

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

На правах рукописи

РОМАНОВСКИЙ КОНСТАНТИН АНДРЕЕВИЧ

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

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Бурылин Михаил Юрьевич
доктор химических наук, профессор

Краснодар 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	8
1.1 Генерация летучих производных элементов в атомной спектрометрии как способ ввода пробы.....	8
1.1.1 Техника генерации летучих производных элементов с тетрагидроборатом натрия	10
1.1.2 Техника фотохимической генерации летучих производных элементов	14
1.2 Атомно-абсорбционное определение мышьяка и ртути с генерацией летучих производных определяемых элементов	39
1.3 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования	47
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	50
2.1 Материалы, реактивы и использованное оборудование	50
2.2 Режимы работы спектрометра и модифицирование графитовой печи	53
2.3 Физико-химические исследования сорбентов-модификаторов	55
2.4 Термодинамическое моделирование формирования сорбентов-модификаторов	55
2.5 Схема измерительного комплекса.....	56
2.6 Методика проведения атомно-эмиссионных измерений	60
2.7 Подготовка проб при ЭТААС-анализе природных объектов	62
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	64
3.1 Результаты оптимизации фотохимической генерации	64
3.2 Результаты термодинамического моделирования процессов на стадии синтеза сорбентов-модификаторов	68
3.3 Результаты электронно-микроскопических исследований сорбентов-модификаторов на основе активированного угля.....	69
3.4 Результаты оптимизации режимов концентрирования ЛПЭ в графитовой печи, атомизации и измерения АС	73
3.5 Аналитические характеристики и применение.....	81

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	84
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	86
ПРИЛОЖЕНИЕ А	110
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ В	114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. При определении легколетучих и гидридобразующих элементов в различных объектах методом атомно-абсорбционной спектроскопии применяется техника введения в атолизатор их летучих производных (метод холодного пара, генерация газообразных гидридов, фотохимическая генерация паров и т. д.) [6, 13, 135]. Данный подход позволяет повысить чувствительность измерений, снизить матричные влияния, а также провести концентрирование элементов и определение их форм. Из существующих схем получения летучих производных элементов (ЛПЭ) можно выделить генерацию с тетрагидроборатом (ТГБ) [24, 85] и фотохимическую генерацию (ФХГ) [158], которые имеют наибольший охват определяемых элементов. Схема с ТГБ характеризуется быстрым протеканием реакции и высоким выходом, но для нее характерны сильные матричные влияния переходных металлов и сравнительно высокий уровень фонового сигнала. При использовании схемы с ФХГ эти недостатки отсутствуют, но при этом имеет место невысокий выход летучих производных элементов, что требует разработки новых подходов реализации данной схемы.

Внесение в графитовую печь (ГП) электротермического атолизатора специальных сорбентов-модификаторов [133, 140–142] позволяет значительно повысить эффективность концентрирования ЛПЭ [93]. Одним из наиболее эффективных сорбентов-модификаторов является иридий, однако его термическая стабильность недостаточна для его перманентного использования при температурах выше 2000 °С. Ранее в Кубанском госуниверситете были предложены модификаторы на основе иридия, вольфрама, циркония и активированного угля, которые обладают повышенной термической стабильностью иридиевой компоненты [173]. Представляет интерес исследовать возможность их использования для концентрирования летучих производных ртути и мышьяка и атомно-абсорбционного определения этих элементов.

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

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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

– оптимизировать условия генерации/отгонки паров триметиларсина и ртути;

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

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

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

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

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

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации были представлены на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), III Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2011), Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2012), 8th International

Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications (Thessaloniki, Greece, 2013), IV Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2014), II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2015).

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

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

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

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Современные методы аналитической атомной спектromетрии в большей степени ориентированы на анализ жидких проб [11, 12, 16, 36, 37]. Вместе с тем известно, что предварительная отгонка аналита из раствора и анализ полученной газовой фазы обладают рядом существенных преимуществ [25]:

- отделение аналита от матрицы пробы позволяет снизить матричные влияния;
- эффективность ввода образца значительно превышает обычное распыление раствора;
- дополнительные возможности при определении форм элементов;
- возможность использования больших объемов пробы с концентрированием аналита в газовой фазе или на твердом носителе.

Последнее преимущество хорошо реализуется в методе ЭТААС, где концентрирование летучих производных аналита может быть проведено непосредственно в графитовой печи электротермического атомизатора [93].

В представленном литературном обзоре проведен анализ данных о существующих на сегодняшний день способах получения летучих производных элементов. Более подробно рассмотрены широко распространенная техника химической генерации с ТГБ, а также перспективная техника ФХГ. Также подробно рассмотрены публикации, в которых использовано ЭТААС-детектирование с предварительным концентрированием летучих производных аналитов, с особым вниманием к использованным сорбентам-модификаторам.

1.1 Генерация летучих производных элементов в атомной спектromетрии как способ ввода пробы

Техника генерации паров уже длительное время используются в аналитической химии [13]. Первым примером считается качественное определение мышьяка – «проба Марша», предложенная в 1836 году. Подход основан на реакции восстановления мышьяка водородом, выделяющимся при

растворении цинка в кислоте. Образующийся арсин разлагали в воздушно-водородном пламени и делали заключение о наличии мышьяка в пробе по образованию «мышьякового зеркала» на холодном стекле. В дальнейших модификациях использовали также цветные реакции арсина на пропитанной соответствующими реагентами бумаге, а генерацию арсина предлагали делать электрохимически. В современном колориметрическом методе арсин пропускают в раствор, содержащий пиридин и диэтилдитиокарбамат серебра и далее проводят измерения оптической плотности раствора.

В 1964 году Полуэктов и Виткун впервые предложили использовать атомно-абсорбционную спектрометрию для детектирования паров ртути, полученных восстановлением хлоридом двухвалентного олова [175]. В 1969 году впервые определяли мышьяк, подавая арсин в пламя атомно-абсорбционного (АА) спектрометра [63].

С тех пор предложено множество подходов генерации летучих производных для более чем 30 элементов [25, 147], а для детектирования используют все основные методы атомной спектрометрии: атомно-абсорбционную (ААС), атомно-флуоресцентную (АФС), атомно-эмиссионную (АЭС), масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и другие [36]. Получают летучие гидриды, галогениды, оксиды, хелаты, алкилпроизводные элементов и пары ртути [147]. В основе лежат химические, электрохимические [71], фотохимические реакции, а также иногда для ртути – реакция восстановления с использованием ультразвука [45].

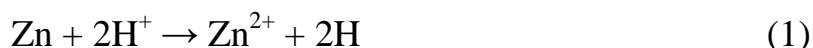
Наибольшее распространение при определении мышьяка получила техника гидрирования тетрагидроборатом натрия [85]. Этот восстановитель, наряду с хлоридом олова (II), широко используется также для получения паров ртути. К его основным преимуществам относят: быстрое и эффективное протекание реакции, взаимодействие со всеми гидридообразующими элементами, и в случае ртути – возможность получения паров из органических форм элемента.

Из альтернативных подходов перспективным представляется ФХГ, которая по сравнению с техникой генерации с ТГБ позволяет снизить уровень холостого опыта, минимизировать отходы и экономические затраты, а также снизить влияния переходных металлов [158].

Учитывая указанные преимущества техник генерации с ТГБ и ФХГ рассмотрим их детально.

1.1.1 Техника генерации летучих производных элементов с тетрагидроборатом натрия

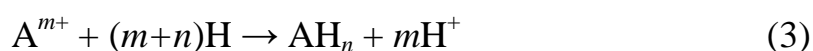
Элементы IIIA, IVA, VA, VIA – подгрупп Периодической системы образуют бинарные водородные соединения с преимущественно ковалентным типом связи – летучие гидриды. В аналитической практике наибольшее применение нашли AsH_3 , BiH_3 , GeH_4 , PbH_4 , SbH_3 , SeH_2 , SnH_4 , TeH_2 [176]. Для их получения используют химические или электрохимические реакции, сопровождающиеся выделением водорода [25]. Они включают растворение металлов Zn, Al или Mg в соляной кислоте (уравнение 1)



и разложение тетрагидроборатов натрия или калия в кислой среде (уравнение 2)



Процесс часто представляют как *in-situ* восстановление атомарным водородом металлов и металлоидов с образованием соответствующих гидридов:



В случае электрохимической реакции процесс протекает в катодном пространстве электролитической ячейки (уравнения 4 и 5):

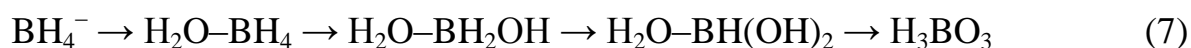


Однако, несмотря на широкое распространение данных сведений в литературе [109, 176], приведенные уравнения нельзя считать отвечающими

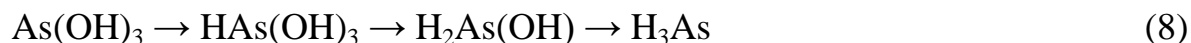
реальному механизму реакции [70]. Оцениваемый потенциал пары H^+/H составляет $E^0(H^+/H) = -2,106$ V, вследствие чего ни ТГБ ($E^0(H_3BO_3/BH_4^-) = -0,482$ V) ни Zn ($E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,763$ V) не способны к восстановлению протонов до атомарного водорода. В случае электрохимической реакции не совсем корректно говорить об атомарном водороде как о восстановителе, т. к. источником электронов является сам катод. Кроме того, если учитывать электроотрицательность элементов, то, например, мышьяк в соединении AsH_3 по шкале Сандерсона [112] имеет степень окисления +3, что не позволяет говорить о его «восстановлении» по уравнению (3). Поэтому авторы работы [70] предлагают использовать только общие уравнения химических (уравнение 5) и электрохимических (уравнение 6) реакций:



В обоих случаях не происходит образования атомарного водорода. Саму реакцию предлагается называть реакцией не восстановления, а гидрирования. Согласно постулированному «механизму переноса водорода» имеют место две реакционные цепи: гидролиз ТГБ с образованием трех интермедиатов, в которых происходит разрыв связи В–Н (уравнение 7):



и замещение групп OH на атом H (уравнение 8):



Механизм каждого перехода – образование комплекса аналит–боран, перегруппировка которого сопровождается образованием последующих интермедиатов или конечных продуктов.

Техника гидрирования с ТГБ получила наибольшее распространение в основном благодаря следующим преимуществам [25]:

- быстрота и высокий выход реакции;
- универсальность для гидридобразующих элементов.

По реакции с ТГБ получают пары Hg и летучие производные As, Ag, Au, Bi, Cu, Cd, Ge, Ni, Pb, Pd, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Zn. С хорошим выходом протекает образование летучих гидридов и паров ртути, поэтому наиболее часто технику генерации с ТГБ применяют при определении Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, As и Hg.

