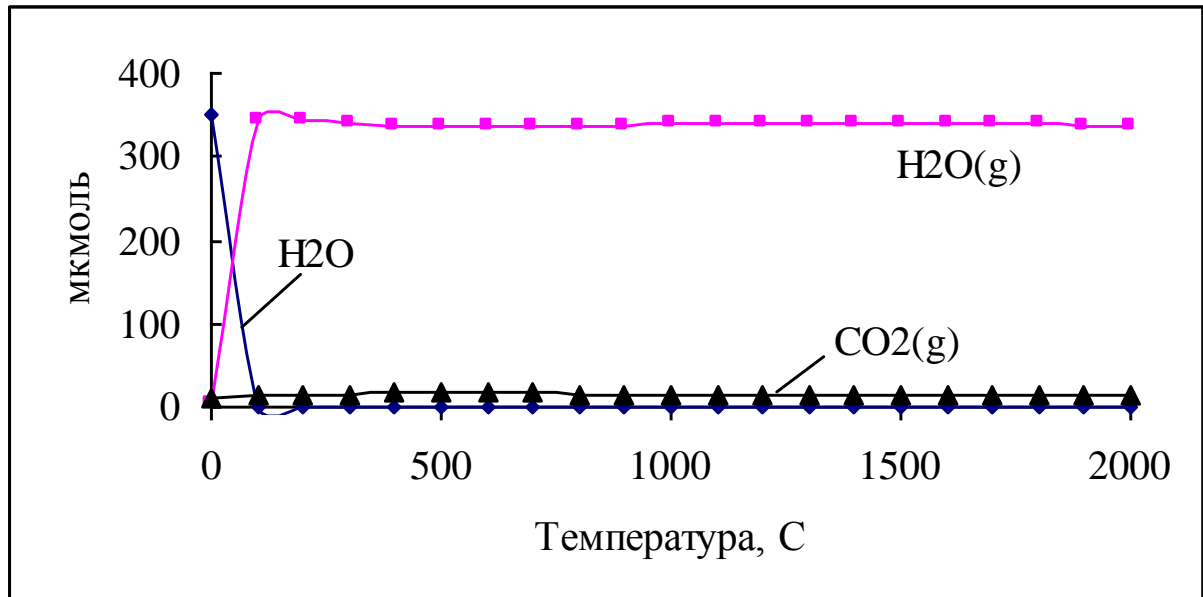


Рисунок 21 – Удаление паров воды из железосодержащей системы

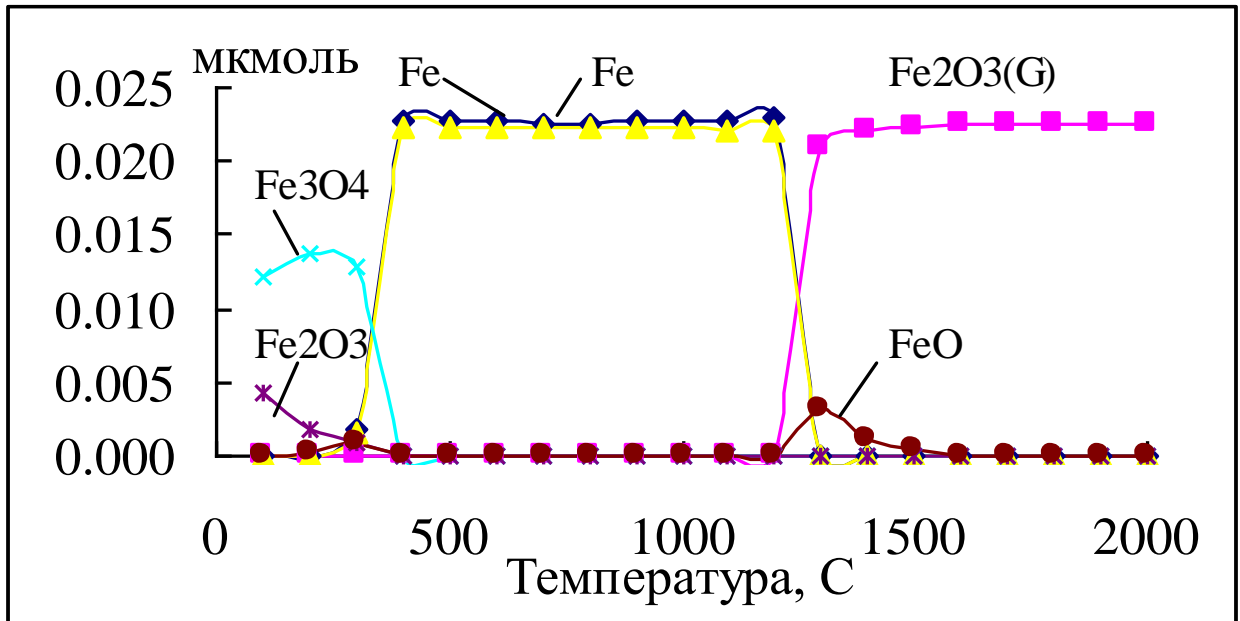


Рисунок 22 – Зависимость содержания железосодержащих фаз от температуры

После удаления воды при 100°C (рисунок 21) исследуемая система представляет собой идеальную смесь Fe₂O₃(тв) (рисунок 20), углерода активированного угля и аргона. Таким образом, термодинамические расчеты предсказывают образование железосодержащего модификатора при температурах, начиная от 300°C и выше, в виде идеальной смеси восстановленного металла и активированного угля (рисунок 22).

Отсюда можно сделать вывод о целесообразности введения в состав модификатора карбонизованной основы – активированного угля, что должно способствовать восстановлению аналитов и металлической составляющей ХМ на самых ранних стадиях температурной программы электротермического атомизатора. В дальнейшем применены две процедуры подготовки железосодержащих модификаторов: смешивание оксида железа (III) и активированного угля в необходимых пропорциях; пропитка активированного угля растворами ионов Fe³⁺ и Fe²⁺ необходимой концентрацией с последующим высушиванием на воздухе при 110°C, как это было сделано при подготовке никельсодержащего активированного угля [269]. Во втором случае следует ожидать проникновение ионов железа в поры частиц активированного угля и

равномерное распределение его на всей доступной поверхности материала с высокими восстановительными свойствами.

Чтобы подтвердить теоретические расчеты и оценить возможность использования железо и кобальтсодержащего активированного угля в качестве ХМ проводили исследование методом синхронного термического анализа. Для этого подготавливали смеси двумя способами: механическая смесь и пропитка угля нитратами этих металлов. Отказ от пропитки хлоридными растворами элементов модификаторов обусловлен минимизацией помех, вносимых хлоридами при ЭТААС анализе.

3.3 Результаты термического анализа

В ходе термической обработки в условиях близким к условиям графитовой трубки электротермического атомизатора (инертная атмосфера аргон) активированный уголь (рисунок 23) постепенно выгорает за счет содержащегося в нем кислорода [259]. Потеря массы по достижении 1400°C составила порядка 20% от исходной. Вся влага (около 4%) удаляется из системы при 160°C.

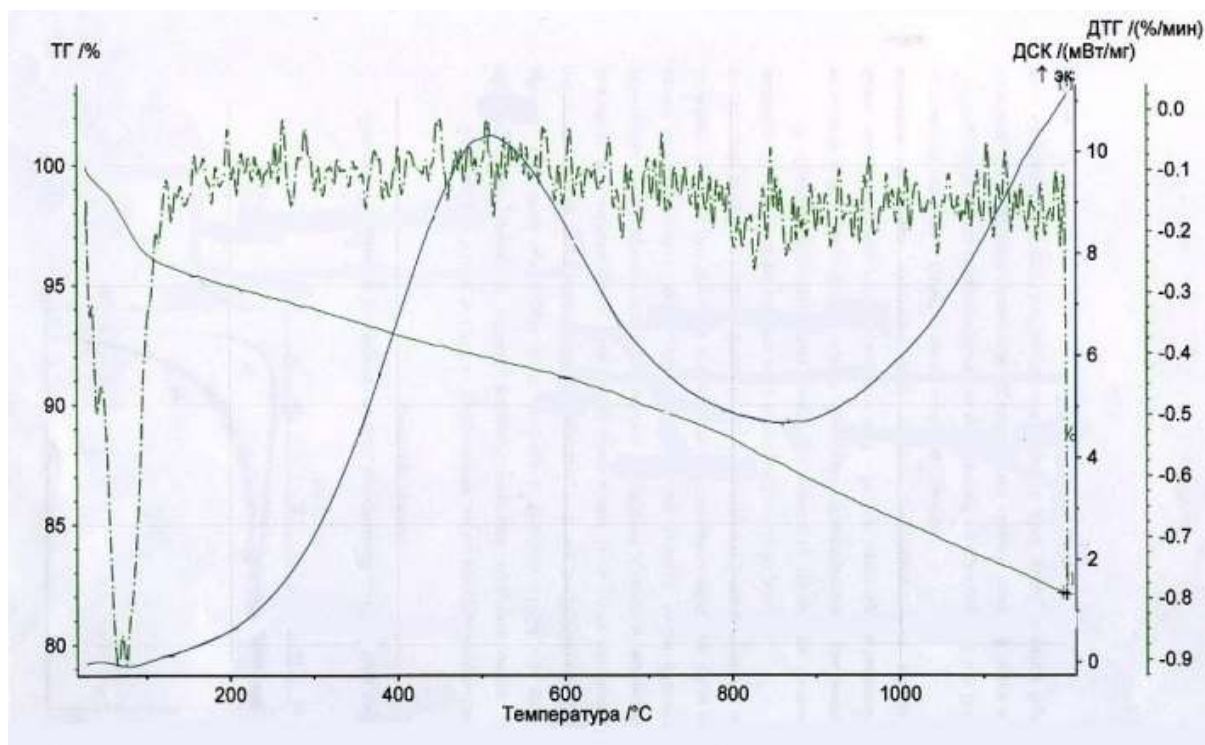


Рисунок 23 – Данные термического анализа активированного угля

Термограмма системы «сухой остаток после высушивания раствора нитрата палладия в смеси с активированным углем» (рисунок 24) позволила установить протекание практически всех взаимодействий в системе до 200°C (кроме выгорания активированного угля). Так как восстановление нитрата палладия должно неизбежно произойти до 1000°C [263], следует предположить формирование металлической фазы Pd в присутствии активированного угля до 200°C.

Для системы «механическая смесь твердых компонентов гидроксида кобальта и активированного угля» (рисунок 25) характерны два температурных диапазона взаимодействий: удаление влаги до 165°C и предположительно восстановление до металлического кобальта при 620-680°C. При атомно-абсорбционных измерениях такая система, скорее всего, не сможет термически стабилизировать легколетучие элементы.

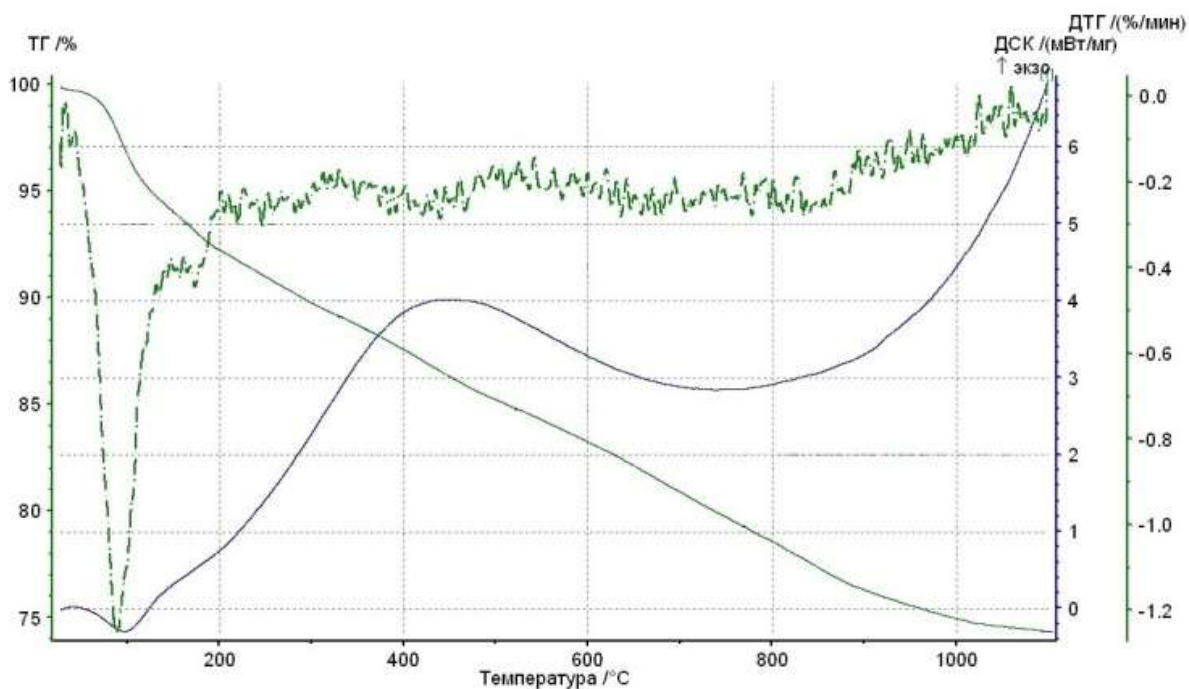


Рисунок 24 – Данные термического анализа активированного угля пропитанного раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

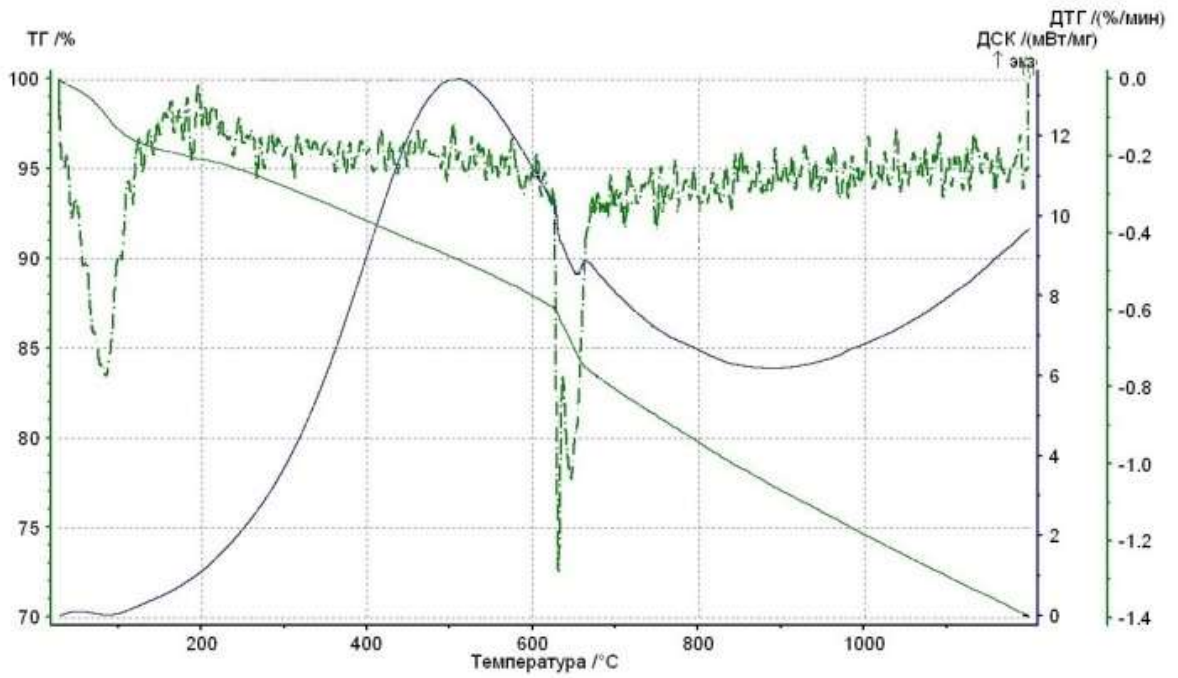


Рисунок 25 – Данные термического анализа механической смеси $\text{Co}(\text{OH})_2$ и активированного угля

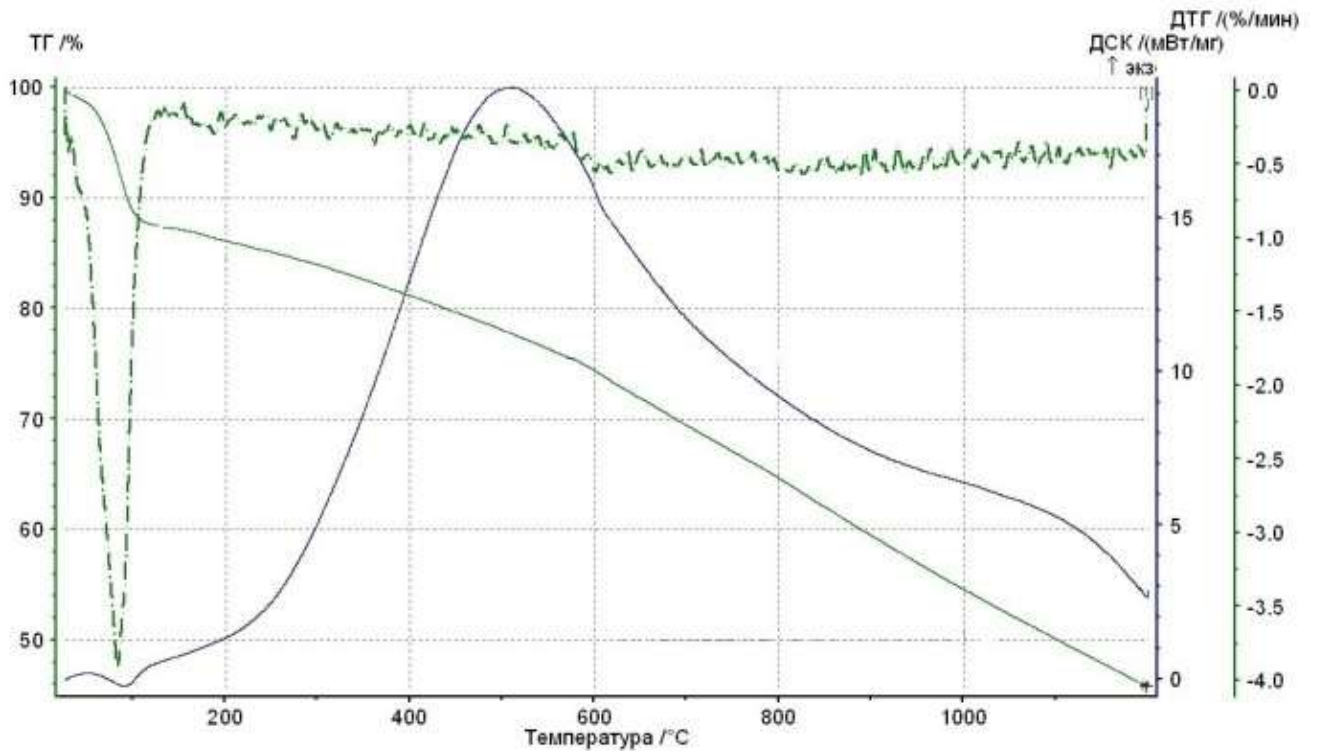


Рисунок 26 – Данные термического анализа активированного угля пропитанного раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

В противоположность этим данным термограмма системы, полученной пропиткой активированного угля раствором нитрата кобальта (рисунок 26), позволила предположить полное восстановление кобальта до металлического состояния до 150 градусов. Так как каких-либо других взаимодействий до 1400 градусов не наблюдается. Аналогичные результаты получены при анализе смеси соединений железа с активированным углем.

Система «механическая смесь твердых компонентов оксида железа (III) и активированного угля» (рисунок 27) показала два температурных диапазона взаимодействий: удаление влаги при 165°C и возможное восстановление до металлического железа в диапазоне 650-800°C

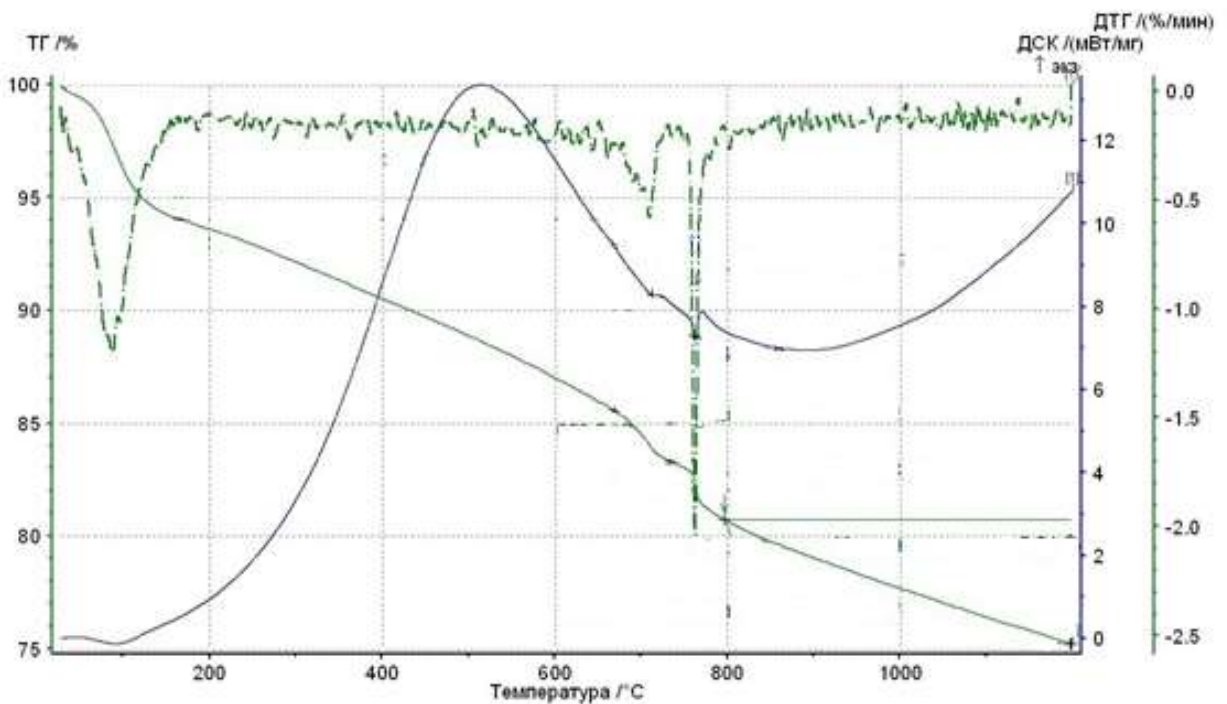


Рисунок 27 – Данные термического анализа механической смеси Fe₂O₃ и активированного угля

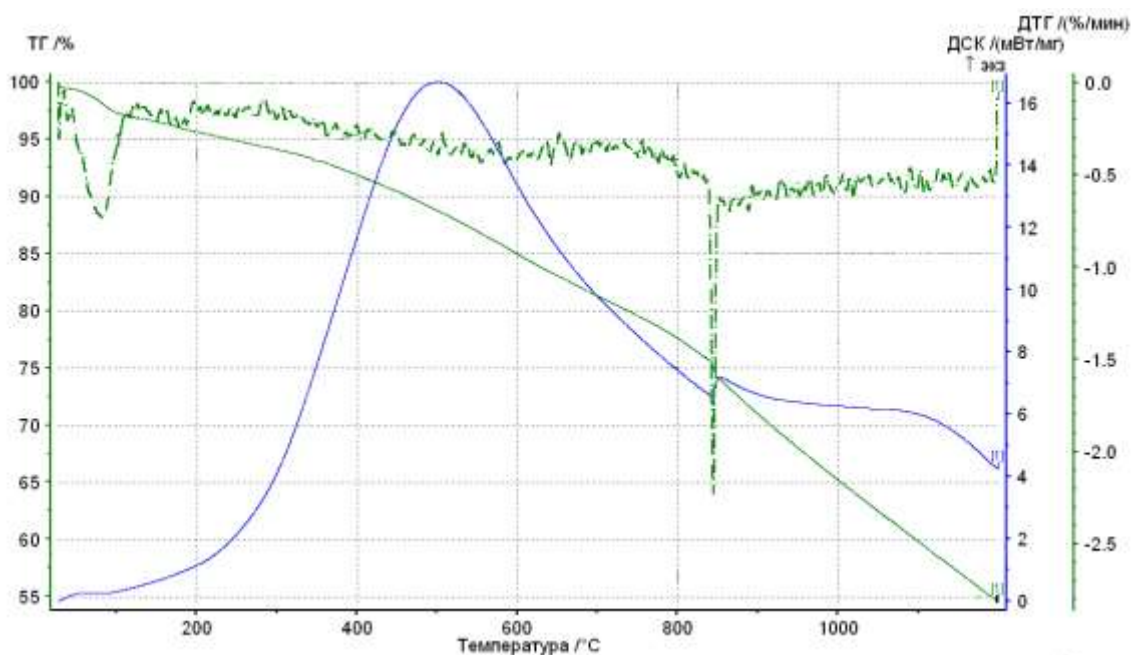


Рисунок 28 – Данные термического анализа активированного угля пропитанного раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

При термической обработке системы «сухой остаток после высушивания нитрата железа (III) с активированным улем» (рисунок 28) предположительно восстановление железа происходит в два этапа: до 200°C удаление воды и образование оксидов и в диапазоне $830\text{--}880^\circ\text{C}$ восстановление железа.

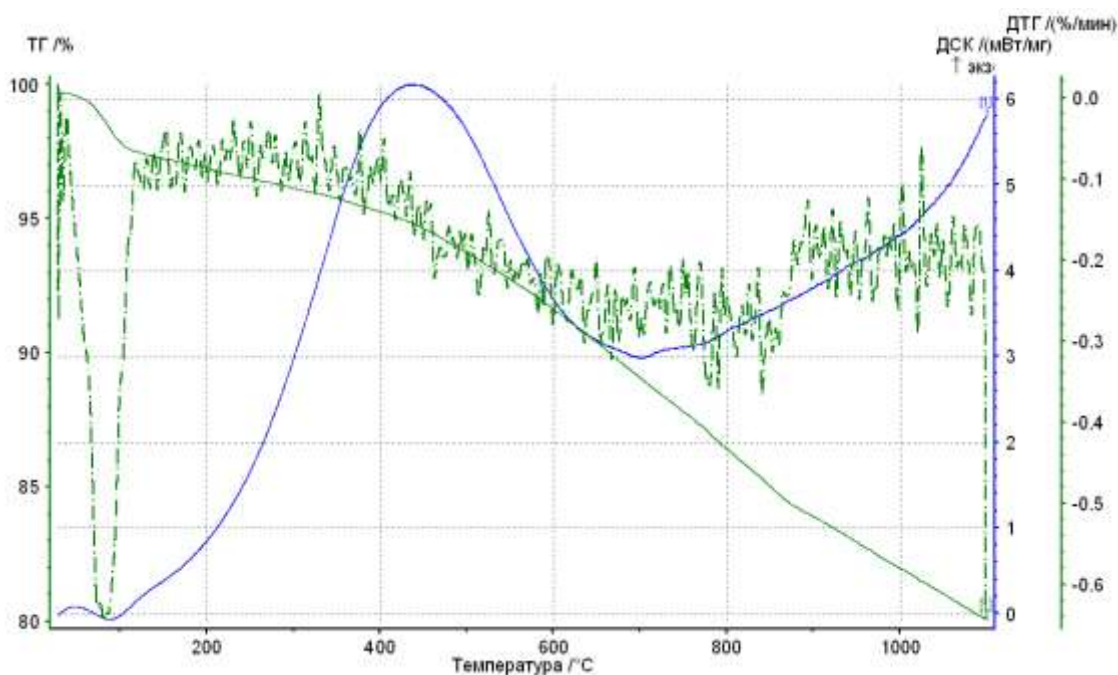


Рисунок 29 – Данные термического анализа активированного угля пропитанного раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$

Восстановление железа до металлического состояния при температурах до 180 градусов происходило в смеси подготовленной пропиткой активированного угля раствором двухвалентного железа (рисунок 29).

Таким образом, по результатам проведенных исследований, вероятнее всего, более выраженные термостабилизирующие свойства будут иметь смеси активированного угля с железом и кобальтом приготовленные по методу пропитки их двухвалентными растворами. Для проверки такого предположения проведены исследования методом ЭТААС.

3.4 Результаты атомно-абсорбционного исследования

3.4.1 Изучение зависимости аналитических сигналов элементов от температур стадий пиролиза и атомизации

В отсутствии ХМ (рисунки 30 и 31) термическая стабильность исследуемых элементов весьма низкая (кадмий, свинец и сурьма не выше 300°C). Атомизация также наиболее эффективна, для кадмия при 1200°C, а для остальных элементов при 1900°C.

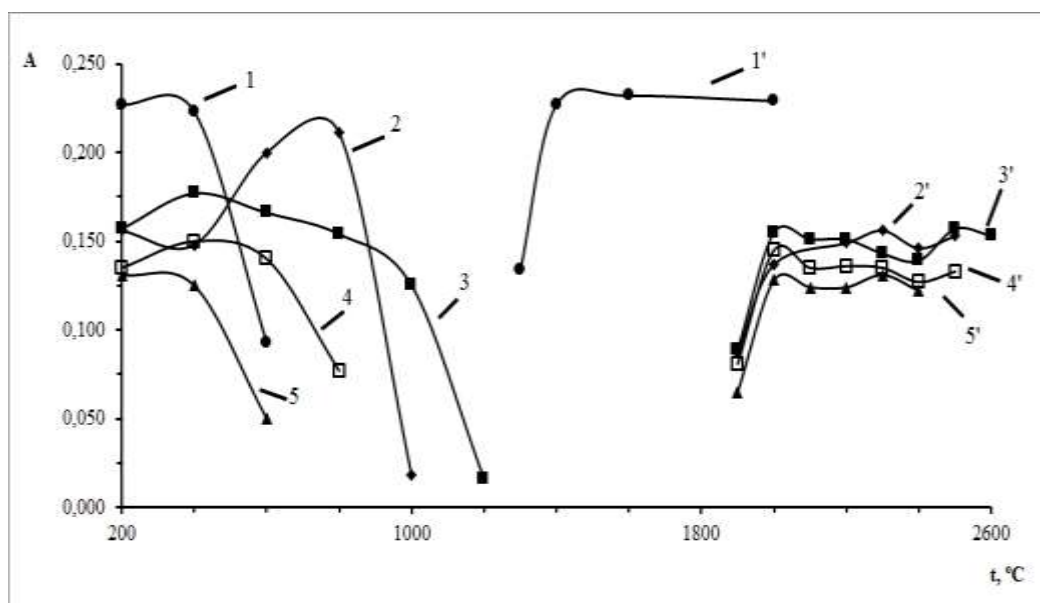


Рисунок 30 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации, без использования модификатора (аналитический сигнал–высота пика): 1 и 1' - кадмий; 2 и 2' - мышьяк; 3 и 3' -сурьма; 4 и 4' - селен; 5 и 5' - свинец

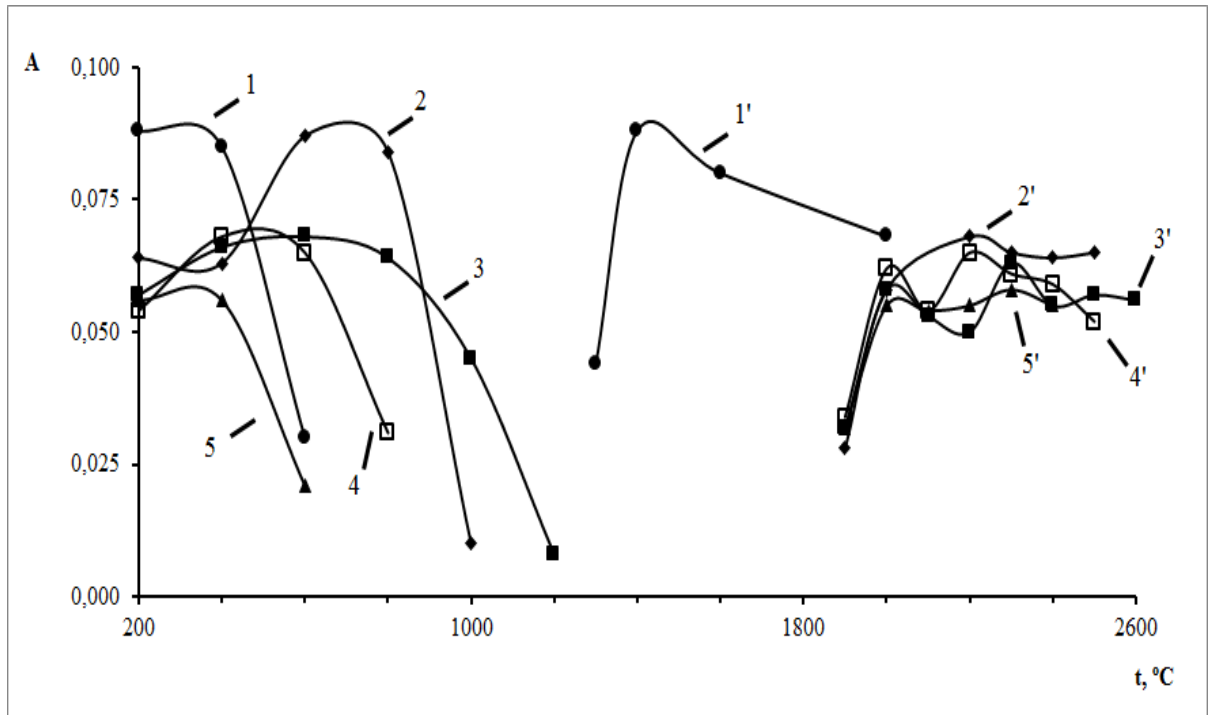


Рисунок 31 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации без использования модификатора (аналитический сигнал–площадь пика): 1 и 1' - кадмий; 2 и 2' - мышьяк; 3 и 3' -сурьма; 4 и 4' - селен; 5 и 5' - свинец