Установки для получения гидридов могут быть дискретного и непрерывного действия [25, 176]. В дискретном режиме гидриды получают в стеклянном или пластиковом сосуде. В него последовательно вводят подкисленный раствор пробы и раствор ТГБ. Реакционную смесь барботируют инертным газом, поток которого выносит образующиеся гидриды через отвод в верхней части сосуда и транспортирует их к детектору.

Установки непрерывного действия функционируют в проточном и проточно-инжекционном режимах [4]. В проточном режиме подкисленный раствор пробы и раствор ТГБ при помощи насосов смешивают в потоке, куда также вводят небольшие порции инертного газа. Реакция протекает определенное время, пока реакционная смесь движется по системе, после чего происходит отделение гидридов от раствора при помощи газожидкостного сепаратора, их транспортировка к детектору и измерение сигнала насыщения. Проточно-инжекционный режим отличается тем, что в поток вводят фиксированный объем пробы. В итоге, как и в дискретных установках, получаются импульсные сигналы при детектировании [176].

В дискретных установках можно использовать достаточно большие объемы проб (до 1 л), однако по сравнению с ними непрерывные установки имеют ряд преимуществ, что делает их более распространенными [56]. Среди них:

- легкость автоматизации;
- повышенная производительность (40–60 определений в час);
- хорошая повторяемость определений единичного анализа (0,5–2 %).

При оптимизации процесса гидрирования регулируют следующие основные параметры:

– концентрация ТГБ, кислоты, а также дополнительных реагентов (могут использоваться, например, при маскировании мешающих влияний, предвосстановлении аналита, деструкции органических соединений аналита и т. п.);

- время реакции;
- скорость потока инертного газа;
- температура реакционной смеси.

Вследствие взаимного влияния указанных факторов зачастую оптимизацию проводят методами многофакторного эксперимента.

Сильные матричные влияния переходных металлов (Co (II), Ni (II), Fe (II) и других) требуют использования приемов их устранения. Считается, что механизм влияния заключается в образовании коллоидных частиц восстановленных переходных металлов, которые вызывают каталитическую деструкцию гидридов. Для устранения этих влияний используют маскирование, генерацию из сильноокислых или щелочных сред и другие [29], однако при этом, как правило, возрастает фоновый сигнал.

Раствор ТГБ необходимо стабилизировать добавлением гидроксида натрия, однако даже в этом случае желательно, чтобы он был свежеприготовленным [176]. При обращении с NaBH_4 надо учитывать, что этот сильный восстановитель бурно реагирует с кислотами, окислителями и органическими веществами. Поэтому требуется хорошая герметичность системы генерации, а также эффективная система вентиляции для удаления взрывоопасных продуктов. Зачастую при высокочувствительном детектировании именно чистота используемых реактивов является главным фактором, влияющим на предел обнаружения. Электрохимическое получение летучих гидридов [71] позволяет устранить потенциальный источник загрязнения – ТГБ. Однако этот подход страдает от сильных матричных влияний и невоспроизводимости, что связано с отравлением поверхности катода. ФХГ в свою очередь показывает хорошую устойчивость к матричным

влияниям, которые характерны для указанных техник, но при этом для нее также характерен низкий уровень фона.

1.1.2 Техника фотохимической генерации летучих производных элементов

Известно, что реакции восстановления и алкилирования для ряда элементов в гидросфере носят фотохимический характер и протекают на солнечном свете. Например, фотохимическое восстановление ртути гуминовыми соединениями или другими растворенными органическими соединениями почти полностью обуславливает наличие в природной воде ноль-валентной ртути (Hg^0) [2, 160]. Аналогично происходит образование в природной воде летучих метилбромиды, метилиодида, диметилсульфида и многих других летучих производных элементов [158]. Принцип фотохимической обработки растворов изначально предложен и исследован в области очистки загрязненных вод. Для эффективного удаления ртути в виде паров Hg^0 проводили их обработку ультрафиолетовым излучением в присутствии TiO_2 [73]. Кроме того, фотохимическое восстановление используют для получения наночастиц металлов [111]. В аналитических целях процесс впервые использован в 2003 году, когда Sturgeon предложил схему фотохимического получения летучих производных селена с их детектированием методом ААС [51]. В настоящее время предложены аналитические схемы с получением летучих производных для 24 элементов Ag [53, 126], As (см. ссылки далее в тексте), Au [53], Ba [126], Bi [53, 126, 163], Br [123], Cd [53, 102, 120, 126, 163], Co [27, 47, 53, 105, 115], Cu [53, 126], Fe [53, 124, 144, 164, 165], Ge [163], Hg (см. ссылки далее в тексте), I [48–50, 53, 66, 126], In [126], Ni [53, 105, 115, 124, 126, 144, 159, 164, 167], Os [168], Pb [42, 53, 163], Pd [53, 126], Pt [53], Rh [53], S [53], Sb [53, 126, 163], Se [38, 44, 51–53, 69, 76, 110, 124, 126, 128, 129, 131, 151, 164], Sn [21, 34, 53, 126, 163], Te [53, 105, 163] с их последующим детектированием методами атомной спектроскопии.

В целом принцип техники ФХГ сводится к получению летучих производных элементов при ультрафиолетовом (УФ) облучении растворов этих элементов с добавкой какого-либо низкомолекулярного органического соединения (НМОС). Летучие производные в дальнейшем используются для аналитических целей. Круг НМОС, которые могут быть использованы для ФХГ очень широк и включает соединения, относящиеся к различным классам. Однако наибольшее применение нашли муравьиная и уксусная кислоты.

При исследовании механизма ФХГ установлены химические соединения, образующиеся как в газовой фазе, так и в растворе. В первом случае использовали газовую хроматографию с детектированием по теплопроводности [124], пламенно-фотометрическим и масс-спектрометрическим детектированием [21, 47, 50–52, 54, 102], во втором – методы спектрофотометрии, масс-спектрометрии с ионизацией электроспреем [94], газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием [154] и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием [94].

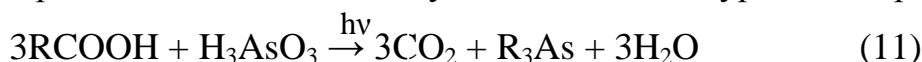
Низкомолекулярные органические кислоты поглощают в диапазоне длин волн 187–285 нм, что связано с $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходами электронов карбонильной группы [169]. Высокая интенсивность поглощения (абсорбция 3 для 5%-ных растворов кислот в кюветах длиной 1 см) затрудняет проникновение УФ-излучения вглубь раствора, что объясняет обычно низкую эффективность дискретных (*batch*) реакторов. Разрушение связей под действием УФ-излучения ведет к фотолизу кислот. Продуктами фотолиза являются H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , CH_3OH , C_2H_6 . Предложен механизм радикальной реакции, объясняющий образование этих продуктов [51] (уравнения 9 и 10):



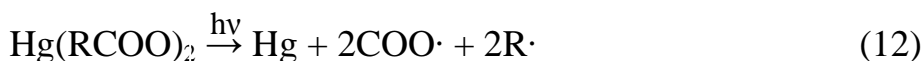
Химические соединения элементов, которые образуются в ходе фотохимических реакций в газовой фазе, относят к четырем классам:

«холодный пар» (Hg), гидриды (As [54, 94], Se [51, 52]), алкилпроизводные (As [54, 94], I [48], Se [51, 52], Sn [21]) и карбонилы (Co [47], Se [51, 52]). Химический состав летучих производных остальных элементов на сегодняшний день не установлен [158]. На основании этих данных можно говорить, что Hg (II), Se (IV), As (III), Г и IO_3^- выступают в виде акцепторов, образующихся в результате фотолиза радикалов.

Применительно к мышьяку можно записать уравнение реакции 11 [54]:



Для ртути предположен механизм восстановления с переносом заряда лиганд–металл [124] (уравнение 12):



Инструментальное оформление техники фотохимической генерации.

Принципиально схема техники фотохимической генерации аналогична прочим техникам генерации паров. В ней должны осуществляться: подача анализируемого раствора и удаление прореагировавшей жидкости в слив; образование летучих производных аналита; отделение газовой фазы, содержащей летучие производные аналита при помощи сепаратора и ее транспортировка к детектору (рис. 1).

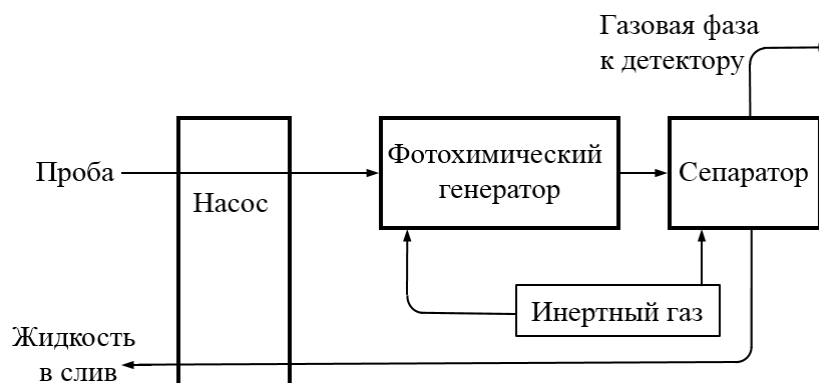


Рисунок 1 – Блок-схема инструментального оформления фотохимической генерации

Различают установки дискретного (*batch*) и непрерывного действия [158]. В установках дискретного действия используется реакционный сосуд, в

котором происходит облучение определенного объема анализируемого раствора. Заполнение и опорожнение сосуда в установках дискретного действия осуществляется либо вручную, либо при помощи насосов. Анализируемый раствор барботируют инертным газом, что облегчает выход ЛПЭ в газовую фазу. Жидкая фаза остается в нижней части сосуда, поэтому для установок статического действия не требуются сепараторы.

В установках непрерывного действия фотохимическая реакция протекает в потоке. Облучение анализируемого раствора происходит во время его движения по прозрачной для УФ-излучения реакционной трубке. Для того чтобы разделить газовую и жидкую фазы на выходе из реакционной трубки используют гравитационные газожидкостные сепараторы, выполненные в виде простых гидрозатворов [8, 22, 27, 113, 118], или камер, снабженных принудительной откачкой [40, 161, 167]. Последние необходимо использовать в случае, если большие потоки инертного газа создают давление в сепараторе, которое не компенсируется давлением столба жидкости в гидрозатворах.

Для движения растворов по системе используют перистальтические насосы, которые обладают инертностью по отношению к прокачиваемой среде и имеют хорошую воспроизводимость потока. Один многоканальный насос может одновременно осуществлять подачу как анализируемого раствора, так и фотохимического реагента, если тот не добавлялся в раствор заранее. Также, параллельно, насос может откачивать прореагировавший раствор из газожидкостного сепаратора.