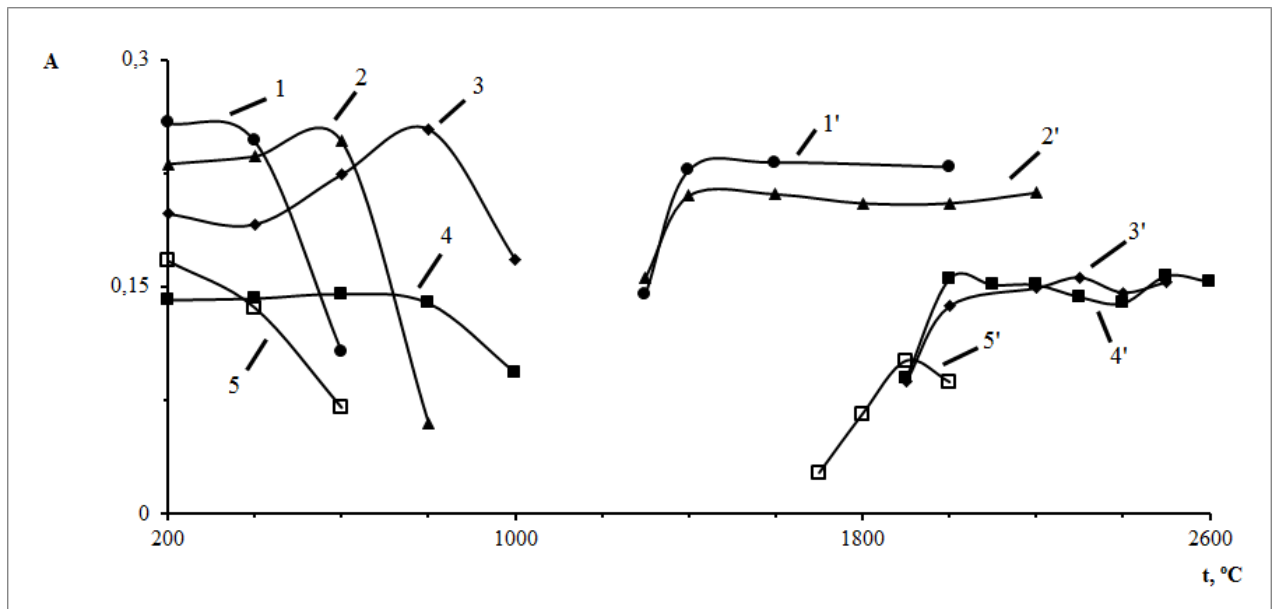


Рисунок 32 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации в присутствии активированного угля (аналитический сигнал–высота пика): 1 и 1' - кадмий; 2 и 2' - свинец; 3 и 3' - мышьяк; 4 и 4' - сурьма; 5 и 5' - селен

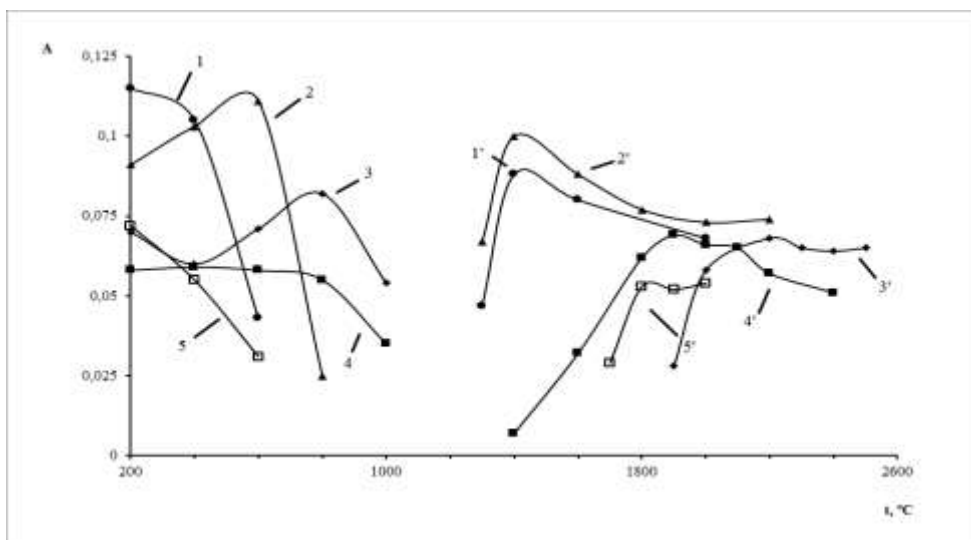


Рисунок 33 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации в присутствии активированного угля (аналитический сигнал–площадь пика): 1 и 1' - кадмий; 2 и 2' - свинец; 3 и 3' - мышьяк; 4 и 4' - сурьма; 5 и 5' - селен

Добавка в систему активированного угля (рисунки 32 и 33) значительно не повлияла на термическую стабильность и атомизацию определяемых элементов, однако, наблюдается увеличение АС.

Механическая смесь гидроксида кобальта с активированным углем (рисунки 34 и 35) увеличила температуру пиролиза только в случае селена и только при измерении АС по площади пика, для остальных элементов положительных эффектов не наблюдается.

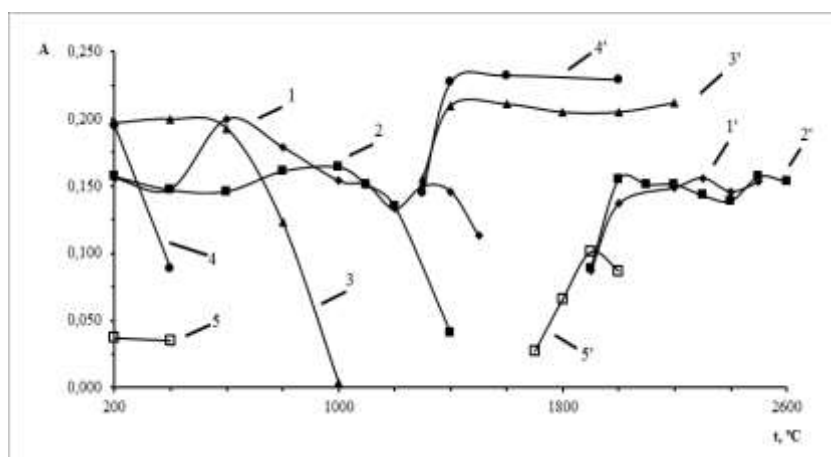


Рисунок 34 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации в присутствии ХМ механическая смесь $\text{Co}(\text{OH})_2$ и активированного угля (аналитический сигнал–высота пика): 1 и 1' - мышьяк; 2 и 2' - сурьма; 3 и 3' - свинец; 4 и 4' - кадмий; 5 и 5' - селен

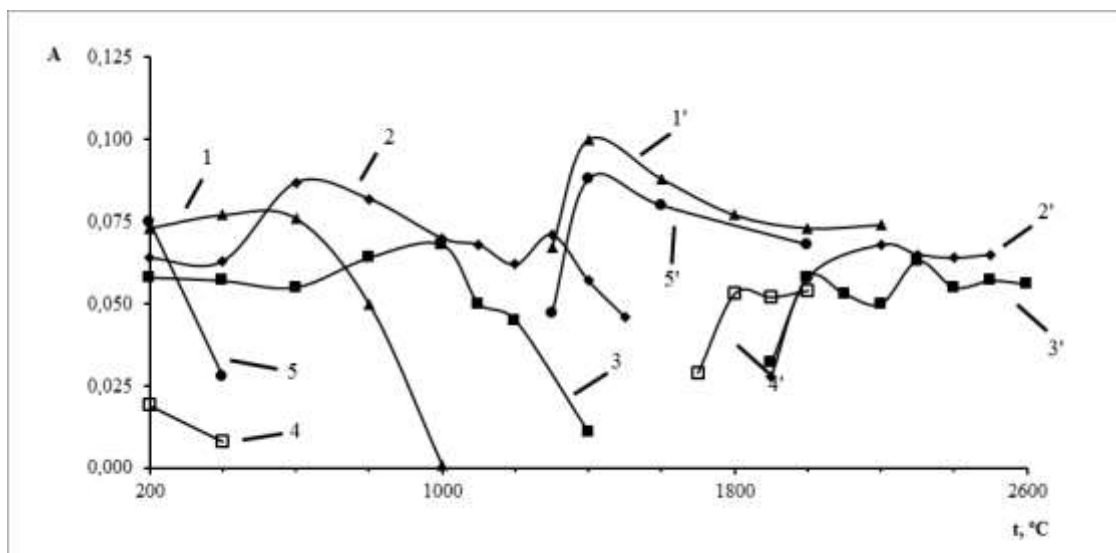


Рисунок 35 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации в присутствии ХМ механическая смесь $\text{Co}(\text{OH})_2$ и активированного угля (аналитический сигнал–площадь пика): 1 и 1' - свинец; 2 и 2' - мышьяк; 3 и 3' - сурьма; 4 и 4' - селен; 5 и 5' - кадмий

Использование в качестве ХМ активированный уголь, пропитанный раствором $\text{Co}(\text{II})$ (рисунки 36 и 37) привело к значительному повышению термостабилизации элементов, температуры пиролиза увеличились: для кадмия – до 600°C , для свинца – до 800°C , для мышьяка – до 1200°C , для сурьмы – до 1100°C и для селена – до 800°C .

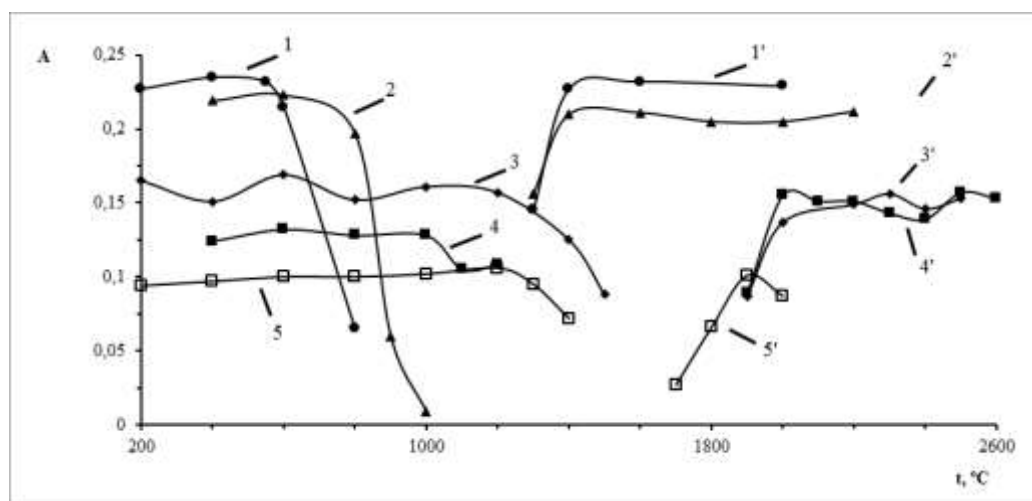


Рисунок 36 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации в присутствии ХМ активированный уголь пропитанный раствором $\text{Co}(\text{II})$ (аналитический сигнал–высота пика): 1 и 1' - кадмий; 2 и 2' - свинец; 3 и 3' - мышьяк; 4 и 4' - сурьма; 5 и 5' - селен

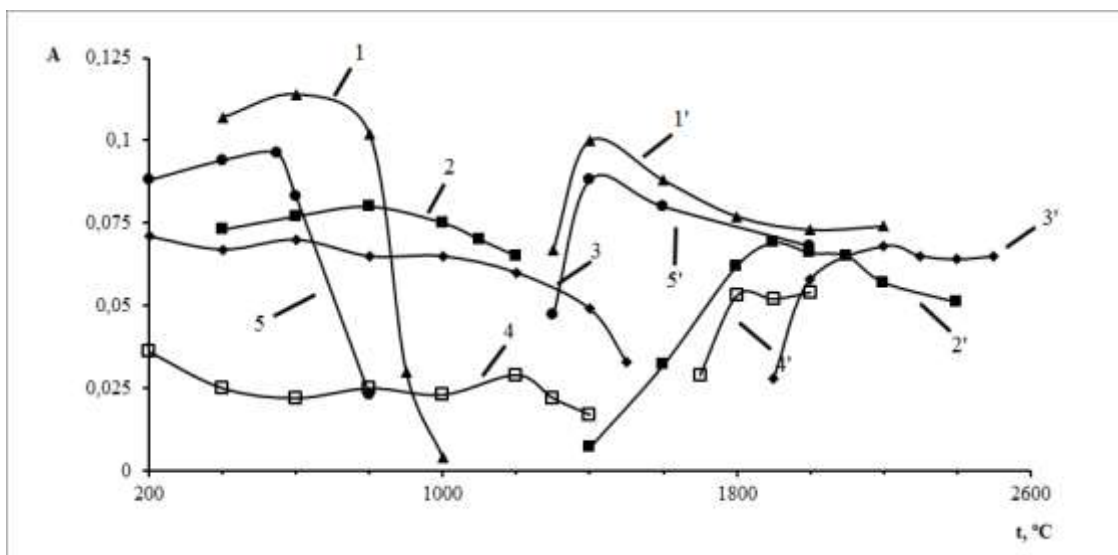


Рисунок 37 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации в присутствии ХМ активированный уголь пропитанный раствором Co(II) (аналитический сигнал–площадь пика): 1 и 1' - свинец; 2 и 2' - сурьма; 3 и 3' - мышьяк; 4 и 4' - селен; 5 и 5' - кадмий

Химический модификатор, приготовленный механическим смешиванием Fe_2O_3 с активированным углем (рисунки 38 и 39) повысил температуры пиролиза сурьмы и мышьяка до 1000°C , на остальные элементы значительного эффекта он не оказал. Атомизация также практически не изменилась.

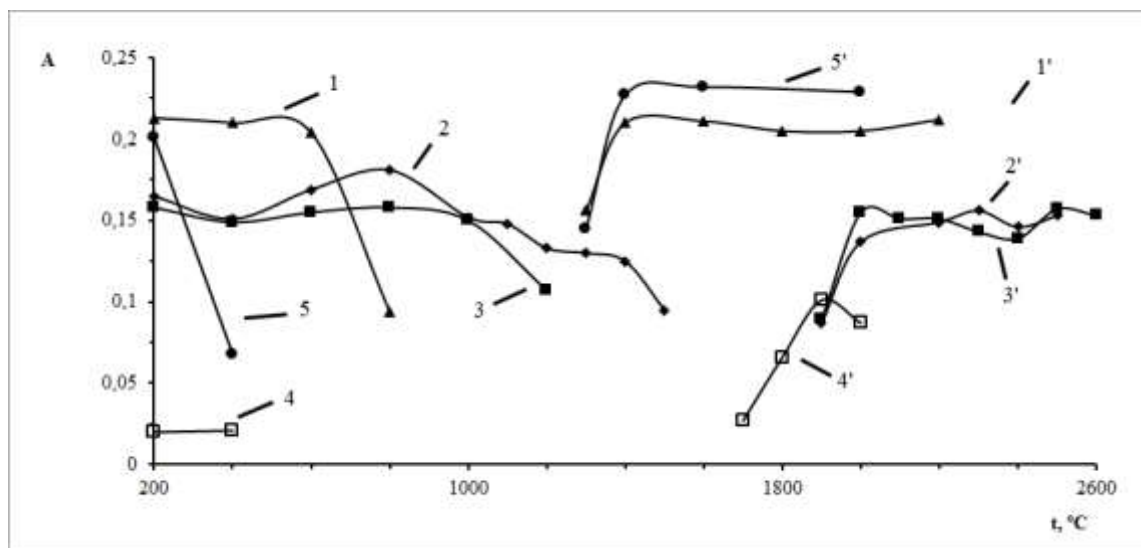


Рисунок 38 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации в присутствии ХМ механическая смесь Fe_2O_3 и активированного угля (аналитический сигнал–высота пика): 1 и 1' - свинец; 2 и 2' - мышьяк; 3 и 3' - сурьма; 4 и 4' - селен; 5 и 5' - кадмий

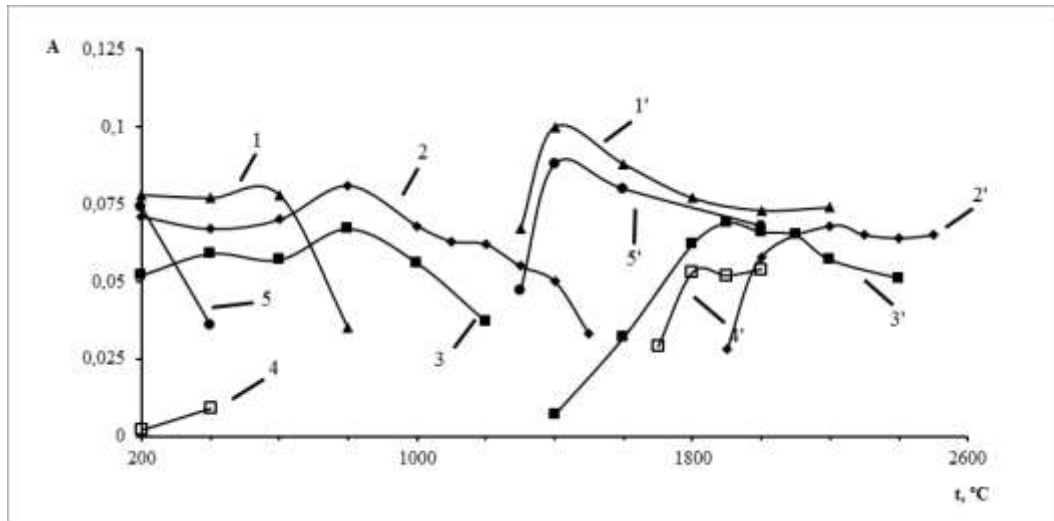


Рисунок 39 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации в присутствии ХМ механическая смесь Fe_2O_3 и активированного угля (аналитический сигнал–площадь пика): 1 и 1' - свинец; 2 и 2' - мышьяк; 3 и 3' - сурьма; 4 и 4' - селен; 5 и 5' - кадмий

Использование активированного угля пропитанного раствором Fe(III) (рисунки 40 и 41) привело к повышению температуры пиролиза мышьяка до 1200°C , свинца до 800°C , кадмия до 550°C . На температуры селена и сурьмы ХМ не произвел какого-либо эффекта. Оптимальные температуры пиролиза остались прежними, но форма кривых изменилась, они стали более пологими.

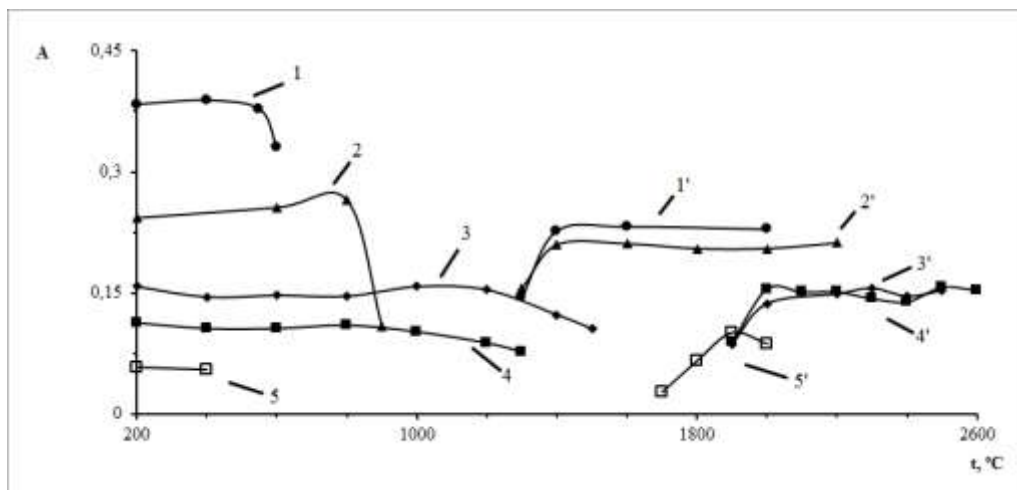


Рисунок 40 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации в присутствии ХМ активированный уголь пропитанный раствором Fe(III) (аналитический сигнал–высота пика): 1 и 1' - кадмий; 2 и 2' - свинец; 3 и 3' - мышьяк; 4 и 4' - сурьма; 5 и 5' - селен

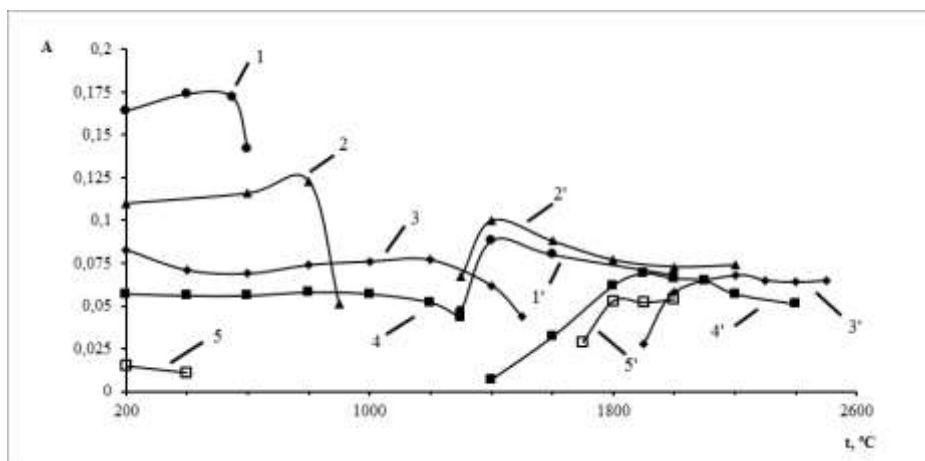


Рисунок 41 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации в присутствии ХМ активированный уголь пропитанный раствором Fe(III) (аналитический сигнал–площадь пика): 1 и 1' - кадмий; 2 и 2' - свинец; 3 и 3' - мышьяк; 4 и 4' - сурьма; 5 и 5' - селен

В сравнении с результатами измерений без химического модификатора, активированный уголь пропитанный раствором Fe(II) (рисунки 42 и 43) оказал значительный термостабилизирующий эффект на все определяемые элементы. Увеличились значения максимально допустимых температур стадии пиролиза: для кадмия до 550°C, для мышьяка до 1400°C, для селена до 1300°C, для сурьмы до 1000°C и для свинца до 700°C. Чувствительность кадмия улучшилась практически в два раза. Оптимальные температуры атомизации практически не изменились.

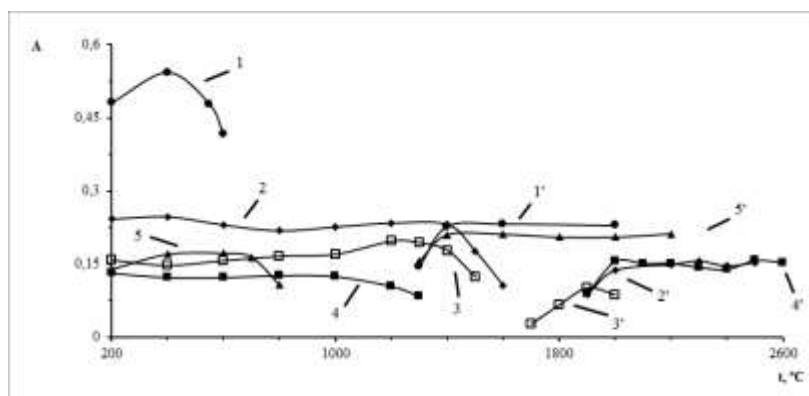


Рисунок 42 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации в присутствии ХМ активированный уголь пропитанный раствором Fe(II) (аналитический сигнал–высота пика): 1 и 1' - кадмий; 2 и 2' - мышьяк; 3 и 3' - селен; 4 и 4' - сурьма; 5 и 5' - свинец

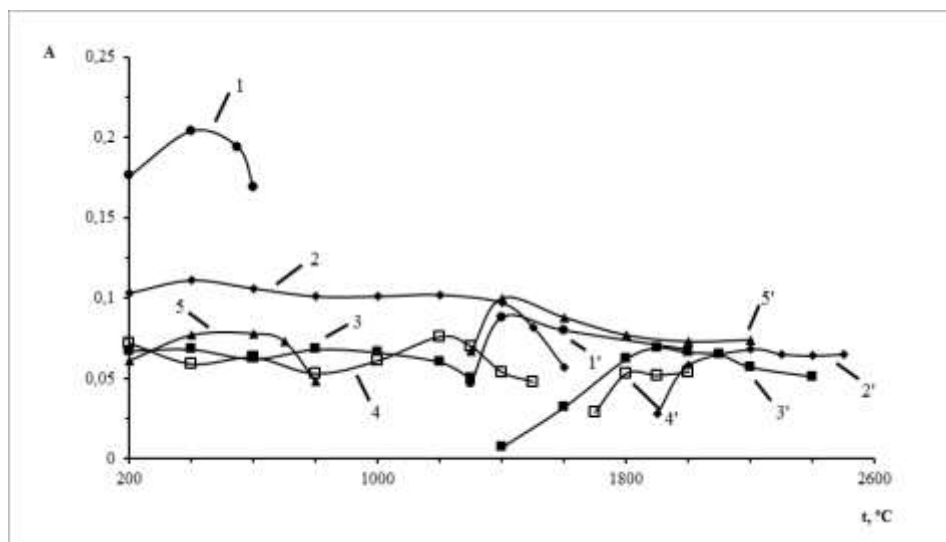


Рисунок 43 – Зависимости АС элементов от температур стадий пиролиза и атомизации в присутствии ХМ активированный уголь пропитанный раствором Fe(II) (аналитический сигнал–площадь пика): 1 и 1' - кадмий; 2 и 2' - мышьяк; 3 и 3' - сурьма; 4 и 4' - селен; 5 и 5' - свинец

Оптимальные температуры стадий пиролиза и атомизации исследуемых систем сведены в таблице 5 и 6.

Таблица 5 – Эффективность термостабилизации кобальт содержащего модификатора.

Модификатор/ проба	Максимальные температуры пиролиза, °C при ЭТААС определении:				
	As	Se	Sb	Pb	Cd
Без модификатора/ ст. раствор элемента	800	600	600	400	400
Активированный уголь/ ст. раствор элемента	800	200	600	600	400
Смесь активированного угля и Fe ₂ O ₃ / ст. раствор элемента	1000	200	1000	600	200
Пропитка активированного угля раствором Fe(III)/ ст. раствор элемента	1200	200	1000	800	550

Продолжение таблицы 5

Пропитка активированного угля раствором Fe(II)/ ст. раствор элемента	1400 $m_X = 4,7$ пг	1300 $m_X = 22$ пг	1000 $m_X = 9,0$ пг	700 $m_X = 6,0$ пг	550 $m_X = 0,20$ пг
Пропитка активированного угля раствором Fe(II)/ суспензия ОСО	1200 $m_X = 5,1$ пг	1100 $m_X = 18$ пг	1000 $m_X = 11$ пг	600 $m_X = 8,0$ пг	550 $m_X = 0,23$ пг

Таблица 6 – Эффективность термостабилизации кобальт содержащего модификатора.

Модификатор/ проба	Максимальные температуры пиролиза, °С при ЭТААС определении:				
	As	Se	Sb	Pb	Cd
Без модификатора/ ст. раствор элемента	800	600	600	400	400
Активированный уголь/ ст. раствор элемента	800	200	600	600	400
Смесь активированного угля и Co(OH) ₂ / ст. раствор элемента	1000	600	600	600	200
Пропитка активированного угля раствором Co(II)/ ст. раствор элемента	1200 $m_X =$ 5,2пг	800 $m_X =$ 24пг	1100 $m_X =$ 8,7пг	800 $m_X =$ 6,5пг	600 $m_X =$ 0,25пг
Пропитка активированного угля раствором Co(II)/ суспензия ОСО	1200 $m_X = 5,7$ пг	600 $m_X =$ 21пг	1100 $m_X =$ 9,1пг	600 $m_X =$ 6,8пг	400 $m_X =$ 0,27пг

Как видно из данных таблиц 5 и 6, наилучшую термостабилизацию показали системы с использованием модификаторов, полученных пропиткой

активированного угля растворами двухвалентных железа и кобальта. Наиболее высокие допустимые температуры пиролиза достигнуты для мышьяка, селена и сурьмы. Максимально допустимые температуры пиролиза для кадмия и свинца, по-видимому, можно увеличить введением в систему нитрата магния, как это сделано при использовании палладиевого ХМ [256].

В дальнейшем при ЭТААС определении элементов в стандартных образцах были использованы ХМ, приготовленные пропиткой активированного угля растворами Fe^{2+} и Co^{2+} .

Оптимизированные температуры стадий пиролиза и атомизации при определении As, Pb и Cd в стандартном образце водорослей морских (высокое содержание органической матрицы) с использованием этих химических модификаторов сведены в таблице 7.

Таблица 7 – Оптимальные температуры пиролиза при анализе образцов морских водорослей.

Элемент	Модификатор	$t_{\text{атом}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$
As	Co 1% (пропитка АУ р-ром Co (II) 5 г/л)	2300	1400
	Fe 1% (пропитка АУ р-ром Fe (II) 5 г/л)	2300	1200
Pb*	Co 1% (пропитка АУ р-ром Co (II) 5 г/л)	1400	600
	Fe 1% (пропитка АУ р-ром Fe (II) 5 г/л)	1400	600
Cd*	Co 1% (пропитка АУ р-ром Co (II) 5 г/л)	1400	400
	Fe 1% (пропитка АУ р-ром Fe (II) 5 г/л)	1400	550

*Для кадмия и свинца определения проведены с предварительной карбонизацией образцов [статья карбонизация].

3.4.2 Оценка кинетических ограничений

Оценка кинетических ограничений [270] которые могут проявиться при низкотемпературном процессе формирования кобальт- и железосодержащих модификаторов показала идентичность значений их аналитических сигналов, зарегистрированных с использованием температурных режимов (рис.6, показано на примере свинца). Разброс значений высоты и площади пиков не превысил допустимый уровень погрешности измерений методом ЭТААС. При ЭТААС определении свинца с кобальтсодержащим ХМ среднее значение высоты АС, стандартного отклонения и относительного стандартного отклонения составили 0,248; 0,016 и 0,06, соответственно (рисунок 44). Для измеренных значений площади АС аналогичные параметры: 0,117; 0,007; 0,06; соответственно.

Полученные данные подтверждают теоретический прогноз о формировании металлических форм кобальта и железа, входящих в состав разработанных модификаторов на стадии высушивания. В противном случае увеличение времени термической обработки или дополнительная обработка системы модификатор–аналит при 180°C неизбежно способствовала бы регистрации больших, чем в режиме измерений без стадии пиролиза, аналитических сигналов.

Аналогичные результаты получили и для остальных элементов. Дополнительная стадия прогрева не влияет на результаты измерений. На основании этих данных можно сделать вывод о восстановлении кобальта и железа в ходе выполнения температурной программы атомизатора и взаимодействии их с определяемыми элементами.

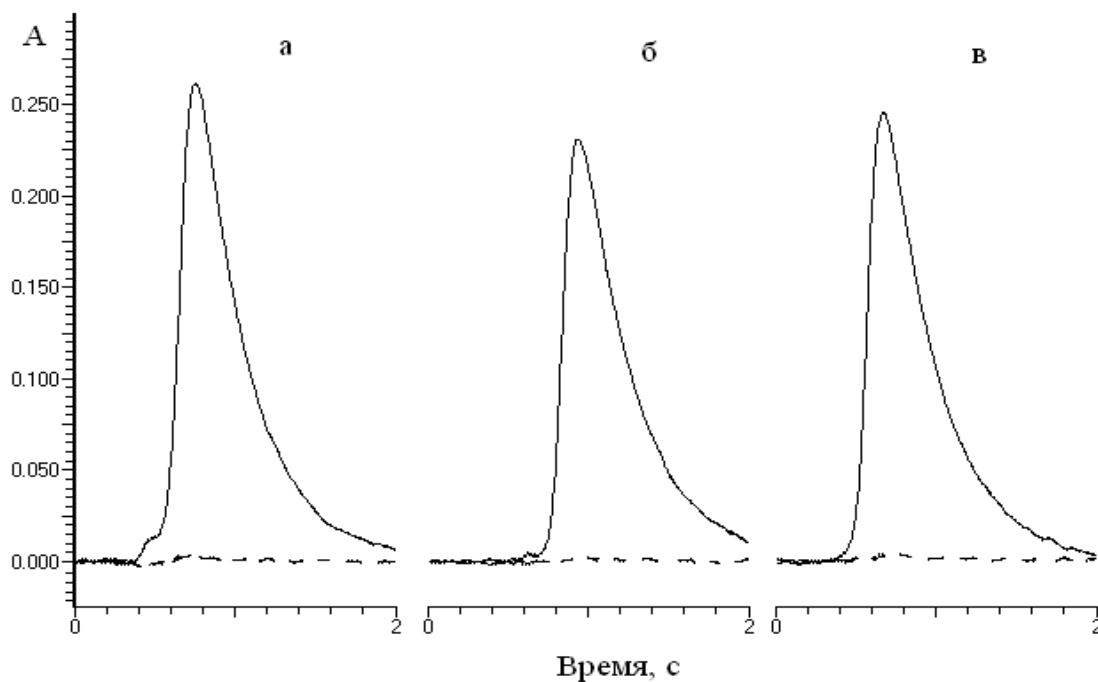


Рисунок 44 – АС свинца ($C_{Pb} = 12$ нг/мл; $V_{доз} = 25$ мкл; сплошная линия – селективный АС, пунктирная линия – фоновый АС, кобальтсодержащий ХМ) измеренные без стадии (а) и со стадией пиролиза (б) при 800°C ; с дополнительной обработкой при 180°C (в)

Совпадение характеристических масс в таблицах 5 и 6 доказывает, что матрица пробы не оказывает значительного влияния на анализ по методу дозирования суспензии. Вместе с тем, необходимо экспериментально доказать выбор способа построения градуировочного графика, т.к. это может быть лимитирующей стадией анализа.

3.4.3 Обоснование способа построения градуировочных зависимостей.

На рисунке 45 показаны углы наклона градуировочных графиков (на примере определения Cd в морских водорослях), построенных тремя способами: по методу добавки стандартного раствора к суспензии пробы и ХМ; по суспензии ХМ и различных навесок образца, по суспензии ХМ в стандартном растворе

Наклоны практически не отличаются, это дает возможность утверждать, что построение градуировочных зависимостей возможно по стандартным растворам

элементов. Это не требует использования дополнительных стандартных образцов и сократит время анализа.