В некоторых установках непрерывного действия используется проточно-инжекционный ввод пробы. В данном случае, реакция фактически протекает в дискретных условиях. Анализируемый раствор определенного объема заполняет реакционную трубку и облучается в течение заданного времени, после чего он выносится в сепаратор потоком инертного газа, воды или холостого раствора. В другом варианте, реакция протекает в потоке, но при

этом также используется фиксированный объем анализируемого раствора. Для его подачи в поток используют шприцевые насосы.

Фотохимический генератор летучих производных элементов.

Устройства, в которых реализуется процесс фотохимической генерации, называют фотохимическими реакторами или фотохимическими генераторами. К их базовым блокам можно отнести: емкость для анализируемого раствора, снабженную системой ввода/вывода и источник излучения.

Реакционную емкость изготавливают из проницаемых или полупроницаемых для ультрафиолетового излучения материалов, которые инертны к реакционной среде. Наиболее широко используют кварц и фторопласт. Есть пример использования сополимера фторопласта и пропилена [8]. Фторопласт прозрачен для ультрафиолетового излучения ниже 280 нм, но его проницаемость составляет не более 5 % от проницаемости кварца [52], поэтому желательно использование именно кварцевых емкостей. Иногда, для повышения проницаемости используют синтетический кварц высокой чистоты [34, 42, 68, 103, 128, 168].

Емкости для фотохимических реакторов дискретного типа, как правило, выполняют в виде V-образных сосудов (рис. 2).

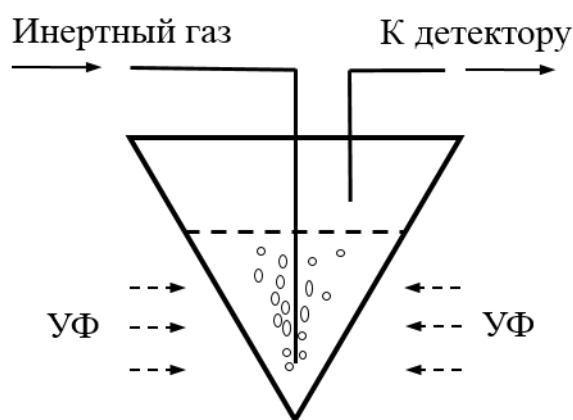


Рисунок 2 – Фотохимический реактор дискретного типа

В верхней части таких сосудов имеются отверстия: для погружения источника ультрафиолетового излучения (если тот не располагается вне сосуда [90]); для ввода и вывода анализируемого раствора; для подачи инертного газа; для вывода газовой фазы, содержащей ЛПЭ. Увеличение объема реактора снижает эффективность воздействия ультрафиолетового излучения, поэтому вместимость реакторов, используемых для аналитических целей, как правило, невелика (7 мл [92], 5 мл [86], или даже 1 мл [91]).

В проточных реакторах используют трубки, по которым протекает анализируемый раствор (рис. 3).

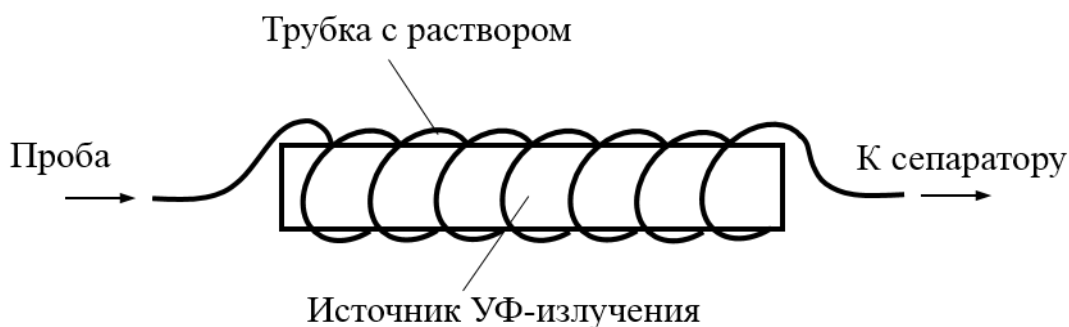


Рисунок 3 – Фотохимический реактор проточного типа

Их либо располагают по прямой вдоль источника УФ-излучения, либо по винтовой линии вокруг его оси. От внутреннего диаметра трубок и их длины зависит время фотохимической реакции. Оптимальная длина кварцевых трубок обычно не превышает 25 см, в то время как для фторопластовых трубок она может достигать 5 м [47, 51, 52] или даже 12 м [44], что, по-видимому, связано с меньшей прозрачностью фторопласта по сравнению с кварцем. Для эффективного проникновения излучения вглубь анализируемого раствора используют трубки малого диаметра (внутренний диаметр в пределах от 0,5 мм [82, 83] до 4 мм [27]).

Кварцевые трубки могут быть впаяны внутрь колбы лампы, которая является источником УФ-излучения [34, 42, 58, 68, 103, 123, 168] (рис. 4).

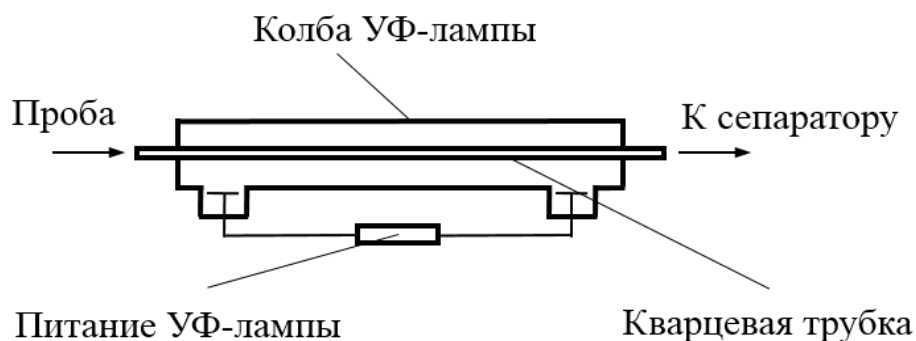


Рисунок 4 – Фотохимический реактор типа «капилляр внутри лампы»

Это позволяет минимизировать потери излучения, связанные с его отражением, рассеянием и поглощением стенками колбы лампы, а также исключить образование вредного озона из воздуха, окружающего лампу. Другим способом повышения эффективности фотохимического реактора является облучение тонких пленок анализируемого раствора [68, 102, 166]. В данном случае минимизируются потери ультрафиолетового излучения, связанные с его поглощением в объеме раствора. Образование тонкой пленки происходит на поверхности кварцевого стержня с винтовой нарезкой, по которому свободно стекает анализируемый раствор (рис.5).

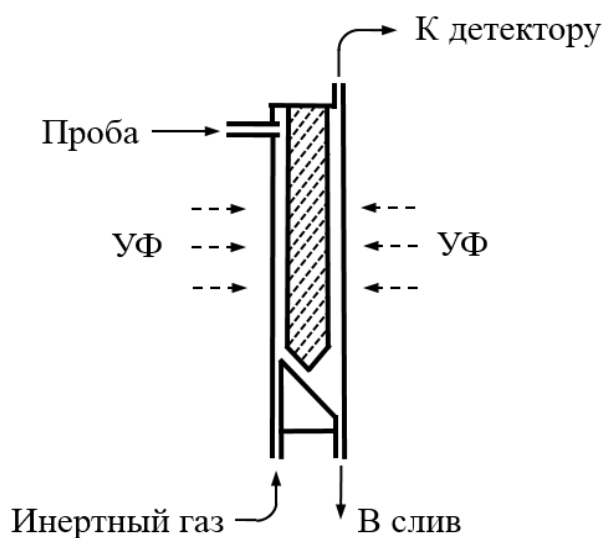


Рисунок 5 – Фотохимический реактор с облучением тонкой пленки раствора

Стержень находится внутри полого кварцевого цилиндра, снабженного штуцерами для ввода и вывода анализируемого раствора и газовой фазы. Источник УФ-излучения расположен снаружи кварцевого цилиндра. Предложен также подход, в котором в качестве фотохимического реактора выступает распылительная камера масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой [50, 126] или атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой [90]. Источник излучения может быть расположен снаружи [49, 90], или помещен внутрь камеры [90, 126] (рис. 6).

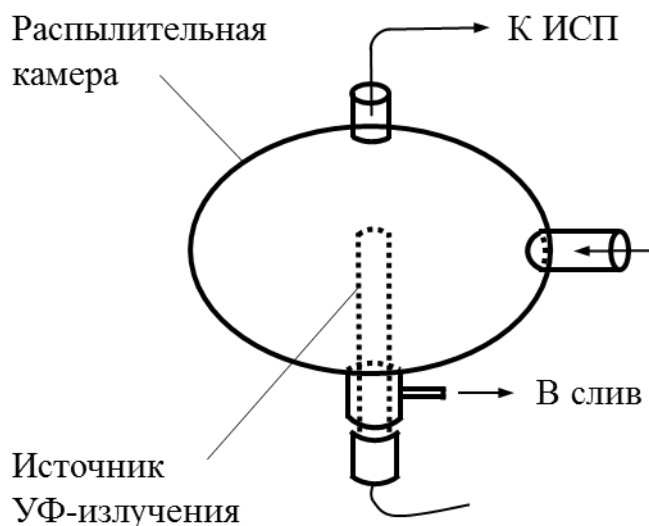


Рисунок 6 – Фотохимический реактор с облучением в распылительной камере спектрометра

В последнем случае канал вывода слива используют для введения источника ультрафиолетового излучения внутрь распылительной камеры. Облучение аэрозоля пробы с добавкой НМОС позволяет проводить процесс фотохимической генерации ЛПЭ, что повышает эффективность ввода пробы. Увеличение аналитического сигнала мышьяка, ртути и селена составляет 4,4, 18 и 29 раз соответственно [126], йода – 40 раз [49] по сравнению с обычным режимом распыления.

В устройствах фотохимической генерации источником УФ-излучения, как правило, является ртутная газоразрядная лампа. Спектральное распределение излучения сильно зависит от условий разряда [177]. На примере фотохимического восстановления ртути в присутствии муравьиной кислоты показано, что коротковолновое УФ-излучение (254 нм) более эффективно в фотохимическом процессе, чем длинноволновое (360 нм) [125]. Лампы с ртутным разрядом низкого давления являются весьма эффективным источником резонансного излучения с длинами волн 253,7 нм и 184,9 нм, поэтому в большинстве работ используются именно они. Их электрическая мощность составляет от 4 Вт [113] до 78 Вт [44], а удельная мощность излучения находится в диапазоне 10–80 мВт/см².

Мощность ламп среднего и высокого давления значительно выше. Применены лампы с электрической мощностью до 500 Вт [38, 86]. Однако их спектр содержит широкие полосы и смещен в длинноволновую УФ- и видимую области, что снижает эффективность таких источников. Тем не менее они также были применены в ряде фотохимических генераторов [38, 55, 77, 86, 91, 92, 127, 161–163]. Еще одним недостатком ламп среднего и высокого давления является их высокая рабочая температура, что требует обязательного применения водяного или воздушного охлаждения фотохимического генератора.

Корпус ртутных ламп низкого давления изготавливают из озонового (пропускающего линии 185 нм и 254 нм) или безозонового (пропускающего только линию 254 нм) кварцевого стекла. Как правило, их корпус имеет вид цилиндрической трубки, на концах которой располагаются электрические контакты. Широко используются коммерчески доступные лампы мировых производителей: «Philips», «Osram», «LightTech», «Heraeus» и др. Применяются также специальные конструкции ламп. Изготавливают одноцокольные «pen»-лампы, которые можно погружать внутрь дискретных ректоров [53, 54, 87, 94] или помещать в распылительные камеры спектрометров [49, 90, 126]. Равномерное облучение реакционных сосудов снаружи достигается при

помощи ламп, корпус которых выполнен в виде трубки, которая располагается по винтовой линии вокруг сосудов [68, 102, 166].

Также в качестве источников УФ-излучения используют светоизлучающие диоды с длиной волны излучения 365 нм [64] или 257 нм [125]. Они являются стабильными, компактными и экологичными источниками с минимальным тепловыделением и высоким КПД. К недостаткам можно отнести их высокую стоимость и низкую мощность отдельного светодиода.

Низкомолекулярные органические соединения для фотохимической генерации.

Генерация паров ртути. Фотохимическое восстановление и переход в газовую фазу в случае ртути протекает легко и с высоким выходом. Предложено почти 30 аналитических схем с использованием различных НМОС, которые способны восстанавливать ртуть в фотохимическом процессе.

Исследования в области экологической химии показали возможность перехода Hg^{2+} в Hg^0 в природных водах [23]. Данный процесс обусловлен фотовосстановлением под действием солнечной энергии в присутствии растворенного органического углерода. Принцип используется для очистки сточных вод от ртути, где для интенсификации процесса применяется мощное ультрафиолетовое излучение, а источником восстанавливающих радикалов являются органические растворенные компоненты матрицы [73, 114]. Подход также вызывает интерес с точки зрения аналитического применения, т. к. схема генерации паров ртути в данном случае не требует введения дополнительных реагентов. Разработана схема определения ртути в природной воде методом АФС при помощи такой «матрично-индуцированной» фотохимической генерации [148]. Отфильтрованные пробы природной воды требовалось всего лишь пропустить через проточный фотохимический генератор, чтобы на выходе газовая фаза обогатилась парами аналита. Предел обнаружения

составил 0,03 мкг/л. Преимущества такой схемы заключаются в высокой степени простоты, экономичности и экологичности. Среди недостатков: невысокая эффективность фотохимического процесса и, как можно предположить, его высокая зависимость от состава анализируемого образца, что требует использования метода стандартных добавок.

В ряде случаев НМОС является основным компонентом матрицы анализируемого образца, например, в некоторых продуктах питания и алкогольных напитках. Разработана схема «безреагентной» фотохимической генерации для АФС-определения ртути в пробах вин и ликерах [77]. Фотохимическое восстановление ртути протекало благодаря этанолу матрицы. Для градуировки здесь также использован метод добавок. Предел обнаружения с использованием фотохимического катализатора TiO_2 снижен до 0,02 мкг/л. Проводили определения ртути методом АФС, фотохимическим путем получая пары ртути из разбавленных проб уксуса [83]. Использован метод градуировочного графика. Градуировочные растворы содержали 3%-ную уксусную кислоту, которая являлась в данном случае фотохимическим реагентом. Отмечено сильное влияние сахаров, содержащихся во многих натуральных сортах уксуса, для которых метод градуировочного графика не может быть применен. Предел обнаружения составил 0,08 мкг/л.

Иногда выбор НМОС делается с учетом условий пробоподготовки образца. Так для приготовления микроэмульсий нефтепродуктов использовали пропан-1-ол, бутан-1-ол и пропан-2-ол, которые также выступали в роли НМОС для фотохимической генерации [67, 68]. Пределы обнаружения для неорганической ртути с использованием стандартного реактора и реактора повышенной эффективности составили 0,6 и 0,1 мкг/л соответственно.

Образцы косметики растворяли в муравьиной кислоте для последующей фотохимической генерации ртути из раствора и ИСП-МС детектирования [41]. Муравьиная кислота являлась как растворителем, так и фотохимическим реагентом. Простая процедура пробоподготовки позволила снизить сигнал

холостого опыта, что в сочетании с методом изотопного разбавления позволило достичь предела обнаружения 0,0006 мкг/л. Таким же образом растворяли биологические ткани [86]. Предел обнаружения для атомно-абсорбционных измерений без концентрирования составил 0,1 мкг/л.

Показана возможность использования гидроксида тетраметиламмония для ФХГ паров ртути после растворения в нем образцов морепродуктов [137]. Предел обнаружения составил 0,04 мкг/л.

В работе [40] диэтилдитиокарбамат (ДДТК) использовали для *он-лайн* предконцентрирования ртути и ее органических соединений. К пробе в потоке добавляли 0,1%-ный раствор ДДТК. Образующиеся комплексы сорбировались гидрофобной поверхностью фторопластовой реакционной трубки фотохимического генератора в отсутствии УФ-излучения. Затем включали УФ-лампу и подавали поток 2%-го ДДТК и аргон для фотохимической генерации Hg^0 , которую детектировали методом АФС. Таким образом, ДДТК использован одновременно как комплексообразователь и как фотохимический реагент. Благодаря концентрированию достигнут очень низкий предел обнаружения 0,0008 мкг/л, однако эффективность фотохимической генерации, рассчитанная в сравнении с классическим методом холодного пара, составила всего 65 %. Поэтому ДДТК нельзя считать оптимальным НМОС для ФХГ паров ртути.

Кроме перечисленных выше веществ показана возможность использования еще ряда НМОС. Среди них кислоты: уксусная [8, 41, 53, 55, 59, 64, 86, 87, 90, 104, 118, 126, 137, 152, 156], пропионовая [53, 59, 64, 126, 152, 157], щавелевая [55, 86], малоновая [55, 64, 104], лимонная [86, 104], этилендиаминтетрауксусная [86], альдегиды: формальдегид [55, 64], ацетальдегид [55], пропиональдегид, кетоны: ацетон, бутанон, 2-пентанон, 3-пентанон [157], а также спирты: метанол [55, 64], этанол, этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, глицерин [55], меркаптоэтанол [154, 156].

Однако наиболее подходящим НМОС для ФХГ паров ртути на сегодняшний день признана муравьиная кислота [22, 41, 53, 59, 64, 82, 86, 91,

92, 104, 106, 113, 118, 125–127, 130, 137, 152, 153, 155, 161, 166]. Так при ИСП-МС определении ртути с ФХГ в распылительной камере спектрометра установлен коэффициент увеличения чувствительности для муравьиной кислоты 18, в то время как уксусная и пропионовая дали немного меньшее значение – 17 [126]. В работе [152] муравьиная кислота также оказалась лучше, чем уксусная и пропионовая для генерации паров ртути после хроматографического разделения ее органических производных. Если принять эффективность генерации с использованием муравьиной кислоты за 100 %, то эффективность генерации паров ртути с использованием щавелевой кислоты составляет 89 %, этилендиаминтетрауксусной – 71 %, уксусной – 48 %, лимонной – 25 % [86], L-цистеина – 33 %, меркаптоэтанола – 17 % [103]. В работе [64] получили сигнал атомной флуоресценции при использовании муравьиной кислоты значительно превосходящий сигналы при использовании метанола, формальдегида, уксусной, малоновой и пропионовой кислот. Авторы работы [153] определили, что формиатный буфер является лучшим h^+ -акцептором в фотохимической системе с катализатором TiO_2 , при сравнении с тартратами, гидрохиноном, винной кислотой, щавелевой кислотой, а также глицерином и β -циклодекстрином. Показана необходимость добавления муравьиной или уксусной кислоты при АА определении ртути в биотопливе [118]. При этом предел обнаружения с использованием муравьиной кислоты для метил- и этилпроизводных ртути оказался ниже (0,08 и 0,06 мкг/л соответственно), чем для уксусной кислоты (0,09 мкг/л для обеих форм). В работе [41] установлено приблизительно семикратное превосходство муравьиной кислоты над уксусной при ФХГ паров ртути. А авторы [166], основываясь на сравнении предложенной ими схемы фотохимической генерации с классической схемой генерации с ТГБ, определили 100%-ную эффективность ФХГ паров ртути при использовании муравьиной кислоты.

Генерация летучих производных мышьяка. Продукты фотохимического восстановления мышьяка зависят от природы использованного фотохимического реагента.

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии установлено [54], что происходит образование:

- арсина в присутствии муравьиной кислоты;
- триметиларсина с небольшими (5 %) примесями диметилэтиларсина и триэтиларсина в присутствии уксусной кислоты;
- смеси триэтиларсина, триметиларсина, диметилэтиларсина и диэтилметиларсина в присутствии пропионовой кислоты;
- трипропиларсина в присутствии масляной кислоты.

В присутствии комбинаций указанных кислот образуются сложные смеси алкильных производных мышьяка. Для аналитических целей могут быть использованы только реакции с высоким выходом, быстрой кинетикой, а также достаточной летучестью продуктов. Системы с муравьиной и пропионовой кислотами характеризуются невысоким выходом, а в случае пропионовой кислоты также медленной кинетикой реакции и высокой температурой кипения продуктов. Наибольший выход фотохимической реакции (75 %) достигнут при использовании уксусной кислоты, а образующийся триметиларсин имеет температуру кипения 52 °С. Это позволяет использовать данную реакцию в аналитических целях, несмотря на то, что в использованных в данной работе условиях генерации, полное время протекания реакции составило более 40 мин. В качестве НМОС уксусная кислота использована во всех рассмотренных работах [53, 126, 163, 166].

Концентрация низкомолекулярных органических соединений.

Концентрация НМОС является важным фактором, влияющим на эффективность всего процесса ФХГ. Как показано выше, при определении ртути наибольшее применение нашла муравьиная кислота. Анализ

литературных данных показывает, что зависимость выхода паров ртути от параметра концентрации этого фотохимического реагента, как правило, имеет вид зависимости, приведенной на рис. 7.