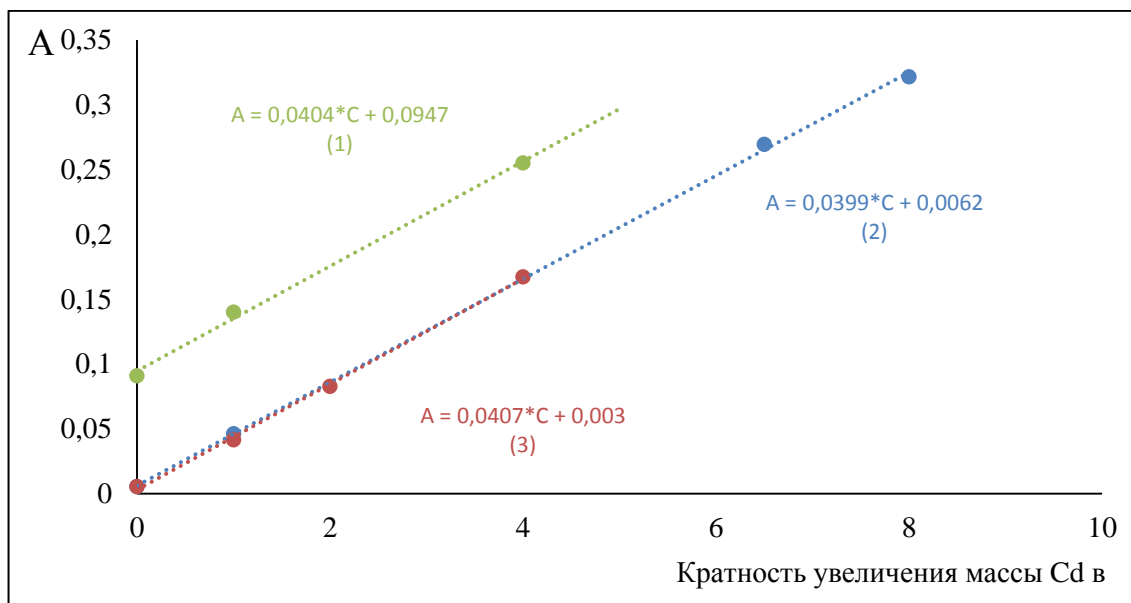


Рисунок 45 – Градуировочные зависимости ЭТААС определения кадмия:

- 1 – по методу добавки стандартного раствора кадмия к суспензии пробы и ХМ; 2 – по суспензии ХМ и различных навесок образца, 3 – по суспензии ХМ в стандартном растворе кадмия

3.2.4 Схема ЭТААС определения Использование модификаторов анализа

По результатам проведенных исследований предложена схема анализа реальных объектов окружающей среды, приведенная на рисунке 56. Предварительная карбонизация может быть использована при содержаниях определяемых элементов в образцах с высоким содержанием органической матрицы на уровне десятых долей мг/кг. Данная обработка способствует концентрированию аналита и существенно снижает уровень неселективного поглощения и, при этом, не требует использования каких-либо реактивов [258]. Последующие операции схемы также проводятся без использования реагентов. За исключением подготовки суспензии в 1 – 1,5 мл 0,1 %-ом растворе азотной кислоты. Затраты времени снижены за счет исключения стадий деструкции проб

и перевода их в жидкое состояние с применением агрессивных реагентов (кислот).



Рисунок 46 – Схема ЭТААС определения As, Cd и Pb в реальных образцах окружающей среды с применением техники дозирования суспензий с химическими модификаторами в графитовую печь

Таблица 8 – Результаты ЭТААС определения As, Cd и Pb в стандартных образцах с использованием кобальтсодержащего ХМ, (n = 5; P = 0,95)

Определяемый элемент	Водоросли морские (ламинарии) ОСО 10-183-2012		дерновоподзолистая супесчаная почва ГСО 2498- 83-2500-83 СДПС - 1		красноземная почва ГСО 2501-83-2503-83 СКР-1	
	Аттестовано, мг/кг	Найдено, мг/кг	Аттестовано, мг/кг	Найдено, мг/кг	Аттестовано, мг/кг	Найдено, мг/кг
As	32,71±0,18	34±2	-	-	-	-
Pb	0,43±0,01	0,4±0,1	8,0±1,0	8,5±0,7	23±4	21±2
Cd	0,108±0,001	0,103±0,001	0,10±0,03	0,09±0,01	0,12±0,03	0,11±0,01

Таблица 9 – Результаты ЭТААС определения As, Cd и Pb в стандартных образцах с использованием железосодержащего ХМ, (n = 5; P = 0,95)

Определяемый элемент	Водоросли морские (ламинарии) ОСО 10-183-2012		дерновоподзолистая супесчаная почва ГСО 2498-83-2500-83 СДПС - 1		красноземная почва ГСО 2501-83-2503-83 СКР-1	
	Аттестовано, мг/кг	Найдено, мг/кг	Аттестовано, мг/кг	Аттестовано, мг/кг	Найдено, мг/кг	Аттестовано, мг/кг
As	32,71±0,18	36 ± 2	-	-	-	-
Pb	0,43±0,01	0,43 ± 0,06	8,0±1,0	8,2±0,6	23±4	22±2
Cd	0,108±0,001	0,101 ± 0,002	0,10±0,03	0,10±0,01	0,12±0,03	0,12±0,01

В дальнейшем для определения мышьяка, свинца и кадмия в стандартных образцах морских водорослей и почв использовать в качестве модификатора матрицы смеси, приготовленные пропиткой активированного угля растворами двухвалентного железа или кобальта. Анализируемые образцы вводились в графитовую печь в виде суспензий. Для определения свинца и кадмия использовали предварительную карбонизацию образца морских водорослей [258]. Такая термическая обработка позволила сконцентрировать определяемые элементы и существенно снизить уровень неселективного поглощения. Результаты определений приведены в таблицах 8 и 9.

Полученные результаты удовлетворительно согласуются с аттестованными значениями. Относительная погрешность определения при этом не превышает 10%, значение относительного стандартного отклонения не более 0,14. Пределы обнаружения составили (мг/кг): для As – 0,45; для Cd – 0,003; для Pb – 0,06.

Разработанная схема анализа может быть применена при проведении экоаналитических исследований различных объектов. Предлагаемый подход экспрессен и в минимальной степени трудоемок, так как исключает стадию подготовки проб с использованием агрессивных сред (неорганических кислот, перекиси водорода и т.п.). По своим метрологическим характеристикам

разработанная схема анализа не уступает аттестованным методикам ЭТААС определения элементов токсикантов в объектах окружающей среды, о чем свидетельствуют полученные результаты анализа реальных образцов. Время, затраченное на анализ одной пробы, составило 2 часа (с карбонизацией 2,5 часа), длительность анализа (в случае проведения в соответствии с аттестованной методикой) 5 часов. Концентрационные диапазоны градуировочных растворов составили (нг/мл): для Pb – (2,0-20,0), Cd – (0,5-2,0) и As (10,0-100,0).

ВЫВОДЫ

1. Проведено квантовохимическое обоснование применимости металлов-модификаторов (железа и кобальта) на основе активированного угля для ЭТААС определения As, Cd и Pb. Квантовохимические расчеты прогнозируют достаточно сильное взаимодействие между модификаторами и изучаемыми аналитами, которое способно существенно повысить термическую стабильность легколетучих элементов, что является необходимым условием химической модификации в ЭТААС анализе.

2. Для разработки методик ЭТААС определения элементов изучены и описаны термохимические процессы взаимодействия компонентов разрабатываемого ХМ с аналитами в графитовой печи электротермического атомизатора. Методами термодинамического моделирования показана эффективность предложенных составов химических модификаторов на основе железа и кобальта для своевременного формирования металлических фаз Co^0 и Fe^0 , которые обеспечивают термостабилизацию легколетучих элементов при ЭТААС определениях аналитов.

3. Изучены и разработаны схемы синтеза смешанных кобальт- и железосодержащих ХМ на основе активированного угля. Оценена эффективность синтезированных химических модификаторов при ЭТААС определении As, Cd и Pb в экологических объектах.

4. Разработаны методики ЭТААС определения As, Cd, Pb в экологических объектах с дозированием в ГП суспензий. Показано, что разработанные железо- и кобальтсодержащие химические модификаторы на основе активированного угля не уступают традиционным ХМ на основе благородных металлов по параметрам чувствительности определения и термической стабилизации As, Cd, Pb.

5. Разработана схема ЭТААС определения As, Cd и Pb в реальных образцах окружающей среды с использованием техники дозирования суспензий с химическими модификаторами в графитовую печь. Предложенная схема анализа твердых проб в ЭТААС исключает использование агрессивных реагентов, что позволяет назвать такой анализ экологически безопасным ("зеленая

аналитическая химия"). Также методика является экспрессной за счет минимизации операций на стадии пробоподготовки.

Схема апробирована на ряде экологических образцов растительного происхождения (водоросли морские (ламинарии) ОСО 10-183-2012) и почв (дерновоподзолистая супесчаная (ГСО 2498-83-2500-83) и красноземная почва (ГСО 2501-83-2503-83)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Российская Федерация. Законы. О охране окружающей среды : федер. закон : [принят Гос. Думой 20 декабря 2001 г. : одобр. Советом Федерации 26 декабря 2001 г.]. - М. : Кремль, 2001. – ст. 63.
2. Снытко В. А., Собисевич А. В. Вклад академика И. П. Герасимова в проблему мониторинга природной среды // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – 2017. – Т. 28, № 1. – С. 9-17.
3. СП 4089-86 «Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах». Сборник важнейших официальных материалов по санитарным и противоэпидемическим вопросам. В семи томах. Т. V. Санитарные правила и нормы (СанПиН), гигиенические нормативы и перечень методических указаний и рекомендаций по гигиене питания. – М.: МП «Рарог», 1992. 5 с.
4. СП 4089-86 «Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах». Сборник важнейших официальных материалов по санитарным и противоэпидемическим вопросам. В семи томах. Т. V. Санитарные правила и нормы (СанПиН), гигиенические нормативы и перечень методических указаний и рекомендаций по гигиене питания. – М.: МП «Рарог», 1992. 5 с.
5. ПНД Ф 14.1:2:4.135-98 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. СПб.: Центр Исследования и Контроля Воды. 1998.
6. ГОСТ Р 57165-2016 Вода. Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. М.: ИПК Издательство стандартов, 2016.

7. Hagiwara K., Inui T., Koike Y. Speciation of inorganic arsenic in drinking water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after in situ preconcentration with miniature solid-phase extraction disks // *Talanta* – 2015. – V. 134. – P. 739-744.
8. Hagiwara K., Koike Y., Aizawa M. On-site quantitation of arsenic in drinking water by disk solid-phase extraction/mobile X-ray fluorescence spectrometry // *Talanta* – 2015. – V. 144. – P. 788-792.
9. Borgese L., Dalipi R., Riboldi A. Comprehensive approach to the validation of the standard method for total reflection X-ray fluorescence analysis of water // *Talanta* – 2018. – V. 181. – P. 165-171.
10. ГОСТ Р 52180-2003 Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.
11. ПНД Ф 14.1:2:4.222-06 Методика выполнения измерений массовой концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в водах питьевых, природных и сточных методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. СПб.: Центр Исследования и Контроля Воды. 2006.
12. Демин В.А., Иванов В.Н., Каменев А.И. Новые подходы к определению тяжелых металлов на ртутно-графитовых электродах в глубинных океанических водах // *Журнал аналитической химии* – 2010. – Т. 65, №8. – С. 866-872.
13. ГОСТ Р 56219-2014 Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. М.: ИПК Издательство стандартов, 2014.
14. Larivière D., Reiber K.M., Evans R.D. Determination of ^{210}Pb at ultra-trace levels in water by ICP-MS // *Analytica Chimica Acta* – 2005. – V. 549. – P. 188-196.
15. Saito M. A., Schneider D. L. Examination of precipitation chemistry and improvements in precision using the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for high-throughput analysis of open-ocean Fe and Mn in seawater // *Analytica Chimica Acta* – 2006. – V. 565. – P. 222-233.

16. Milne A , Landing W , Bizimis M Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS) // *Analytica Chimica Acta* – 2010. – V. 665. – P. 200-207.
17. Niemelä M., Perämäki P., Piispanen J Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS // *Analytica Chimica Acta* – 2004. – V.521. – P. 137-142.
18. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы, хрома в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. М.: Аналитический центр "РОСА". 1998.
19. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М.: Химия, 1987. – 212 с.
20. Бурылин М.Ю., Пупышев А.А. Развитие метода электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии в 2005-2016 гг. // *Журнал аналитической химии*. – 2017.– Т. 72, №9. – С. 801-815.
21. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 276 с.
22. ГОСТ Р 51301-99 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка). М.: ИПК Издательство стандартов, 1999.
23. ГОСТ 31628-2012 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации мышьяка. М.: ИПК Издательство стандартов, 2012.
24. Bian Q.Z, Jacob P., Berndt H. Online flow digestion of biological and environmental samples for inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy (ICP–OES) // *Analytica Chimica Acta* – 2005. – V.538. – P. 323-329.

25. Mikula B , Puzio B Determination of trace metals by ICP-OES in plant materials after preconcentration of 1,10-phenanthroline complexes on activated carbon // *Talanta* – 2007. – V. 71. – P. 136-140.
26. Barin J.S., Pereira J.S.F., Mello P.A. Focused microwave-induced combustion for digestion of botanical samples and metals determination by ICP OES and ICP-MS // *Talanta* – 2012. – V. 94. – P. 308-314.
27. Marques T. L., Nóbrega J. A. Fast and simple flow-batch extraction procedure for screening of macro and micronutrients in dried plant leaves by ICP OES // *Microchemical Journal* – 2017. – V. 134. – P. 27-34.
28. Nowak S., Gesell M., Holtkamp M. Low gas flow inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the analysis of food samples after microwave digestion // *Talanta* – 2014. – V. 129. – P. 575-578.
29. Niemelä M., Perämäki P., Piispanen J. Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS // *Analytica Chimica Acta* – 2004. – V.521. – P. 137-142.
30. Frank J., Krachler M., Shotyk W. Direct determination of arsenic in acid digests of plant and peat samples using HG-AAS and ICP-SF-MS // *Analytica Chimica Acta* – 2005. – V.530. – P. 307-316.
31. Dufailly V., Noël L., Guérin T. Determination of chromium, iron and selenium in foodstuffs of animal origin by collision cell technology, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), after closed vessel microwave digestion // *Analytica Chimica Acta* – 2006. – V.565. – P. 214-221.
32. Dufailly V., Noël L., Guérin T. Optimisation and critical evaluation of a collision cell technology ICP-MS system for the determination of arsenic in foodstuffs of animal origin // *Analytica Chimica Acta* – 2008. – V.611. – P. 134-142.
33. Ashoka S., Peake B. M., Bremner G. Comparison of digestion methods for ICP-MS determination of trace elements in fish tissues // *Analytica Chimica Acta* – 2009. – V.653. – P. 191-199.

34. Silva E. G., Raquel L., Matavel V. Speciation analysis of selenium in plankton, Brazil nut and human urine samples by HPLC–ICP-MS // *Talanta* – 2013. – V. 110. – P. 53-57.
35. МВИ массовых долей кадмия, меди, свинца и цинка в пробах гидробионтов методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией : Регистрационный код по Федеральному реестру: ФР.1.31.2007.04014.
36. Omote J., Kohno H., Toda K. X-Ray fluorescence analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of the elemental composition in plant samples // *Analytica Chimica Acta* – 1995. – V.307. – P. 117-126.
37. Ramos I., Pataco I.M., Mourinho M.P. Elemental mapping of biofortified wheat grains using micro X-ray fluorescence // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* – 2016. – V. 120. – P. 30-36.
38. Зак А. А., Шабанова Е. В, Васильева И. Е. Матричные влияния при одновременном определении Na, K, Li, Rb И Cs в геологических пробах методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии// *Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»* /.- Новосибирск: Изд.: СО РАН, 2018.- С. 83.
39. Отмахов В. И., Обухова А. В., Рабцевич Е. С. Применение маэс в медицине и биологии// *Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»* /.- Новосибирск: Изд.: СО РАН, 2018.- С. 99.
40. Majidi V., Smith R. G., Xu N. Electrothermal vaporization, part 2: surface chemistry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* – 2000. – V. 55. – P. 1787-1881.
41. Martín-Esteban A., Slowikowski B. Electrothermal Vaporization — Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ETV-ICP-MS): A Valuable Tool for Direct Multielement Determination in Solid Samples // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2003. – V. 33. – P. 43-55.

42. Moros J., Gredilla A., Vallejuelo S. Partial least squares X-ray fluorescence determination of trace elements in sediments from the estuary of Nerbioi-Ibaizabal River // *Talanta* – 2010. – V. 82. – P. 1254-1260.
43. М-МВИ-80-2008 Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. СПб.: ООО «Мониторинг». 2008. 27 с.
44. ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.48-06 Количественный химический анализ проб почв, тепличных грунтов, илов, донных отложений, сапропелей, твердых отходов. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка, ртути методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. Томь: ООО «НПП «Томьаналит». 2005.
45. Picoloto R. S., Wiltsche H., Knapp G. Determination of inorganic pollutants in soil after volatilization using microwave-induced combustion // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* – 2013. – V. 86. – P. 123-130.
46. Beeston M. P., Glass H. J., Elteren J. T. Assessment of elemental mobility in soil using a fluidised bed approach with on-line ICP-MS analysis // *Analytica Chimica Acta* – 2007. – V.599. – P. 264-270.
47. Скупневский С.В. Вольтамперометрический контроль сурьмы, свинца и меди в почве // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* – 2006. – Т. 72, №9. – С. 15-17.
48. Felipe-Sotelo, M. Slurry-based procedures to determine chromium, nickel and vanadium in complex matrices by ETAAS / M. Felipe-Sotelo, A. Carlosena, J. Andrade, M. Cal-Prieto, E. Fernández, D. Prada // *Microchemical Journal*. – 2005. – V. 81. – P. 217–224.
49. Acar, O. Determination of cadmium, copper and lead in soils, sediments and sea water samples by ETAAS using a Sc + Pd + NH₄NO₃ chemical modifier / O. Acar // *Talanta*. – 2005. – V. 65 – P. 672–677.
50. Pereira, L. Determination of cadmium, chromium and lead in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using

permanent modifiers / L. Pereira, I. Amorim, J. Silva // *Talanta*. – 2006. – V. 68. – P. 771–775.

51. Žemberyová, M. Determination of bioavailable fractions of Zn, Cu, Ni, Pb and Cd in soils and sludges by atomic absorption spectrometry / M. Žemberyová, J. Barteková, M. Zavadská, M. Šišoláková // *Talanta*. – 2007. – V. 71. – P. 1661–1668.

52. Barciela-Alonso, M. Antimony Determination in Marine Sediments by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry With Slurry Sampling / M. Barciela-Alonso, R. Varela-Vilela, E. Peña-Vázquez, P. Bermejo-Barrera // *Atomic Spectroscopy*. – 2007. – V. 28. – P. 102.

53. Mandiwana, K. Rapid leaching of Cr(VI) in soil with Na_3PO_4 in the determination of hexavalent chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry / K. Mandiwana // *Talanta*. – 2008. – V. 74. – P. 736–740.

54. Орешкин, В.Н. Атомно-абсорбционное определение кадмия, свинца и ртути в морских и речных взвесьях с применением электротермического атомизатора с двумя зонами испарения / В.Н. Орешкин, Г.И. Цизин // *Журнал аналитической химии*. – 2009. – Т. 12. – С. 1251–1255.

55. Vignola, F. Simultaneous determination of Cd and Fe in sewage sludge by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling / F. Vignola, D. Borges, A. Curtius, B. Welz, H. Becker-Ross // *Microchemical Journal*. – 2010. – V. 95. – P. 333–336.

56. Chand, V. A study of arsenic contamination by graphite furnace atomic absorption spectrometry in the Lami estuary in Fiji / V. Chand, S. Prasad, R. Prasad // *Microchemical Journal*. – 2011. – V. 97. – P. 160–164.

57. De La Calle, I. Ultrasound-assisted extraction of gold and silver from environmental samples using different extractants followed by electrothermal-atomic absorption spectrometry / I. De La Calle, N. Cabaleiro, M. Costas, F. Pena, S. Gil, I. Lavilla, C. Bendicho // *Microchemical Journal*. – 2011. – V. 97. – P. 93–100.

58. Dobrowolski, R. Determination of antimony in sediments and soils by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry using a permanent

chemical modifier / R. Dobrowolski, A. Adamczyk, M. Otto, J. Dobrzyńska // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2011. – V. 66. – P. 493–499.

59. Alvarez, M. Simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper, chromium, nickel, lead and thallium in total digested sediment samples and available fractions by electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy (ET AAS) / M. Alvarez, Carrillo G. // *Talanta*. – 2012. – V. 97. – P. 505–512.

60. Dobrowolski, R. Determination of vanadium in soils and sediments by the slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry using permanent modifiers / R. Dobrowolski, A. Adamczyk, M. Otto // *Talanta*. – 2013. – V. 113. – P. 19–25.

61. Barkonikos, K. Evaluation of internal standardization for the determination of semivolatile analytes in difficult matrices by simultaneous multielement atomic absorption spectrometry / K. Barkonikos, I. Pasiyas, N. Thomaidis // *Talanta*. – 2014. – V. 129. – P. 165–170.

62. Orani, A. Marine sediments monitoring studies for trace elements with the application of fast temperature programs and solid sampling high resolution continuum source atomic absorption spectrometry / A. Orani, E. Han, P. Mandjukov, E. Vassileva // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2015. – V. 103–104. – P. 131–143.

63. Mandjukov, P. Determination of total mercury for marine environmental monitoring studies by solid sampling continuum source high resolution atomic absorption spectrometry / P. Mandjukov, A. Orani, E. Han, E. Vassileva // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2015. – V. 103–104. – P. 24–33.

64. Бурылин, М. Ю. Особенности электротермического атомно-абсорбционного определения мышьяка в почвах с дозированием суспензий / М. Ю. Бурылин // *Журнал аналитической химии*. – 2015. – Т. 1. – С. 37–41.

65. Казимиров, В. И. Исследование бездымных порохов на содержание меди, сурьмы, свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии с непламенной атомизацией / В. И. Казимиров, А. Д. Зорин, В. Ф. Занозина // *Аналитика и контроль*. – 2005. – Т. 1. – С. 53–57.

66. Kowalewska, Z. Cu determination in crude oil distillation products by atomic absorption and inductively coupled plasma mass spectrometry after analyte transfer to aqueous solution / Z. Kowalewska, A. Rusczyńska, E. Bulska // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2005. – V. 60. – P. 351–359.
67. Ozcan, M. Determination of Cu, Co and Pb in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using aqueous standard addition in gasoline–ethanol–water three-component system / M. Ozcan, S. Akman // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2005. – V. 60. – P. 399–402.
68. Ribeiro, A. Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment / A. Ribeiro, M. Vieira, A. Silva, D. Borges, B. Welz, U. Heitmann, A. Curtius // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2005. – V. 60. – P. 693–698.
69. Huang, R. An analytical study of bioaccumulation and the binding forms of mercury in rat body using thermolysis coupled with atomic absorption spectrometry / R. Huang, Z. Zhuang, Y. Wang, Z. Huang, X. Wang, F. Lee // *Analytica Chimica Acta.* – 2005. – V. 538. – P. 313–321.
70. Correia, P. Cobalt as internal standard for arsenic and selenium determination in urine by simultaneous atomic absorption spectrometry / P. Correia, P. Oliveira // *Talanta.* – 2005. – V. 67. – P. 46–53.
71. Catarino, S. Determination of Copper in Wine by ETAAS Using Conventional and Fast Thermal Programs: Validation of Analytical Method / S. Catarino, A. Curvelo-Garcia // *Atomic Spectroscopy.* – 2005. – V. 26. – P. 73–78.
72. Meeravali, N.N. Fast furnace program with end-capped tubes for the determination of sub-ppb levels of Cd in foods and biological SRMs using ETAAS after ultrasonic probe extraction / N.N. Meeravali, M.A. Reddy, S.J. Kumar // *Atomic Spectroscopy.* – 2005. – V. 26. – P. 68–72.
73. Fernández, D. Medical application of fast furnace program used in the ETA-AAS determination of Cu and Zn in blood plasma of children with Down

syndrome / D. Fernández, A. Vásquez, M. Hernández, V. Moran // *Atomic Spectroscopy*. – 2005. – V. 26. – P. 117–124.

74. Oliveira, A. Electrothermal AAS determination of Ni in soft drinks using Co as the internal standard / A. Oliveira, J. Gomes Neto, J. Nóbrega, P. Oliveira // *Atomic Spectroscopy*. – 2005. – V. 26. – P. 158–161.

75. Laborda, F. Direct determination of lead in compost by slurry sampling electrothermal AAS / F. Laborda, B. Soria, M. Górriz, J. Castillo // *Atomic Spectroscopy*. – 2005. – V. 26. – P. 215–220.

76. Andrada, D. Determination of Ag, Au, and Bi in ethanol by ETAAS using zirconium as permanent modifier / D. Andrada, M. Rollemberg, J. Silva // *Atomic Spectroscopy*. – 2005. – V. 26. – P. 151–157.

77. Zeiner, M. Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization / M. Zeiner, I. Steffan, I. Cindric // *Microchemical Journal*. – 2005. – V. 81. – P. 171–176.

78. Resano, M. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of silver at trace and ultratrace levels / M. Resano, M. Aramendía, E. García-Ruiz, C. Crespo, M. Belarra // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – V. 571. – P. 142–149.

79. Бурылин, М.Ю. Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия методом дозирования суспензий карбонизованных образцов с применением Pd-содержащего активированного угля в качестве модификатора / М.Ю. Бурылин, З.А. Темердашев, С.Ю. Бурылин // *Журнал аналитической химии*. – 2006. – Т. 61. – С. 42–49.

80. Santos, D. Determination of Mo and V in multiphase gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry / D. Santos, A. Teixeira, M. Korn, L. Teixeira // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2006. – V. 61. – P. 592–595.

81. Detcheva, A. Determination of Hg, Cd, Mn, Pb and Sn in seafood by solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry / A. Detcheva, K. Grobecker // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2006. – V. 61. – P. 454–459.

82. Palmer, C. Determination of lead, cadmium and mercury in blood for assessment of environmental exposure: A comparison between inductively coupled plasma–mass spectrometry and atomic absorption spectrometry / C. Palmer, M. Lewis, C. Geraghty, P. Parsons // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2006. – V. 61. – P. 980–990.

83. Muñoz-Delgado, E. Determination of zinc in tissues of normal and dystrophic mice using electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry sampling / E. Muñoz-Delgado, J. Morote-García, R. Romero-Romero, M. Hernández-Córdoba // *Analytical Biochemistry.* – 2006. – V. 348. – P. 64–68.

84. Lavilla, I. Ultrasound-assisted extraction technique for establishing selenium contents in breast cancer biopsies by Zeeman-electrothermal atomic absorption spectrometry using multi-injection / I. Lavilla, A. Mosquera, J. Millos, J. Cameselle, C. Bendicho // *Analytica Chimica Acta.* – 2006. – V. 556. – P. 29–36.

85. Lepri, F. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / F. Lepri, B. Welz, D. Borges, A. Silva, M. Vale, U. Heitmann // *Analytica Chimica Acta.* – 2006. – V. 558. – P. 195–200.

86. Cal-Prieto, M. Medium-to-high antimony concentrations in environmental samples determined by ETAAS using slurry-based sample preparation methods / M. Cal-Prieto, M. Felipe-Sotelo, A. Carlosena, D. Prada // *Atomic Spectroscopy.* – 2006. – V. 27. – P. 7–12.

87. Silva, J. Determination of antimony in mouse serum by electrothermal AAS using zirconium plus rhodium as permanent modifier / J. Silva, R. Bejarano, C. Demicheli, F. Frezard, A. Melo // *Atomic Spectroscopy.* – 2006. – V. 27. – P. 93–97.

88. Andrada, D. Direct determination of lead in human urine and serum samples by electrothermal atomic absorption spectrometry and permanent modifiers / D. Andrada, P. Frederico G, M. Gonçalves, J. Silva // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2006. – V. 17. – P. 328–332.

89. Naozuka, J. Minimization of sample pretreatment for Al, Cu and Fe determination in coconut water by electrothermal atomic absorption spectrometry / J. Naozuka, P. Oliveira // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2006. – V. 17. – P. 521–526.

90. Maduro, C. Determination of Cd and Pb in biological reference materials by electrothermal atomic absorption spectrometry: A comparison of three ultrasonic-based sample treatment procedures / C. Maduro, G. Vale, S. Alves, M. Galesio, M. Silva, C. Fernandez, S. Catarino, M. Rivas, A. Mota, J. Capelo // *Talanta*. – 2006. – V. 68. – P. 1156–1161.
91. Bentlin, F. Determination of trace elements in paints by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry / F. Bentlin, D. Pozebon, P. Mello, E. Flores // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – V. 602. – P. 23–31.
92. Resano, M. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of boron in plant tissues / M. Resano, J. Briceño, M. Aramendía, M. Belarra // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – V. 582. – P. 214–222.
93. Burguera-Pascu, M. Flow injection on-line dilution for zinc determination in human saliva with electrothermal atomic absorption spectrometry detection / M. Burguera-Pascu, A. Rodríguez-Archilla, J. Burguera, M. Burguera, C. Rondón, P. Carrero // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – V. 600. – P. 214–220.
94. López-García, I. Fast determination of phosphorus in honey, milk and infant formulas by electrothermal atomic absorption spectrometry using a slurry sampling procedure / I. López-García, P. Viñas, R. Romero-Romero, M. Hernández-Córdoba // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2007. – V. 62. – P. 48–55.
95. Kruger, P. Determination of serum aluminum by electrothermal atomic absorption spectrometry: A comparison between Zeeman and continuum background correction systems / P. Kruger, P. Parsons // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2007. – V. 62. – P. 288–296.
96. Huanga, M. A direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry method for the determination of silicon in biological materials / M. Huanga, V. Krivan // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2007. – V. 62. – P. 297–303.
97. Damin, I. Feasibility of using direct determination of cadmium and lead in fresh meat by electrothermal atomic absorption spectrometry for screening purposes / I.

Damin, M. Silva, M. Vale, B. Welz // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2007. – V. 62. – P. 1037–1045.

98. Oliveira, S. Evaluation of Bi as internal standard to minimize matrix effects on the direct determination of Pb in vinegar by graphite furnace atomic absorption spectrometry using Ru permanent modifier with co-injection of Pd/Mg(NO₃)₂ / S. Oliveira, J. Neto // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2007. – V. 62. – P. 1046–1050.

99. Curros-Gontad, B. Antimony determination in mussel samples by atomic absorption Spectrometry using palladium-magnesium nitrate as chemical modifier / B. Curros-Gontad, M. Barciela-Alonso, M. Buján-Villar, P. Bermejo-Barrera // *Atomic Spectroscopy.* – 2007. – V. 28. – P. 144–149.

100. Caldas, N. Direct and simultaneous determination of As, Cu, and Pb in Brazilian sugar cane spirits by graphite furnace AAS using Tungsten permanent modifier with Co-injection of Pd/Mg(NO₃)₂ / N. Caldas, V. Filho, J. Neto // *Atomic Spectroscopy.* – 2007. – V. 28 – P. 189–194.

101. Fabrino, H. Factorial and Doehlert design used as optimization procedures for the direct determination of vanadium in serum samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with in-situ matrix removal / H. Fabrino, W. Neto, S. Borges, J. Silva // *Atomic Spectroscopy.* – 2007. – V. 28 – P. 227–233.

102. Loureiro, V. Manganese determination by GFAAS in feces and fish feed slurries / V. Loureiro, M. Saleh, P. Moraes, R. Neves, F. Silva, C. Padilha, P. Padilha // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2007. – V. 18 – P. 1235–1241.

103. Amorim, F. Methods for vanadium determination in fuel oil by GF AAS with microemulsification and acid digestion sampling / F. Amorim, D. Lima, J. Amaro, M. Vale, S. Ferreira // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2007. – V. 18 – P. 1566–1570.

104. Naozuka, J. Cu, Fe, Mn and Zn distribution in protein fractions of Brazil-nut, cupuassu seed and coconut pulp by solid-liquid extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry / J. Naozuka, P. Oliveira // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2007. – V. 18 – P. 1547–1553.

105. Cindrica, I. Trace elemental characterization of edible oils by ICP–AES and GFAAS / I. Cindrica, M. Zeiner, I. Steffan // *Microchemical Journal*. – 2007. – V. 85 – P. 136–139.
106. Arslan, Z. Slurry sampling for determination of lead in marine plankton by electrothermal atomic absorption spectrometry / Z. Arslan, J. Tyson // *Microchemical Journal*. – 2007. – V. 86 – P. 227–234.
107. Bertelsmann, H. Direct determination of selenium in sub-milligram amounts of human sperm nuclei by electrothermal atomic absorption spectrometry / H. Bertelsmann, A. Kyriakopoulos, M. Oezaslan, M. Hammadeh, D. Behne // *Microchemical Journal*. – 2007. – V. 85 – P. 239–243.
108. Daftsis, E. Analytical performance of ETAAS method for Cd, Co, Cr and Pb determination in blood fractions samples / E. Daftsis, G. Zachariadis // *Talanta*. – 2007. – V. 71 – P. 722–730.
109. Biasino, J. Hydrogen peroxide in basic media for whole blood sample dissolution for determination of its lead content by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry / J. Biasino, J. Domínguez, J. Alvarado // *Talanta*. – 2007. – V. 73 – P. 962–964.
110. Fernandes, K. Determination of vanadium in human hair slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry / K. Fernandes, A. Nogueira, J. Neto, J. Nóbrega // *Talanta*. – 2007. – V. 71 – P. 1118–1123.
111. Silva, M. Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil / M. Silva, I. Damin, M. Vale, B. Welz // *Talanta*. – 2007. – V. 71 – P. 1877–1885.
112. Arain, M. Determination of Toxic Elements in Muscle Tissues of Five Fish Species Using Ultrasound-Assisted Pseudodigestion by Electrothermal Atomic Absorption Spectrophotometry: Optimization Study / M. Arain, T. Kazi, M. Jamali, A. Shah // *Spectroscopy Letters*. – 2007. – V. 40 – P. 861–878.

113. Wang, Z. Determination of cadmium in paint samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with optical temperature control / Z. Wang, S. Wang, M. Cai // *Talanta*. – 2007. – V. 72 – P. 1723–1727.

114. Oliveira, E. Combined use of Pd and HF as chemical modifiers for the determination of total chromium in produced waters from petroleum exploration by ET AAS / E. Oliveira, R. Santelli, R. Cassella // *Microchemical Journal*. – 2008. – V. 89 – P. 116–122.

115. Корда, Т.М. Атомно-абсорбционное определение каталитических компонентов (Pd, Ti, Cu) в смесях на основе фенола / Т.М. Корда, Н.И. Петрова, Н.Ф. Бейзель, А.И. Сапрыкин // *Журнал аналитической химии*. – 2008. – Т. 63. – С. 168–173.

116. Filho, V. Simultaneous Determination of Ba, Cr, Mo (Group 1), and Cu, Fe, Ni, and Pb (Group 2) in Commercial Fuel Ethanol by Graphite Furnace AAS / V. Filho, N. Caldas, J. Júnior, J. Neto // *Atomic Spectroscopy*. – 2009. – V. 29 – P. 230–235.