Рисунок 7 – Типичный вид зависимости АС ртути от концентрации муравьиной кислоты согласно литературным данным

Показано, что ФХГ отсутствует без добавки НМОС [137]. В работе [113], отмечен рост аналитического сигнала при увеличении концентрации муравьиной кислоты до 10 % и его дальнейшее небольшое снижение вплоть до концентрации 50 %. Авторы отмечают, что факт снижения сигнала при увеличении концентрации НМОС от 10 до 50 % пока не может быть объяснен и требует дальнейшего исследования. Аналогичные зависимости АС от концентрации муравьиной кислоты при использовании как фторопластовых, так и кварцевых реакционных трубок, получены в работе [137]. Максимальный сигнал получен для 10%-ной концентрации НМОС. Авторы [106] подтверждают эти результаты, однако используют минимально допустимую концентрацию муравьиной кислоты, которая в данных условиях обеспечивает

приемлемую ФХГ паров ртути – 2,5 %. Установлено увеличение сигнала до концентрации 10 % и, затем, небольшое снижение для фотохимического генератора с диодным источником УФ-излучения [64]. В работе [161] максимальный сигнал получен при достижении концентрации муравьиной кислоты 10 %. При дальнейшем увеличении концентрации сигнал сохраняется на том же уровне. Однако авторы использовали 20%-ную концентрацию, которая обеспечила также приемлемую генерацию паров ртути при воздействии видимого света. В работе [125] установлено увеличение скорости ФХГ паров ртути при возрастании концентрации муравьиной кислоты в диапазоне от 2 до 6 %.

В случае если реализуется подход, в котором НМОС (муравьиная кислота) входит в состав элюента при разделении форм ртути методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), выбор концентрации должен проводиться с учетом требований к составу элюента, чтобы обеспечивалось качественное разделение форм. В работе [155], при ВЭЖХ-разделении и АФС-детектировании форм ртути диапазон варьирования концентрации муравьиной кислоты был ограничен 2 %, так как муравьиная кислота входила в состав подвижной фазы. В работе [82] выбрана концентрация муравьиной кислоты в подвижной фазе 0,7 %, т. к. для нее получены высокая чувствительность и хорошее разрешение пиков. Однако данные ограничения могут быть легко сняты при введении муравьиной кислоты в поток после хроматографической колонки, как это сделали авторы [153] и [104], получив общую концентрацию в потоке, поступающем в фотохимический генератор 12 и 10 % соответственно.

В работе [86] выход ФХГ достигает максимума и начинает снижаться при меньшей концентрации муравьиной кислоты – 7 %. В данном случае использована статическая система ФХГ. Когда в статическую систему была дополнительно введена суспензия катализатора TiO_2 [92] сигнал достигал максимума и начинал снижаться уже после достижения концентрации 2,3 %.

В среде этанола выход достигает максимума при концентрации муравьиной кислоты 2,5 % и начинает снижаться после 4 % [118].

Попытка объяснения вышеизложенных экспериментальных данных предпринята в работе [118]. По мнению авторов, снижение выхода паров ртути при высоких концентрациях может быть вызвано ограниченным проникновением УФ-излучения вглубь раствора в результате интенсивного поглощения молекулами НМОС. Эта гипотеза подтверждается более низкими концентрациями, обычно используемыми в *batch*-системах [86, 92], для которых диаметр реакционного сосуда достигает 1,5 см. Кроме того, в среде этанола, который сам интенсивно поглощает УФ-излучение оптимальная концентрация также оказалась невысокой – 4 % [118]. В качестве решения проблемы авторы рекомендуют облучать тонкие пленки растворов. Однако можно предположить, что использование более мощных источников излучения и реакторов высокой эффективности [103], позволит достичь максимального выхода ФХГ при любых концентрациях НМОС.

Время облучения.

Этот параметр определяет продолжительность образования радикалов, обеспечивающих генерацию летучих производных аналита. Для *batch*-систем он непосредственно задается включением/выключением источника ультрафиолетового излучения. Для проточных систем возможно варьирование скорости потока анализируемого раствора, длины или диаметра реакционных капилляров.

Специфика статических фотохимических систем генерации подробно обсуждена выше. Условия генерации в *batch*-реакторах характеризуются, как правило, большим объемом облучаемого раствора [53]. Вследствие этого, проникновение УФ-излучения в толщу раствора затруднено. Как показано ранее, при определении ртути наиболее широко используется муравьиная кислота, на примере которой будут рассмотрены все закономерности,

приведенные в этом разделе. Скорость фотохимической реакции оказывается наибольшей для этого НМОС [53]. Однако даже в этом случае для *batch*-реактора с диаметром 20 см и высотой 30 см время полного протекания реакции составляет более 2 мин. При использовании реактора значительно меньшего объема – 7 мл [92] необходимое для полного протекания реакции время составило менее 20 с. В работах [86] и [91] миниатюрные кварцевые *batch*-реакторы с объемами соответственно 5 и 1 мл снабжали ультразвуковыми зондами. Синергетический эффект одновременного воздействия ультразвука и УФ-излучения позволил снизить необходимое время облучения до 10 с.

Для проточных систем изменение времени воздействия УФ-излучения чаще всего осуществляется путем изменения скорости потока пробы [41, 106, 113, 166]. Можно ожидать, что в таком случае зависимость АС от скорости потока (или времени облучения) будет иметь сложный характер. В реальности она будет одновременно отражать две зависимости: как непосредственно саму зависимость АС от скорости потока (или времени облучения) анализируемого раствора, так и зависимость АС от массы поступающего в единицу времени аналита [166].

В данном случае принцип определения минимального времени облучения заключается в следующем [106]: строят график зависимости АС от скорости потока пробы, который в случае ртути имеет вид кривой, показанной на рисунке 8.

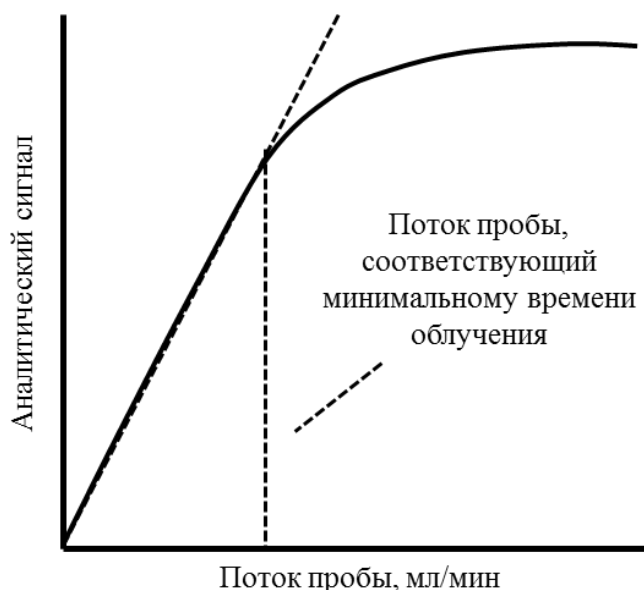


Рисунок 8 – Типичный вид зависимости АС ртути от скорости потока пробы согласно литературным данным

Определяют поток пробы, при котором линейный участок зависимости, соответствующий максимальной эффективности облучения, сменяется пологой кривой. Данное значение потока будет соответствовать времени облучения, которое минимально необходимо для эффективной генерации ЛПЭ. Время в данном случае рассчитывается исходя из объема реакционного капилляра. В работе [106] такое значение потока составило 5,7 мл/мин и соответствовало времени облучения 2 мин. Использование высокоэффективного реактора, в котором происходит облучение тонкой пленки анализируемого раствора, позволило снизить время облучения до 10 с [166].

Другие способы изменения времени облучения в проточных реакторах включают варьирование длины реакционного капилляра [113, 155] или его диаметра [113]. Зависимость АС от времени облучения в этих случаях также имеет вид кривой с насыщением, исходя из которой определяют соответственно длину или диаметр реакционного капилляра, при которых достигнуто насыщение. Далее рассчитывают соответствующий объем

реакционного капилляра и, исходя из скорости потока пробы, получают необходимое время облучения.

Аналогичную кривую с насыщением также получают при использовании проточно-инжекционной схемы [63, 125, 160], т. к. в данном случае в поток вводится фиксированный объем анализируемого раствора, и изменение скорости потока определяет только время нахождения раствора в реакторе, в то время как к детектору поступает одинаковое количество аналита.

Согласно публикациям [59, 155, 161] необходимое время для эффективной фотохимической генерации паров ртути в присутствии муравьиной кислоты составляет 10–12 с.

В работах [64, 125] использовали диодные источники УФ-излучения. Как признают авторы, из-за невысокой плотности светового потока этих источников время облучения должно быть увеличено до 20 с [64], или даже до 6 мин в работе [125], где использован реакционный капилляр с большим поперечным сечением 3x5 мм.

В работе [104] реакция протекает в присутствии фотохимического катализатора TiO_2 . Минимальное время облучения возрастает до 20 с, что возможно вызвано затруднением проникновения УФ-излучения в объем раствора из-за рассеяния частицами суспензии. Однако, использование катализатора TiO_2 , закрепленного на стеклянной нити внутри реакционного капилляра, наоборот, позволяет получить очень быструю реакцию – 4 с [153].

Отдельно можно выделить работу [118] где время облучения 3,7 мин выбрано для того, чтобы обеспечить одинаковый отклик ртути, метилртути и этилртути в среде этилового спирта и биотоплива, т. к. в этом случае сигналы для всех трех форм элемента максимально близки для обеих матриц.

Ранее рассмотрены примеры, когда при предварительном *он-лайн* хроматографическом разделении форм ртути НМОС изначально входит в состав элюента и при этом не вводится дополнительного потока НМОС после колонки. Измерительная схема оказывается при этом предельно простой,

однако такие параметры ФХГ, как природа НМОС, а также его концентрация могут оказаться неоптимальными, т. к. определяются требованиями к составу элюента. Это же относится ко времени облучения, если использованы фотохимические реакторы с фиксированными длиной и диаметром реакционного капилляра. Так в работе [82] муравьиная кислота входила в состав подвижной фазы при хроматографическом разделении неорганической ртути и метилртути. Скорость потока пробы в хроматографической колонке – 1 мл/мин. Для использованного фторопластового капилляра длиной 2 м с внутренним диаметром 0,5 мм, это соответствует времени облучения 24 с. Скорость подвижной фазы при хроматографическом разделении низкомолекулярных тиолов для их определения в моче с использованием метки 4-меркуробензойной кислоты в работе [130] составила 2 мл/мин. Для использованного фотохимического генератора с кварцевыми реакционными трубками общей длиной 90 см и внутренним диаметром 0,8 мм это отвечает времени облучения 14 с. В работе [152] скорость самой пробы также фиксирована – 1,2 мл/мин, и определяется скоростью потока элюента в хроматографической колонке. Однако время облучения варьируют при помощи дополнительного потока муравьиной кислоты, вводимого после колонки. Оптимальная объемная скорость потока муравьиной кислоты составила 3,8 мл/мин, которая соответствовала 40 с облучения всей реакционной смеси.

Необходимо отметить, что определение оптимального времени облучения должно проводится с учетом возможного поглощения УФ-излучения компонентами матрицы реальных образцов. В работе [137] время облучения варьировали в диапазоне 38–216 с. Полный выход ртути осуществлялся в течение 45 с, однако это оказалось справедливым только для растворов, приготовленных на бидистиллированной воде. Авторами предложен подход с растворением анализируемых образцов морепродуктов в муравьиной кислоте или гидроксиде тетраметиламмония. Получающиеся растворы имеют желтую или темную окраску, в результате чего затрудняется проникновение

ультрафиолетового излучения в толщу раствора. Для этих растворов необходимое время облучения составило 108 с. В работе [68] использован высокоэффективный реактор для генерации паров ртути из проб бензина. Необходимое время облучения составило 24 с, которое оказывается значительно большим, чем для обычных реакторов при генерации из водных растворов. Это также может быть обусловлено интенсивным поглощением компонентами матрицы бензина.

Необходимо отметить, что дополнительного исследования требует вопрос о возможном окислении полученной в ходе фотохимической реакции нольвалентной ртути. В работах [59, 155] отмечено падение аналитического сигнала при большем времени облучения анализируемого раствора, тогда как другие работы, перечисленные выше, свидетельствуют о существовании области насыщения.

По опубликованным данным продолжительность ФХГ триметиларсина составляет 2 с [163], 15 с [166] или 20 мин [54] и 40 мин [53] для *batch*-реакторов.

Таким образом, время ФХГ является важным параметром, который определяет выход фотохимической реакции. При этом его оптимальное значение зависит от многих факторов, таких как тип используемого реактора, состав анализируемого образца, мощность источника УФ-излучения и других. Поэтому при разработке схемы ФХГ необходима тщательная оптимизация этого параметра.

Скорость потока инертного газа.

Схемы фотохимической генерации предусматривают использование потоков инертного газа, выполняющих функции:

- ускорения процесса выделения ЛПЭ в газовую фазу;
- транспортировки ЛПЭ к детектору;

– обеспечения движения анализируемого раствора по реакционному капилляру в проточно-инжекционных схемах.

Таким образом, параметр скорости потока газа влияет на эффективность генерации, экспрессность анализа, эффективность газожидкостной сепарации и транспортировки ЛПЭ, концентрацию аналита в поступающем к спектрометру газовом потоке и время его нахождения в атомизаторе [40]. В качестве инертного газа чаще всего используют аргон, иногда гелий [106] или азот [67]. Малые потоки затрудняют выделение ртути в газовую фазу и ее транспортировку к детектору, большие – ведут к разбавлению потока [8, 41, 59, 67, 106, 118, 148, 155]. При концентрировании ртути в ГП атомно-абсорбционного спектрометра [68, 87] большие потоки уменьшают время контакта паров летучих производных элементов и сорбентов-модификаторов. Поэтому для каждого типа реактора и метода детектирования требуется тщательная оптимизация параметра скорости потока инертного газа.

Batch-реакторы и «тонкопленочный» тип проточного реактора [166] включают в себя функцию газожидкостной сепарации. Инертный газ просто вводят в емкость реактора [86, 91, 92], или барботируют им анализируемый раствор [53, 87].

В проточные системы фотохимической генерации инертный газ вводят следующими способами:

– в реактор, либо вместе с анализируемым раствором (в данном случае выделение паров ртути в газовую фазу начинается уже в самом реакторе) [40, 148], либо вслед за анализируемым раствором, обеспечивая его движение в реакционном капилляре в проточно-инжекционных схемах [83, 161];

– в газожидкостный сепаратор [8, 41, 59, 67, 68, 104, 106, 113, 118, 137, 152, 153, 155, 156]. Выделение паров ртути в газовую фазу происходит после завершения фотохимического процесса, уже в газожидкостном сепараторе;

– как в реактор, так и в газожидкостный сепаратор [55, 64, 67, 77, 103, 106, 127].

При фотохимической генерации скорость потока инертного газа варьируют в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен миллилитров в минуту. Поток инертного газа при генерации триметиларсина обычно не превышает 100 мл/мин [53, 54, 163]. Для ртути, как правило, оптимальные значения лежат в пределах 40–135 мл/мин при измерениях методом ААС [8, 67, 68, 87, 91, 92, 118, 125, 137]. Однако при использовании метода АФС они достигают 300–600 мл/мин [40, 83, 148, 152, 155, 156], или 800 [166] и 900 мл/мин [41] в методах ИСП-АЭС и ИСП-МС соответственно, что необходимо для поддержания стабильности плазмы и хорошей продувки распылительных камер приборов.

Подводя итог вышесказанному, отметим, что при разработке фотохимического ректора необходима оптимизация параметра скорости потока инертного газа, которая должна осуществляться с учетом как конструкционных особенностей реактора, так и возможных операций концентрирования, а также особенностей устройств ввода пробы для различных методов детектирования.

Техника ФХГ для анализа реальных объектов.

Корректную оценку аналитических возможностей техники ФХГ можно провести только при анализе реальных образцов [60]. В ряде работ для установления потенциальных мешающих влияний исследовали устойчивость схемы ФХГ паров ртути к присутствию посторонних компонентов. Неорганические кислоты являются важными реагентами при растворении твердых проб. Имеются сообщения как о существенном мешающем влиянии соляной кислоты уже при концентрациях на уровне десятков миллимоль/л [137], так и об отсутствии влияния вплоть до концентрации 0,5 моль/л [161]. Отмечено умеренное подавление сигнала в присутствии азотной кислоты (около 10 % на уровне десятков миллимоль/л) [64]. Влияние хлорид-аниона не обнаруживается: по одним данным на уровне концентраций 0,1 моль/л [64, 137], а по другим данным до концентрации 3 моль/л [161]. Не установлено

влияний щелочных и щелочноземельных металлов Na (I), K (I), Ca (II), Mg (II) [57, 64, 86, 152], также, как и влияний гидридобразующих элементов As (V), Bi (III), Ge (IV), Pb (II), Sb (V), Se (IV), Sn (IV), Te (VI) [57, 64, 152]. Для техники ФХГ характерна высокая устойчивость к присутствию ионов переходных металлов, что является существенным преимуществом перед техниками генерации с ТГБ и хлоридом олова (II). Показано, что мешающие влияния на уровне десятков мг/л отсутствуют для Ag (I), Pt (III), Cd (II), Co (II), Cu (II), Fe (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Sc (III), La (III), Ti (III), Zn (II) [55, 57, 64, 77, 86, 127, 152]. Аналогично при ФХГ паров триметиларсина отмечена устойчивость к присутствию ионов Fe (III), Co (II), Ni (II) [163].

Напрямую анализируют пробы алкогольной продукции [77], уксуса [83], природной [148] и сточной воды [81], т. к. матрица проб в данном случае выступает в качестве НМОС для ФХГ. В других работах при анализе природной воды [40, 57, 64, 90, 106, 148, 161] пробоподготовка сводится только к добавлению НМОС (не считая фильтрования), как и при анализе урины [22] или глицерина [80]. Бензин перед анализом разбавляют пропан-2-олом [68], а нефть переводят в микроэмульсию с пропан-2-олом и водой [67].

Ртуть определяют также в вакцинах, т. к. этот элемент входит в состав консервирующей добавки к ним – тиомерсала (орто-этилртутьтиосалицилат натрия) [1, 57, 113]. ФХГ паров ртути из тиомерсала протекает легко и с таким же высоким выходом, как и для ионов ртути. Поэтому в данном анализе не только не требуется пробоподготовка, но и используется калибровка по растворам ионов ртути, что удешевляет и упрощает анализ.

Определение ртути в морепродуктах (рыбе) весьма актуально, так как для этих проб характерно повышенное содержание этого элемента-токсиканта [90]. Для определения общего содержания ртути можно проводить кислотно-окислительную деструкцию в автоклавах [64, 91, 154]. Однако, если для целей исследования необходимо сохранение ртути в ее изначальных формах, то следует применять более мягкие способы пробоподготовки. Удобным способом

является растворение проб в уксусной [90] или муравьиной кислотах [86, 92, 104, 125, 137], т. к. избыток реагентов потом используется для ФХГ. Проводят также растворение в гидроксиде тетраметиламмония [8, 137]. Применяют экстракцию соляной кислотой [40, 153] или щелочную экстракцию раствором КОН в метаноле [82, 152, 154–156].

При анализе донных отложений также используют кислотную [125] и щелочную экстракцию [153, 154]. Растворение проб волос [92] и косметики [41] проводят в муравьиной кислоте. Как правило, для ускорения процессов растворения и экстракции используют ультразвук или небольшой подогрев.

Для определения мышьяка в рыбе образцы, как и при определении ртути, растворяли в уксусной кислоте [90]. Без пробоподготовки определяли As (III) в природной воде [163].

Таким образом, при анализе реальных объектов техника ФХГ позволяет исключить влияния переходных металлов, которые вызывают существенные погрешности при использовании техник генерации с ТГБ и хлоридом олова (II). Для ряда объектов пробоподготовка либо исключается полностью, либо сильно упрощается. В то же время, необходимо учитывать влияния кислот и окислителей, способных подавлять ФХГ. Кроме того, при анализе всех объектов требуется принимать меры для предотвращения потерь ртути и мышьяка при нагревании.

1.2 Атомно-абсорбционное определение мышьяка и ртути с генерацией летучих производных определяемых элементов

При ФХГ детектирование ЛПЭ осуществляется методами атомно-эмиссионной спектроскопии: с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) [53, 113, 115, 166]; с микроволновой плазмой (МП-АЭС) [90]; с диэлектрическим барьерным разрядом (ДБР-АЭС) [59] и с атомизацией в печи и возбуждением в плазме (АПВП-АЭС) [106]. Кроме этого часто применяют методы атомно-флуоресцентной спектроскопии [1, 40, 55, 64, 77, 82, 83, 103, 104, 148, 152–156,

161, 163], масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [22, 41, 83, 126], а также атомно-абсорбционной спектрометрии [8, 57, 67, 68, 80, 86, 87, 91, 92, 125, 127, 137]. Низкие пределы обнаружения ртути и мышьяка могут быть достигнуты с использованием методов ИСП-МС и АФС (табл. А.1 приложения А). Как правило, они находятся на уровне 10^{-2} мкг/л. Использование приема изотопного разбавления в методе ИСП-МС позволяет достичь предела обнаружения 0,0006 мкг/л [41]. По сравнению с ИСП-МС, метод АФС более экономичен и прост. Кроме того, эффект тушения флуоресценции, связанный с выделением большого количества водорода в системе с ТГБ, в меньшей степени проявляется при ФХГ. Это делает метод АФС наиболее популярным методом детектирования. В сочетании с твердофазным концентрированием достигнуты пределы обнаружения 0,0008 мкг/л [40] и даже 0,00003 мкг/л [103]. Использование многоканального АФС-спектрометра позволяет проводить многоэлементные определения Fe, Ni, As и Cd [144]. В методе АЭС средние пределы обнаружения как правило на порядок выше – 10^{-1} мкг/л. Однако многоэлементные возможности представлены шире: проведено одновременное многоэлементное определение As, Bi, Sb, Se, Sn, Cd, Hg [90], а также Co и Ni [115].