117. Kummrow, F. Biomonitoring method for the simultaneous determination of cadmium and lead in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry for assessment of environmental exposure / F. Kummrow, F. Silva, R. Kuno, A. Souza, P. Oliveira // *Talanta* 75. – 2009. – V. 75 – P. 246–252.

118. Zhao, J. Determination of Trace Lithium in Human Urine by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Nitric Acid as a Chemical Modifier to Eliminate the Interference of Chloride / J. Zhao, P. Gao, S. Wu, D. Zhu // *Analytical Sciences*. – 2009. – V. 25 – P. 639–643.

119. Caldas, N. Feasibility of internal standardization in the direct and simultaneous determination of As, Cu and Pb in sugar-cane spirits by graphite furnace atomic absorption spectrometry / N. Caldas, S. Oliveira, J. Neto // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – V. 636 – P. 1–5.

120. Damin, I. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic

absorption spectrometry / I. Damin, M. Dessuy, T. Castilhos, M. Silva, M. Vale, B. Welz, D. Katskov // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2009. – V. 64 – P. 530–536.

121. Ieggli, C. Surfactant/oil/water system for the determination of selenium in eggs by graphite furnace atomic absorption spectrometry / C. Ieggli, D. Bohrer, S. Noremberg, P. Nascimento, L. Carvalho, S. Vieira, R. Reis // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2009. – V. 64 – P. 605–609.

122. Dash, K. Determination of Mercury in Hepatitis–B Vaccine by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (ETAAS) Using Colloidal Palladium as Modifier / K. Dash, S. Chaurasia, A. Jayaraman // *Atomic Spectroscopy.* – 2009. – V. 30 – P. 26–31.

123. Raessler, M. Determination of Iron in a Complex Protein-Rich Matrix by GF-AAS Without Use of a Modifier / M. Raessler, W. Unger // *Atomic Spectroscopy.* – 2009. – V. 30 – P. 54–60.

124. Atz, V. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) Methodology for Trace Element Determination in Eye Shadow and Lipstick / V. Atz, D. Pozebon // *Atomic Spectroscopy.* – 2009. – V. 30 – P. 82–91.

125. Freschi, G. Simultaneous Determination of Two Groups of Elements in Milk by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry: Evaluation of Ruthenium Modifiers / G. Freschi, C. Freschi, J. Neto // *Atomic Spectroscopy.* – 2009. – V. 30 – P. 147–155.

126. Chen, H. Direct Determination of Cadmium and Lead in 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / H. Chen, W. Hu, S. Li, H. Liu // *Atomic Spectroscopy.* – 2009. – V. 30 – P. 162–169.

127. Ferreira, S. Multivariate Optimization and Validation of an Analytical Method for the Determination of Cadmium in Wines Employing ET AAS / S. Ferreira, R. Jesus, G. Matos, J. Andrade, R. Bruns, W. Santos, D. Cavalcante, M. Vale, M. Dessuy // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2009. – V. 20 – P. 788–794.

128. Campos, R. A microdigestion procedure directly performed in the autosampler cups for the determination of trace elements in biological samples by GF

AAS / R. Campos, S. Vegueria, R. Gonçalves, A. Wagener // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2009. – V. 20 – P. 1925–1930.

129. Olmedo, P. Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / P. Olmedo, A. Pla, A. Hernández, O. López-Guarnido, L. Rodrigo, F. Gil // *Analytica Chimica Acta.* – 2010. – V. 659 – P. 60–67.

130. Neves, D. Evaluation of Ir and Pd(NO₃)₂/Mg(NO₃)₂ as modifiers for the simultaneous determination of Mn, Ni, Pb, and Sb in fuel ethanol by graphite furnace AAS / D. Neves, S. Oliveira, J. Rêgo, D. Flumignan, J. Oliveira, J. Neto // *Atomic Spectroscopy.* – 2010. – V. 31 – P. 141–146.

131. Korn, M. Determination of cadmium and lead in cetacean Dolphinidae tissue from the coast of Bahia state in Brazil by GFAAS / M. Korn, G. Santos, S. Rosa, L. Teixeira, P. Oliveira // *Microchemical Journal.* – 2010. – V. 96 – P. 12–16.

132. Duarte, A. Determination of cadmium and lead in plastic material from waste electronic equipment using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry / A. Duarte, M. Dessuy, M. Silva, M. Vale, B. Welz // *Microchemical Journal.* – 2010. – V. 96 – P. 102–107.

133. Zalba, S. Application of non-aggressive sample preparation and electrothermal atomic absorption spectrometry to quantify platinum in biological matrices after cisplatin nanoparticle administration / S. Zalba, I. Navarro-Blasco, D. Moreno, M. Garrido // *Microchemical Journal.* – 2010. – V. 96 – P. 415–421.

134. Silva, J. Calibration Techniques and Modifiers for the Determination of Cd, Pb and Tl in Biodiesel as Microemulsion by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / J. Silva, E. Chaves, E. Santos, T. Saint'Pierre, V. Frescura, A. Curtius // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2010. – V. 21 – P. 620–626.

135. López-García, I. Non-chromatographic screening procedure for arsenic speciation analysis in fish-based baby foods by using electrothermal atomic absorption spectrometry / I. López-García, M. Briceño, M. Hernández-Córdoba // *Analytica Chimica Acta.* – 2011. – V. 699 – P. 11–17.

136. Buján-Villar, M. Total antimony determination in galician mussel samples (*Mytilus galloprovincialis*) by slurry sampling - Graphite furnace atomic absorption spectrometry. Preliminary results / M. Buján-Villar, M. Barciela-Alonso, M. Aboal-Somoza, P. Bermejo-Barrera // *Atomic Spectroscopy*. – 2011. – V. 32 – P. 34–40.

137. Ghisi, M. Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide / M. Ghisi, E. Chaves, D. Quadros, E. Marques, A. Curtius, A. Marques // *Microchemical Journal*. – 2011. – V. 98 – P. 62–65.

138. Baysal, A. A rapid solid sampling method for determination of nickel and copper along human hair by ETAAS / A. Baysal, S. Akman // *Microchemical Journal*. – 2011. – V. 98 – P. 291–296.

139. Седых, Э.М. Определение никеля и ванадия в сырых нефтях методами ЭТААС и АЭС-ИСП после автоклавной минерализации / Э.М. Седых, Л.Н. Банных, Г.С. Коробейник, Н.П. Старшинова // *Заводская лаборатория*. – 2010. – Т. 4. – С. 4–7.

140. Ivanenko, N.B. Application of Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry with high-frequency modulation polarization for the direct determination of aluminum, beryllium, cadmium, chromium, mercury, manganese, nickel, lead, and thallium in human blood / N.B. Ivanenko, N.D. Solovyev, A.A. Ivanenko, A.A. Ganeev // *Arch Environ Contam Toxicol*. – 2012. – V. 63. – P. 299–308.

141. Cunha, F. Automatic microemulsion preparation for metals determination in fuel samples using a flow-batch analyzer and graphite furnace atomic absorption spectrometry / F. Cunha, R. Sousa, D. Harding, S. Cadore, L. Almeida, M. Araújo // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – V. 727 – P. 34–40.

142. Jesus, A. Determination of arsenic and cadmium in crude oil by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry / A. Jesus, A. Zmozinski, I. Damin, M. Silva, M. Vale // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2012. – V. 727 – P. 34–40.

143. Virgilio A. Nobrega J.A. Evaluation of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct

determination of chromium in medicinal plants // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2012. – V. 728 – P. 58–61.

144. Pessoa, H. Comparison of Different Pre-treatment Procedures for the Determination of Chromium in Crude Oil Samples by GF AAS / H. Pessoa, F. Lyra, E. Castro, R. Campos, M. Carneiro, G. Brandão // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2012. – V. 23 – P. 1421–1428.

145. Тютюнник, О.А. Микроволновая пробоподготовка природных объектов к атомно-абсорбционному определению ртути и других токсичных элементов / О.А. Тютюнник, М.Л. Гецина, Е.С. Торопченова, И.В. Кубракова // *Журнал аналитической химии.* – 2013. – Т. 5. – С. 220–429.

146. Carballo, S. Green approaches to determine metals in lubricating oils by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) / S. Carballo, J. Terán, R. Soto, A. Carlosena, J.M. Andrade, D. Prada // *Microchemical Journal.* – 2013. – V. 108 – P. 74–80.

147. Rello, L. A dried urine spot test to simultaneously monitor Mo and Ti levels using solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / L. Rello, A. Lapeña, M. Aramendí, M. Belarra, M. Resano // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2013. – V. 81 – P. 11–19.

148. Silva, E. Determination of Selenium, Chromium and Copper in Food Dyes by GF AAS / E. Silva, N. Baccan, S. Cadore // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2013. – V. 24 – P. 1267–1275.

149. Quadros, D. Determination of Trace Elements in B5-diesel Oil by HR-CS ET AAS Using a Simple Dilute-and-Shoot Approach / D. Quadros, D. Borges // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2013. – V. 24 – P. 2033–2041.

150. Duarte, A. Sequential determination of Cd and Cr in biomass samples and their ashes using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis / A. Duarte, M. Dessuy, M. Vale, B. Welz, J. Andrade // *Talanta.* – 2013. – V. 115 – P. 55–60.

151. Luz, M. Fast emulsion-based method for simultaneous determination of Co, Cu, Pb and Se in crude oil, gasoline and diesel by graphite furnace atomic

absorption spectrometry / M. Luz, A. Nascimento, P. Oliveira // *Talanta*. – 2013. – V. 115 – P. 409–413.

152. Pasiás, I. Determination of total arsenic, total inorganic arsenic and inorganic arsenic species in rice and rice flour by electrothermal atomic absorption spectrometry / I. Pasiás, N. Thomaidis, E. Piperaki // *Microchemical Journal*. – 2013. – V. 108 – P. 1–6.

153. Иваненко, Н.Б. Определение Al, Be, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Se и Tl в цельной крови без предварительного разложения методом атомно-абсорбционной спектроскопии / Н.Б. Иваненко, А.А. Иваненко, Н.Д. Соловьев, Д.В. Наволоцкий, О.В. Павлова, А.А. Ганеев // *Биомедицинская химия*. – 2014. – Т. 60. – С. 378–388.

154. Barros, A. Determination of lead in eye shadow and blush by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing direct solid sampling / T. Silva, E. Ferreira, J. Neto // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2015. – V. 26 – P. 140–146.

155. Silva, A. Direct determination of chromium in infant formulas employing high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry and solid sample analysis / A. Silva, G. Brandao, G. Matos, S. Ferreira // *Talanta*. – 2015. – V. 144 – P. 39–43.

156. Zmozinski, A. Direct solid sample analysis with graphite furnace atomic absorption spectrometry—A fast and reliable screening procedure for the determination of inorganic arsenic in fish and seafood / A. Zmozinski, T. Llorente-Mirandes, I. Damin, M. Silva // *Talanta*. – 2015. – V. 134 – P. 224–231.

157. Jesus, A. Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies / M. Dessuy, C. Huber, A. Zmozinski, A. Duarte, M. Vale, J. Andrade // *Microchemical Journal*. – 2016. – V. 124 – P. 222–227.

158. Gois, J. Direct solid analysis for the determination of Mn, Ni, Rb and Sr in powdered stimulant plants using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry followed by chemometric classification based on elemental composition, polyphenol content and antioxidant activity / J. Gois, T. Almeida, R. Andrade, I.

Toaldo, M. Bordignon-Luiz, D. Borges // *Microchemical Journal*. – 2016. – V. 124 – P. 283–289.

159. Ferreira, K. Use of fast alkaline solubilisation to determine copper in bovine liver, fish tissues (salmon), and rolled oats by graphite furnace atomic absorption spectrometry using aqueous calibration / K. Ferreira, W. Ferreira, J. Gomes, J. Correa-Júnior, C. Donnici, J. Silva // *Microchemical Journal*. – 2016. – V. 124 – P. 350–355.

160. Boschetti, W. Determination of silicon in plant materials using direct solid sample analysis with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / W. Boschetti, L. Dalagnol, M. Dullius, A. Zmozinski, E. Becker, M. Vale, J. Andrade // *Microchemical Journal*. – 2016. – V. 124 – P. 380–385.

161. Oliveira, R. Evaluation of sample preparation methods for the determination of As, Cd, Pb, and Se in rice samples by GF AAS / R. Oliveira, A. Antunes, M. Aline, L. Medina, A. Ribeiro // *Microchemical Journal*. – 2016. – V. 124 – P. 402–409.

162. Bianchin, L. Feasibility of employing permanent chemical modifiers for the determination of cadmium in coal using slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry / L. Bianchin, D. Nadvorny, A. Silva, M. Vale, M. Silva, W. Santos, S. Ferreira, B. Welz, U. Heitmann // *Microchemical Journal*. – 2006. – V. 82. – P. 174–182.

163. Седых Э.М. Использование электротермического атомно-абсорбционного метода для определения золота, платины, палладия и форм их нахождения в соляных породах верхнекамского месторождения / Э.М. Седых, А.Ф. Сметанников, Л.Н. Банных, Т.Б. Юдина, С.Н. Шанина // *Заводская лаборатория*. – 2007. – Т. 7. – С. 6.

164. Castro, M.A. Determination of beryllium by electrothermal atomic absorption spectrometry using tungsten surfaces and zirconium modifier / M.A. Castro, L.C. Robles, J.M. Lumbreras, B. de Celis, A.J. Aller, D. Littlejohn // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – V. 636. – P. 158–162.

165. Karanasiou, A.A. Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption

spectrometry / A.A. Karanasiou, N.S. Thomaidis, K. Eleftheriadis, P.A. Siskos // *Talanta*. – 2005. – V. 65. – P. 1196–1202.

166. Нехода Е.С., Банных Л.Н., Кудинова Т.Ф. Микроволновая подготовка углеродсодержащих сульфидных руд и продуктов их обогащения к определению сурьмы и мышьяка // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* – 2007. – Т. 73, №6. – С. 3-5.

167. Moreda-Piñeiro, J. As, Bi, Sb and Sn determination in atmospheric particulate matter by direct solid sampling-hydride generation-electrothermal atomic absorption spectrometry / J. Moreda-Piñeiro, C. Moscoso-Pérez, M. Piñeiro-Iglesias, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernández-Fernández, D. Prada-Rodríguez // *Talanta*. – 2007. – V. 71. – P. 1834–1841.

168. Barros, A. Determination of lead in eye shadow and blush by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing direct solid sampling / T. Silva, E. Ferreira, J. Neto // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2015. – V. 26 – P. 140–146.

169. Mukhtar, A. A new approach for the determination of silicon in airborne particulate matter using electrothermal atomic absorption spectrometry / A. Mukhtar, A. Limbeck // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – V. 646. – P. 17–22.

170. Savio, M. Determination of Pb in airborne particulate matter with a heavy matrix of silicon by SR-ETAAS / M. Savio, R. Olsina, L. Martinez, P. Smichowski, R. Gil // *Microchemical Journal*. – 2010. – V. 96. – P. 243–246.

171. Scaccia, S. Trace Cd, Co, and Pb elements distribution during Sulcis coal pyrolysis: GFAAS determination with slurry sampling technique / S. Scaccia, R. Mecozzi // *Microchemical Journal*. – 2012. – V. 100. – P. 48–54.

172. Araujo, R. Determination of silver in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling / R. Araujo, F. Vignola, I. Castilho, B. Welz, M. Vale, P. Smichowski, S. Ferreira, H. Becker-Ross // *Microchemical Journal*. – 2013. – V. 109. – P. 36–40.

173. Oliveira, H. Development of methods for the determination of cadmium and thallium in oil shale by-products with graphite furnace atomic absorption spectrometry using direct analysis / H. Oliveira, M. Mesko, M. Vale, C. Silveira, R. Picoloto, E. Becker // *Microchemical Journal*. – 2014. – V. 116. – P. 55–61.

174. Захаров, Ю.А. Прямое определение золота в суспензиях стандартных образцов горных пород и руды методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения / Ю.А. Захаров, Д.С. Ирисов, Р.В. Окунев, Р.Х. Мусин, Р.Р. Хайбуллин // *Аналитика и контроль*. – 2014. – Т. 18. – С. 392–403.

175. Shaltout, A. Method development for the determination of Cd, Cu, Ni and Pb in PM2.5 particles sampled in industrial and urban areas of Greater Cairo, Egypt, using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / A. Shaltout, J. Boman, B. Welz, I. Castilho, E. Al Ashkar, S. Gaita // *Microchemical Journal*. – 2014. – V. 113. – P. 4–9.

176. Pedro, J. Thermal stabilization of tellurium in mineral acids solutions: Use of permanent modifiers for its determination in sulfur by GFAAS / J. Pedro, J. Stripekis, A. Bonivardi, M. Tudino // *Talanta*. – 2006. – V. 69. – P. 199–203.

177. Иванникова, Н.В. Атомно-абсорбционное определение ртути в золоте / Н.В. Иванникова, О.А. Избаш, Ю.А. Карпов, О.А. Ширяева // *Заводская лаборатория*. – 2007. – Т. 7. – С. 3–5.

178. Bolzan, R. Chromium determination in pharmaceutical grade barium sulfate by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction / R. Bolzan, L. Rodrigues, J. Mattos, V. Dressler, E. Flores // *Talanta*. – 2007. – V. 74. – P. 119–124.

179. Dočekal, B. Determination of trace impurities in titanium dioxide by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry / B. Dočekal, B. Vojtková // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2007. – V. 62. – P. 304–308.