ААС в сочетании с техникой ФХГ является наиболее простым и экономичным методом детектирования, обеспечивающим при этом пределы обнаружения на уровне 10^{-1} мкг/л. При этом атомно-абсорбционная спектрометрия уже длительное время широко используется в сочетании с техникой генерации гидридов (ГГ-ААС), поэтому основные принципы такого подхода хорошо изучены и описаны [26, 149]. Для ртути он получил отдельное название «метод холодного пара», т. к. для этого элемента отсутствует необходимость термической атомизации. Измерение атомного поглощения происходит в ячейке с кварцевыми окнами, расположенной на оптической оси спектрометра. Пламенная атомизация для мышьяка, впрочем, как и других элементов, в методе ГГ-ААС характеризуется низкой чувствительностью,

обусловленной разбавлением летучих производных компонентами пламени, кратким временем пребывания атомов в аналитической зоне, а также шумами и поглощением резонансного излучения самим пламенем [176]. Для увеличения времени нахождения атомов в пламени используют атомизаторы в виде Т-образных кварцевых трубок, которые горизонтальной планкой «Т» располагают на оптический оси спектрометра, а по вертикальной подают летучие производные. Пламя горит внутри таких трубок (атомизаторы «пламя в трубке») или нагревает трубку снаружи. При нагреве снаружи отсутствуют спектральные помехи и снижается уровень шума. Альтернативным способом нагрева трубки является нагрев печью сопротивления.

Концентрирование с использованием кварцевых трубок проводят путем улавливания летучих производных аналита в транспортном колене Т-трубки (вертикальная планка) [6]. Для этого колена заполняют кварцевой крошкой и нагревают снаружи электрически или вводят нагреваемую вольфрамовую проволоку внутрь колена. При одних температурах осуществляется концентрирование, а при более высоких и в восстановительном потоке водорода происходит десорбция и транспортировка аналита в зону атомизации.

Для ртути подобный подход реализован с использованием специальных колонок с металлсодержащими сорбентами, в которых ртуть концентрируют при комнатной температуре в виде амальгам, а затем термически десорбируют. Данный подход эффективен, прост, легко автоматизируем и может применяться для концентрирования в полевых условиях [174].

В рассмотренных выше вариантах ААС используют специально изготовленные приспособления: кварцевые атомизаторы, колонки для концентрирования, устройства нагрева. В то же время в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии в дополнительном оборудовании нет необходимости. Концентрирование и атомизацию проводят в стандартном атомизаторе – графитовой печи. Возможна прямая атомизация летучих производных аналита, которые подают в разогретую выше 2300 °С ГП. Однако

такой подход уступает по чувствительности атомизации в кварцевых трубках вследствие малых размеров ГП [149]. Вариант с концентрированием летучих производных на внутренней поверхности ГП с последующей атомизацией представляется более перспективным и получил наибольшее распространение благодаря его простоте и высокой чувствительности [93]. Схема включает получение летучих производных аналита, их транспортировку в ГП и концентрирование на внутренней поверхности ГП для последующей атомизации аналита и измерения сигнала атомной абсорбции.

Прием введения летучих производных аналита в ГП для их концентрирования и атомизации впервые предложен в 1980 году [33] при определении мышьяка в биологических пробах. Ввод арсина в нагретую до 370 °С ГП осуществляли через торцевое отверстие. Lee использовал атомизатор с отверстием в боковой стенке трубки, что сделало более удобным ввод ЛПЭ [74]. В другом варианте ЛПЭ вводят в ГП вместе с внутренним потоком защитного газа [121].

В настоящее время летучие пары подают в ГП по кварцевому капилляру, который вводят через дозировочное отверстие. Заданное время капилляр находится в ГП, после чего его извлекают и печь импульсно нагревают до температуры атомизации аналита. Данная процедура может быть автоматизирована [56].

Параметры, влияющие на эффективность улавливания летучих производных аналита включают: геометрию, морфологию и химический состав поверхности ГП, а также температуру ГП и скорость потока инертного газа [149]. Например, известно, что сорбция протекает эффективнее в ГП, выполненных из графита с более развитой поверхностью. С этой точки зрения, предпочтительнее и пользоваться трубками из высокоплотного графита без пиропокрывтия. Также повысить эффективность можно за счет искусственного старения поверхности ГП, проведя несколько десятков прожигов [5]. Введение платформы Львова как правило не влияет на сорбцию, однако ее эффект может

проявляться на этапе атомизации. Скорость потока поступающего инертного газа должна быть достаточной, чтобы обеспечить эффективную транспортировку ЛПЭ. В тоже время не следует использовать слишком большие потоки, т. к. при этом снижается время контакта ЛПА с поверхностью ГП.

Нагрев ГП позволяет реализовать механизм накопления с термической деструкцией ЛПЭ. При этом наиболее существенным фактором, влияющим на эффективность накопления, является химическое модифицирование ГП. Бровка впервые показал, что модифицирование внутренней поверхности ГП увеличивает эффективность улавливания арсина [171, 172]. В качестве сорбента-модификатора он использовал сурьму. Sturgeon с соавторами для концентрирования арсина и других гидридов применили металлы платиновой группы [122]. Установлено, что для концентрирования арсина в необработанной печи необходим ее нагрев до 550 °С, в то время как в присутствии предвосстановленного палладия температура ГП может быть снижена до 200 °С. Сделано предположение, что в первом случае имеет место механизм термической деструкции, а во втором протекает каталитическое разложение арсина. Авторы связывают каталитическую активность палладия с его способностью к реакции отщепления атома водорода и поглощению больших объемов молекулярного водорода. Каталитические свойства проявляют и другие платиновые металлы, а также тугоплавкие карбиды. В обзорной публикации [139] отмечено, что данные модификаторы позволяют каталитически сорбировать также органические соединения гидридообразующих элементов, в частности мышьяка [72]. По-видимому, эффект обусловлен способностью платиновых металлов разрывать связи Me-C (где Me – металл или металлоид).

В практике для целей концентрирования арсина нашли применение сорбенты-модификаторы Pd [3, 15, 19, 32, 61, 62, 78, 79, 89, 122, 136, 143], Ir [10, 14, 17, 18, 56, 95–98, 100, 107, 138, 145], другие платиновые металлы [31,

122], смеси Pd-Ir [30, 116], тугоплавкие карбиды ZrC [10, 56, 96, 100], WC [56, 96], а также смеси платиновых металлов с карбидами Pd-ZrC [43, 150], Pt-WC [65]. Имеющиеся литературные данные по температурным режимам концентрирования и атомизации приведены в таблице Б.1 приложения Б. Платиновые металлы, за исключением Ir, необходимо вносить и термически обрабатывать перед каждым измерительным циклом. Ir, а также тугоплавкие карбиды ZrC, WC, NbC, TaC [139] являются перманентными модификаторами. К их преимуществам относят:

- действие в течение десятков и даже сотен измерительных циклов;
- отсутствие повышенных требований к чистоте реагентов, используемых при обработке печей;
- большая производительность измерительной схемы;
- удешевление анализа.

Термическая стабилизация Pd возможна при использовании его в смеси с Ir или тугоплавкими карбидами [30, 43, 116, 150]. Ir в свою очередь термически стабилизируют, применяя его смеси с карбидами WC и ZrC [132, 134], что позволяет повысить температуру атомизации с 2000 °C до 2100–2200 °C без потерь иридия. Электронно-микроскопические исследования таких систем показывают равномерное распределение, повышенную дисперсность и лучшую стабильность благородных металлов в смеси с карбидами [133]. В работах нашей лаборатории показано, что введение активированного угля дополнительно стабилизирует иридий и позволяет повысить температуру стадии атомизации вплоть до 2250 °C [125].

При концентрировании ртути карбиды используют редко, т. к. платиновые металлы более эффективны [9]. Pd вносят перед каждым циклом концентрирования [28, 46, 87], или используют в перманентном режиме [68, 99], т. к. температура атомизации ртути обычно не превышает 1300 °C для этого модификатора. Используют другие платиновые металлы: Pt [7, 46], Rh [39, 46], Ir [9, 39] однако они уступают по эффективности Pd, а также наиболее

широко используемому Au [35, 39, 57, 75, 108]. Концентрирование проводят при комнатной температуре [9, 68, 108], или используют небольшой нагрев ГП до 50–110 °С для удаления паров воды [35, 39, 87, 99]. Имеются работы, в которых проводили ФХГ и использовали для концентрирования паров ртути Pd [68, 87] или наностержни золота [57]. Состав газовой фазы отличается при использовании техники генерации паров ртути с ТГБ и при ФХГ. В первом случае газовая фаза обогащена водородом, а во втором случае в ней присутствуют пары органических кислот и некоторые другие органические вещества [124]. Однако на сегодняшний день не проведено сравнительной оценки эффективности модификаторов для концентрирования паров ртути после их ФХГ.

Методики внесения сорбентов-модификаторов в ГП включают плазменное напыление, а также обработку растворами элементов при пониженном давлении и при атмосферном давлении [141]. Наиболее простой и распространенный вариант последней методики – введение растворов элементов в ГП через дозировочное отверстие с последующей термической обработкой. Примеры температурных программ для обработки приведены в таблице В.1 приложения В.

Механизм сорбции летучих производных элементов.

Для исследования механизма процесса сорбции в работе [88] методом ИСП-МС с электротермическим испарением устанавливали зависимости АС мышьяка от температуры ГП. Арсин подавали в ГП и концентрировали с использованием Pd и Ir. Одновременно при этом измеряли АС мышьяка, который в данном случае соответствовал количеству элемента, которое не было сорбировано. Это позволило в режиме *он-лайн* наблюдать эффект насыщения сорбента-модификатора (рис. 9).