180. Rodrigues, L. Determination of cadmium, copper and lead in alumina based catalysts by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption

spectrometry / L. Rodrigues, J. Mattos, V. Dressler, D. Pozebon, E. Flores // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2007. – V. 62. – P. 933–938.

181. Иванникова, Н.В. Атомно-абсорбционное определение ртути в твердых образцах шлихового золота / Н.В. Иванникова, О.А. Ширяева, Ю.А. Карпов // *Заводская лаборатория*. – 2009. – Т. 3. – С. 8–11.

182. Intima, D. Feasibility of using in situ fusion for the determination of Co, Cr and Mn in Portland cement by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry / D. Intima, E. Oliveira, P. Oliveira // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2009. – V. 64. – P. 610–614.

183. Bolzan, R. Arsenic Determination in Pharmaceutical Grade Barium Sulfate using Direct Solid Sampling Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry / R. Bolzan, D. Moraes, J. Mattos, V. Dressler, E. Flores // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2010. – V. 21. – P. 686–693.

184. Goyal, N. Direct Determination of Cadmium in Nuclear-Grade Beryllium by GFAAS / N. Goyal, P. Purohit, S. Godbole // *Atomic Spectroscopy*. – 2010. – V. 31. – P. 190–195.

185. Mello, P. Determination of Metal Impurities in Carbon Nanotubes by Direct Solid Sampling Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry / P. Mello, L. Rodrigues, M. Nunes, E. Flores // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2011. – V. 22. – P. 1040–1049.

186. Петрова, Н.И. Анализ высокочистого оксида молибдена (VI) методом атомно-абсорбционной спектроскопии / Н.И. Петрова, А.Р. Цыганкова, А.И. Сапрыкин // *Аналитика и контроль*. – 2011. – Т. 4. – С. 386–390.

187. Mattos, J. Determination of trace impurities in aluminum nitride by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry / J. Mattos, L. Rodrigues, E. Flores, V. Krivan // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2011. – V. 66. – P. 637–643.

188. Portugal, L. Determination of lead in aluminum and magnesium antacids using electrothermal atomic absorption spectrometry / L. Portugal, G. Matos, D. Lima, G. Brito, A. Fernandes, S. Ferreira // *Microchemical Journal*. – 2011. – V. 98. – P. 29–31.

189. Borges, A. Method development for the determination of cadmium in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling / A. Borges, E. Becker, C. Lequeux, M. Vale, S. Ferreira, B. Welz // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2011. – V. 66. – P. 529–535.
190. Петрова, Н.И. Анализ высокочистого оксида вольфрама (VI) методом атомно-абсорбционной спектроскопии / Н.И. Петрова, А.И. Сапрыкин // *Заводская лаборатория*. – 2009. – Т. 11. – С. 12–16.
191. Resano, M. Direct analysis of silica by means of solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry / M. Resano, E. Mozas, C. Crespo, J. Pérez, E. García-Ruiza, M. Belarra // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2012. – V. 71–72. – P. 24–30.
192. Souza, M. Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2014. – V. 105. – P. 38–46.
193. Kelestemur, S. Determination of Pb in glasses by direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: method development and analyses of glass samples / S. Kelestemur, M. Özcan // *Microchemical Journal*. – 2015. – V. 118. – P. 55–61.
194. Oliveira, E. Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry X-ray fluorescence using Ir–W permanent modifier combined with hydrofluoric acid / E. Oliveira, R. Santelli, R. Cassella // *Analytica Chimica Acta*. – 2005. – V. 545 – P. 85–91.
195. Barciela-Alonso, M. Vanadium Determination in Seawater Samples by ETAAS Using Hot Injection and Ammonium Nitrate Modifier / M. Barciela-Alonso, A. Bermejo-Barrera, P. Bermejo-Barrera // *Atomic Spectroscopy*. – 2005. – V. 26 – P. 182–186.
196. Aboal-Somoza, M. Determination of Antimony in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry With Zeeman-Effect Background Correction

and Using Ammonium Nitrate as the Matrix Modifier / M. Aboal-Somoza, A. Bermejo-Barrera, P. Bermejo-Barrera // *Atomic Spectroscopy*. – 2005. – V. 26 – P. 228–233.

197. Cabon, J. Improvement of direct determination of Cu and Mn in seawater by GFAAS and total elimination of the saline matrix with the use of hydrofluoric acid / J. Cabon // *Talanta*. – 2005. – V. 65 – P. 402–407.

198. Орешкин, В. Н. Электротермическое атомно-абсорбционное определение ультрамалых количеств взвешенных и растворенных форм элементов в природных водах / В. Н. Орешкин, Г. И. Цизин // *Журнал аналитической химии*. – 2006. – Т. 4. – С. 360–364.

199. Amorim, F. Comparative study of conventional and multivariate methods for aluminum determination in soft drinks by graphite furnace atomic absorption spectrometry / F. Amorim, C. Bof, M. Franco, J. Silva, C. Nascentes // *Microchemical Journal*. – 2006. – V. 82 – P. 168–173.

200. Cassella, R. Direct determination of vanadium in high saline produced waters from offshore petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry / R. Cassella, E. Oliveira, O. Magalhães // *Talanta*. – 2006. – V. 69 – P. 48–54.

201. Moran, V. Aluminum Levels in Drinking Water From Maracaibo City Determined by Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry / V. Moran, D. Fernández, A. Vásquez, C. Marinela // *Atomic Spectroscopy*. – 2007. – V. 28 – P. 73–79.

202. Almeida, L. A flow-batch analyzer with piston propulsion applied to automatic preparation of calibration solutions for Mn determination in mineral waters by ET AAS / L. Almeida, M. Vale, M. Dessuy, M. Araújo // *Talanta*. – 2007. – V. 73 – P. 906–912.

203. Ediger R. D. Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification // *At. Absorpt. Newsl.* – 1975. – V. 14, №5. – P. 127–130.

204. Walsh, P. Matrix effects and their control during the flameless atomic absorption determination of arsenic / P.R. Walsh, J.L. Fashing, R.A. Duce // *Anal. Chem.* – 1976. – V. 48. – P. 1014–1016.

205. Shrader, D.E. Graphite furnace AAS: application of reduced palladium as a chemical modifier // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*.—1988.— V.93.—№ 3.—P.450-452.
206. Pszonicki L., Essed A. M. Behaviour of the system: lead sodium - chloride ions - palladium during atomization in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Chem. Anal. (Warsaw)*. – 1993.— V. 38, N 6. – P. 759-770
207. Volynsky A.B., Sedykh E.M., Spivakov B.Ya. Factors influencing the free oxygen content in an electrothermal atomizer // *Anal. chim. acta.* – 1985.— V. 174. №1.— P. 173.
208. Volynsky A. B., Tikhomirov S.V., V. G. Senin Some processes occurring in graphite furnaces used for electrothermal atomic absorption spectrometry in the presence of organic chemical modifiers // *Anal. chim. acta.*— 1993.— V. 284. №2.— P. 367.
209. Вольтинский, А.Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / А.Б. Вольтинский // *Журнал аналитической химии.* – 2003. – Т. 58, №10. – 1015-1032.
210. Обогрелова С. А., Пупышев А. А. Действие неорганических химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (на примере As, Se и Te) // *Аналитика и контроль,* –2006.— Т. 10, № 3–4.— С. 233-266.
211. Acar O. Study of some chemical modifiers in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *35th IUPAC Congr. Istanbul, 14-19 Aug., 1995: Abstr.* // *Sec. 4-6.* – Istanbul, 1995. – P. 1129.
212. Вольтинский А. Б. Химические модификаторы на основе соединений платиновых металлов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // *Журнал аналитической химии.*— 2004. – Т. 59, № 6. – С. 566-586.
213. Volynsky A. B., Krivan V. Comparison of various forms of palladium used as chemical modifiers for the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* –1996.— V. 11. №2.— P. 159-164.

214. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Бурылин С.Ю. Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия методом дозирования суспензий карбонизованных образцов с применением Pd-содержащего активированного угля в качестве модификатора // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61, № 1. – С. 42-49.

215. Volynsky A.B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects // Spectrochim. Acta Part B. – 1998.– V. 53. – P.1607-1645.

216. Voth-Beach L. M., Shrader D. E. Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry //J. Anal. At. Spectrom. –1987. – V. 2, N 1. – P. 45-50.

217. Walsh, P. Matrix effects and their control during the flameless atomic absorption determination of arsenic / P.R. Walsh, J.L. Fashing , R.A. Duce // Anal. Chem.–1976.–V.48.–P.1014-1016.

218. Shrader, D.E. Graphite furnace AAS: application of reduced palladium as a chemical modifier // Journal of Research of the National Bureau of Standfrds.–1988.– V.93.–№ 3.–P.450-452.

219. Volynsky A.B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects // Spectrochim. Acta. B. 1998. Vol. 53. P. 1607 – 1645.

220. Schlemmer, G. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta. Part B. – 1986 – V.41 – №11. – P. 1157-1165.

221. Rodriguez Garcia, J.C. Comparison of palladium–magnesium nitrate and ammonium dihydrogenphosphate modifiers for lead determination in honey by electrothermal atomic absorption spectrometry // Food Chemistry. – 2005. – № 91. – P. 435–442

222. Regina de Amorim, F. Direct determination of molybdenum in milk and infant food samples using slurry sampling and graphite furnace atomic absorption spectrometry // Food Anal. Methods. – 2011. – № 4. – P. 41–48.

223. Deaker, M. Determination of arsenic in arsenic compounds and marine biological tissues using low volume microwave digestion and electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1999. – V. 14. – № 8. – P 1193.
224. Hauptkorn, S. Determination of silicon in boron nitride by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* – 1994. – V. 49. – P. 221.
225. Bermejo-Barrera, P. Determination of tin in marine sediment slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium-magnesium nitrate as chemical modifier // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1997. – V. 357. – P. 274-278.
226. Bermejo-Barrera, P. Slurry sampling for the determination of lead in marine sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium-magnesium nitrate as a chemical modifier // *Journal of analytical atomic spectrometry* – 1994. – Vol. 9. – P. 469-475.
227. Bermejo-Barrera, P. Speciation of arsenic by the determination of total arsenic and arsenic(III) in marine sediment samples by electrothermal atomic absorption // *Journal of analytical atomic spectrometry* – 1995. – Vol. 10. – P. 247-252.
228. Arslan Z., Tyson J. F. Slurry sampling for determination of lead in marine plankton by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Microchemical J.* – 2007. – Vol. 86. – P. 227-234.
229. Barros A. I., Silva T. V. Determination of Lead in Eye Shadow and Blush by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Employing Direct Solid Sampling // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 26. – P.140-146.
230. Xiao S. Determination of gallium in coal and coal fly ash by atomic absorption spectrometry using slurry sampling and nickel chemical modifier // *J. Anal. Atom. Spectrom.* – 1992. – V. 7, №5. – P. 761-764.
231. Vinas P. Slurry atomization for the determination of arsenic in baby foods using electrothermal atomic absorption spectrometry and deuterium background correction // *J. Anal. Atom. Spectrom.* – 1999. – №14. – P. 1215-1219.

232. Шкинеев В.М., Хавезов И., Сливаков В.М. Экстракция мышьяка (V) динитратами диалкилолова. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение мышьяка с использованием пламени и графитовой печи // Журнал аналитической химии. – 1981. – Т. 36, №5. – С. 896-903.
233. Ishizaki M. Simple method for determination of selenium in biological materials by flameless atomic absorption spectrometry using a carbon-tube atomizer // Talanta. – 1978. – V. 25. – P. 167-169.
234. Welz B., Schlemmer G., Voellkopf U. Influence of the valency state on the determination of selenium in graphite furnace atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta Part B. – 1984. – V. 39. – P. 501-510.
235. Bulska E., Pyrzynska K. Comparison of chemical modifiers for the determination of selenium by electrothermal atomic-absorption spectrometry // Spectrochimica Acta Part B. – 1997. – V. 52. – P. 1283-1291.
236. Mahmood T. M., Qiao H., Jackson K. W. Physical behaviour of nickel and copper modifiers used in the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry // Journal Of Analytical Atomic Spectrometry. – 1995. – V. 10. – P. 43-47.
237. Welz B. Determination of Selenium in Human Blood Serum. Comparison of Two Atomic-Absorption Spectrometric Procedures // Anal. Chem. – 1983. – V. 55. – P. 271-276.
238. Martin C. K., Williams J. C. Determination of selenium in bovine liver by Zeeman-effect atomic absorption spectrometry using a palladium-copper chemical modifier // Journal Of Analytical Atomic Spectrometry. – 1989. – V. 4. – P. 691-695.
239. Tsai S.J., Shiue C., Chang S. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of copper in nickel-base alloys with various chemical modifiers // Spectrochimica Acta Part B. – 1996. – V. 52. – P. 1497-1508.
240. Dočekalová H., Dočekal B., Komárek J. Determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 1. Chemical modifiers // Journal Of Analytical Atomic Spectrometry. – 1991. – V.6. – P. 661-668.

241. Acar O., Türker A.R., Kılıç Z. Direct determination of bismuth, indium and lead in sea water by Zeeman ETAAS using molybdenum containing chemical modifiers // *Talanta*. – 1999. – V. 49. – P. 135-142.
242. Acar O., Türker A.R., Kılıç Z. Determination of bismuth, indium and lead in geological samples by electrothermal AAS Part 2. Comparative study of palladium and molybdenum containing chemical modifiers // *Journal of Analytical Chemistry*. – 1998. – V. 360. – P. 645-649.
243. Wendl W., Müller-Vogt G. Chemical reactions of lead in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1988. – V.3. – P. 63-66.
244. Xiao-quan S., Shen L., Zhe-ming N. Determination of aluminium in human blood and serum by graphite furnace atomic absorption spectrometry using potassium dichromate matrix modification // *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1988. – V.3. – P. 99-103.
245. Shoukry A. F., Issa Y. M., Farghaly R. A. Determination of silicon using electrothermal Zeeman atomic absorption spectrometry in presence of some transition metals as modifiers // *Journal of Analytical Chemistry*. – 1998. – V. 360. – P. 650-653.
246. Narukawa T., Uzawa A., Yoshimura W. Effect of Cobalt as a Chemical Modifier for Determination of Bismuth by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using a Tungsten Furnace// *Analytical Sciences*. – 1998. – V. 14, №8. – P. 779-784.
247. Малыхин С.Е., Бурылин М.Ю., Бурылин С.Ю. Энергетика адсорбции атома As на поверхности Pd(111) по данным теории функционала плотности // *Журнал структурной химии*. – 2011. – Т. 52, №6. – С. 1137-1140.
248. Золотов Ю. А. Зеленая аналитическая химия // *Журнал аналитической химии*. — 2013. — Т. 68, № 4. — С. 315-315.
249. Volynsky A.B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry// *Spectrochim. Acta, Part B*. 2000. V. 55. № 2. P. 103–150.

250. Ridley N., Stuart H. Partial molar volumes from high-temperature lattice parameters of iron-carbon austenite // *Metal Science Journal*. – 1970.– V. 4 – P. 219-222.
251. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple// *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – 77. – P. 3865 - 3868.
252. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism// *Phys. Rev. B*.– 1990. – 41. – P. 7892 - 7895.
253. Baroni S., Corso A.D., de Gironcoli S., Giannozzi P. // <http://www.pwscf.org>
254. Пупышев А.А., Музгин В.Н. Методические вопросы термодинамического моделирования атомизации элементов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // *Журнал аналитической химии*. – 1993. – Т. 48, №.5. – С. 774-794.
255. Пупышев А.А. Использование термодинамики для описания, изучения и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров: диссертация на соискания степени доктора химических наук. Екатеринбург, 1994. 551 с.
256. Пупышев А.А., Васильева Н.Л., Каленникова Н.В., Музгин В.Н. Экспериментальное и теоретическое изучение температурной зависимости эффективности атомизации элементов в графитовой печи // *Журнал аналитической химии*. 1994. – Т. 49, №. 10.– С. 1083-1091.
257. Пупышев А.А. Теоретическая оценка температуры стадии пиролиза при электротермической атомизации проб // *Журнал аналитической химии*. – 2000.– Т. 55, №. 8.– С. 790-798.
258. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А. Физико-химические исследования карбонизованных органических проб для атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов // *Журнал аналитической химии*. – 1999. – Т. 54, № 4.– С. 391-397.
259. Бурылин М.Ю., Малыхин С.Е., Галай Е.Ф. Обоснование эффективности кобальтсодержащего модификатора матрицы на основе активированного угля для электротермического атомно-абсорбционного

определения легколетучих элементов // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. №4. С. 380–388.

260. Sturgeon R.E., Willi S.N., Sproule G.I. Sequestration of volatile element hydrides by platinum group elements for graphite furnace atomic absorption // Spectrochim. Acta, Part B. 1989. V. 44. № 7. P. 667–682.

261. Кон В. Электронная структура вещества–волновые функции и функционалы плотности // Успехи Физических Наук. – 2002. – Т. 172, №3. – С. 336-348.

262. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Бурылин С.Ю. Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия методом дозирования суспензий карбонизованных образцов с применением Pd-содержащего активированного угля в качестве модификатора // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61, № 1. – С. 42-49.

263. Пупышев А.А., Музгин В.Н. Использование термодинамики для изучения, прогнозирования и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров // Аналитика и Контроль. . – 1997. – Т. 1, №1. – С. 2-13.

264. Бурылин М.Ю., Внукова А.А., Темердашев З.А. Определение гидридообразующих элементов в водах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием никельсодержащих химических модификаторов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72, № 5. – С. 3-8.