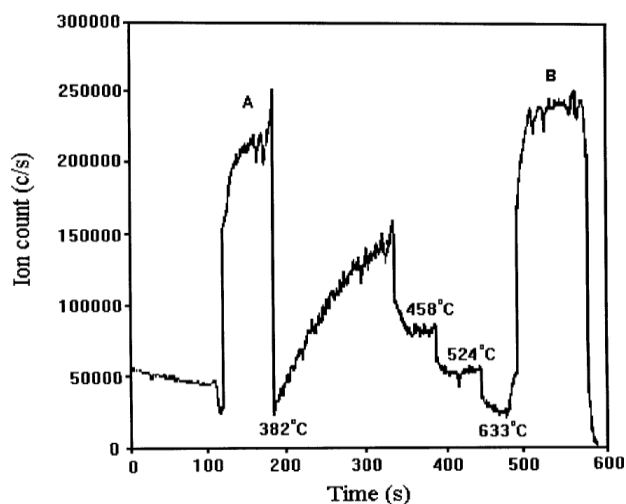


Рисунок 9 – Зависимость АС мышьяка от времени в эксперименте [88]

Среди установленных фактов можно выделить, что (а) количество адсорбированного арсина в единицу времени растет с увеличением температуры, (б) эффект насыщения при более высоких температурах наступает дольше, (в) обратное снижение температуры не приводит к десорбции арсина, (г) форма зависимости АС мышьяка от времени при десорбции не зависит от температуры сорбции. На основании полученных данных предположено существование трех основных стадий в процессе улавливания арсина:

– физическая адсорбция (уравнение 13):



– образование химически сорбированных веществ посредством отделения атомов водорода H (уравнения 14–16):



– миграция (уравнение 17):



Аналогичный эксперимент проведен с концентрированием ртути с использованием золота и смеси палладий-иридий. В данных системах с увеличением температуры скорость сорбции падает, а также имеет место эффект десорбции элемента, накопленного при более низкой температуре (рис. 10).

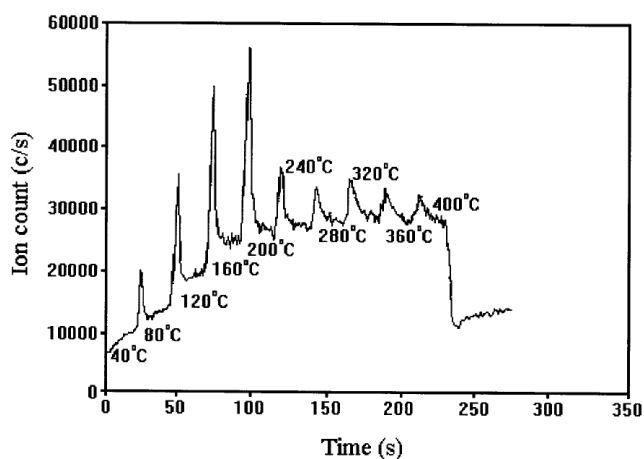


Рисунок 10 – Зависимость АС ртути от времени в эксперименте [88]

Эти данные согласуются с представлением о том, что имеет место только физическая сорбция паров ртути на поверхности золота.

1.3 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования

Проведенный анализ опубликованных данных показывает перспективность разработки техники генерации летучих производных для последующих определений элементов методами атомной спектрометрии. Благодаря хорошим аналитическим характеристикам широкое распространение при определении ртути и мышьяка получил подход генерации ЛПЭ с ТГБ. В то же время, он не лишен недостатков, связанных с влияниями переходных металлов и сравнительно высоким уровнем фона. Активно развивается техника ФХГ, для которой указанные недостатки отсутствуют, однако для нее на сегодняшний день получен сравнительно невысокий выход летучих производных элементов. Разрабатываются подходы увеличения выхода ФХГ, в

том числе за счет повышения эффективности обработки пробы ультрафиолетовым излучением, однако необходимо отметить, что существующие высокоэффективные генераторы ЛПЭ сложны в изготовлении, т. к. требуют применения пайки кварцевого стекла и вакуумного оборудования. Совмещение подхода генерации ЛПЭ и метода ЭТААС позволяет достигать низких пределов обнаружения на уровне нг/л за счет концентрирования ЛПЭ в ГП. Для этого необходимо использовать специальные сорбенты-модификаторы, которые обеспечивают высокую эффективность концентрирования ЛПЭ и формирование корректного и воспроизводимого АС в ходе атомно-абсорбционных измерений. Разработка таких сорбентов-модификаторов проводится в направлении улучшения их сорбционных свойств и термической стабильности. Широкое распространение получили металлы платиновой группы (Pd, Ir), а также тугоплавкие карбиды (ZrC, WC). Предложены сорбенты-модификаторы, содержащие иридий и тугоплавкие карбиды, сформированные в присутствии активированного угля, которые хорошо зарекомендовали себя при АА анализе с прямой дозировкой. При этом, на сегодняшний день отсутствуют данные об использовании этих сорбентов-модификаторов для концентрирования летучих производных и дальнейшего ЭТААС-определения элементов. Кроме того, не исследованы закономерности концентрирования триметиларсина в ГП для целей ЭТААС-определения мышьяка. Также нет данных о сравнении эффективности модификаторов, используемых для концентрирования паров ртути, полученных с использованием техники ФХГ.

Целью данной работы стала разработка совмещенной схемы электротермического атомно-абсорбционного определения мышьяка и ртути в природных объектах с использованием новых сорбентов-модификаторов и техник химической и усовершенствованной фотохимической генерации летучих производных элементов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработать экспериментальную схему фотохимической генерации/отгонки летучих производных определяемых элементов с непосредственным контактом анализируемого раствора и УФ-излучателя;
- оптимизировать условия генерации/отгонки паров триметиларсина и ртути;
- исследовать свойства новых сорбентов-модификаторов для целей концентрирования летучих производных элементов;
- изучить закономерности концентрирования паров арсина, триметиларсина и элементной ртути в ГП с использованием сорбентов-модификаторов для ЭТААС-определения ртути и мышьяка;
- разработать и апробировать аналитические схемы ЭТААС-определения мышьяка и ртути в природных объектах (воде и донных отложениях) с химической и фотохимической генерацией летучих производных элементов.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы, реактивы и использованное оборудование

В работе использовано измерительное оборудование:

- атомно-абсорбционный спектрометр AA-6800 с коррекцией неселективного поглощения (дейтериевая лампа) и блоком электротермической атомизации GFA-EX7 («Shimadzu», Япония);
- атомно-абсорбционный спектрометр SpectrAA-800 с автодозатором и блоком электротермической атомизации GTA-100 («Varian», Австралия);
- атомно-эмиссионный спектрометр iCAP 6500 («Thermo Scientific», США);
- проточная система генерации гидридов HVG-1 («Shimadzu», Япония);
- графитовые трубки с пиролитическим покрытием («Schunk», Германия);
- источник резонансного излучения мышьяка, лампа с полым катодом («Hamamatsu photonics», Япония);
- источник резонансного излучения ртути, лампа с полым катодом («Hamamatsu photonics», Япония).

При изготовлении фотохимического генератора использованы:

- ртутная газоразрядная лампа низкого давления мощностью 15 Вт и диаметром колбы 25,6 мм, («Philips Co.», Нидерланды) с пускорегулирующим аппаратом;
- перистальтические насосы TPS-50 («Tholen Pumpen GmbH», Германия);
- перистальтический насос ЛАБ-НП-1 («ЗАО Лабораторное оборудование и приборы», Россия);
- ротаметр VA-1043 («Dwyer Instruments Inc.», США);
- полипропиленовый газожидкостный сепаратор собственного изготовления;
- лента алюминиевая;
- транспортные фторопластовые трубки различных диаметров;
- пруток фторопластовый Ф4;
- силиконовая резина.

Для физико-химических исследований сорбентов-модификаторов использованы:

- растровый электронный микроскоп с системой энергодисперсионного микроанализа JSM-7500 F, («JEOL», Япония);
- просвечивающий электронный микроскоп JEM-2010 («JEOL», Япония) с рентгеновским микроанализатором EDAX («EDAX Co.», США) и приставкой электронной дифракции;

В работе использовано общелабораторное оборудование:

- весы аналитические лабораторные ГОСТ 24104-80, класс точности 1, 2 WA-34 (Польша);
- весы лабораторные электронные ВЛЭ-250 ГОСТ 24104-88 (Россия);
- планетарная моно-мельница Pulverisette 6 («Fritsch», Германия);
- сито лабораторное с размером ячейки менее 0,12 мм, («Вибротехник», Россия);
- электроплитка лабораторная с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83;
- дозаторы механические Biohit объемом 10 мкл, 10–100 мкл, 100–1000 мкл, 1–5 мл, допустимая систематическая погрешность не более 1,5 %, среднеквадратичное отклонение – 2 %, («Sartorius», Финляндия).

В работе использована лабораторная посуда:

- пипетки градуированные 1-1-1-0,5, 1-1-1-1, 1-1-1-2, 1-1-1-5, 1-1-1-10, 1-1-1-25, ГОСТ 29227-91;
- колбы мерные К 1-25-1, К 1-50-1, К 1-100-1, К 1-500-1, К 1-1000-1 по ГОСТ 1770-74;
- цилиндры мерные 1-10-2, 1-25-2, 1-50-2, 1-100-2;
- воронки В-36-50 по ГОСТ 25366-82;
- холодильник Димрота, длиной 40 см;
- стаканчики полипропиленовые для автодозатора атомно-абсорбционного спектрометра («Sarsted», Германия).

В работе использованы материалы, реактивы и стандартные образцы:

- вода бидистиллированная, ТУ-6-09-25-2-77;
- муравьиная кислота 88-91 % квалификации ACS («Sigma-Aldrich», США);
- уксусная кислота ледяная квалификации ACS («J.T.Baker», США);
- кислота соляная, осч по ГОСТ 14261-77 (ООО «Компонент-реактив», Россия);
- азотная кислота, осч по ГОСТ 11125-84 (ЗАО «Вектон», Россия);
- натрия гидроксид 141687,1211 («Panreac», Испания);
- натрия тетрагидроборат, 99,99 % («Sigma-Aldrich», США);
- карбамид, хч, по ГОСТ 6691 (ЗАО «Вектон», Россия);
- лимонная кислота безводная, хч по ГОСТ 3652 (ЗАО «Вектон», Россия);
- цирконий хлорокись, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, хч, («Донецкий завод химреактивов», Украина);
- натрий вольфрамвокислый 2-вод., чда, ГОСТ 18289-78, (ЗАО «Реактив», Россия);
- гексахлориридиевая кислота H_2IrCl_6 , ч, ТУ 2625-022-00205067 (ОАО «Аурат», Россия);
- активированный уголь (АУ) марки PJ1240W-60 (Филиппины);
- гексахлороплатинат (IV) водорода (ОАО «Аурат», Россия);
- хлорид палладия (II), (ОАО «Аурат», Россия);
- хлорид золота (III), (ОАО «Аурат», Россия);
- стандартный образец состава раствора ионов As (III) 7143-95, (ООО «Центр стандартных образцов и высокочистых веществ», Россия);
- стандартный образец состава раствора ионов As (V), (Мерск, Германия);
- стандартный образец состава раствора ионов Hg (II) 7343-96 (ЭАА «Экоаналитика», Россия);
- аргон повышенной чистоты 99,998 %, ТУ 2114-007-05761821-2002, (ЗАО «Кубаньтехгаз», Россия);
- фильтровальная бумага «синяя лента» по ТУ 2642-001-68085491-2011;

– сертифицированный стандартный образец загрязненных речных донных отложений ERM-CC020 («ВАМ», Германия).

2.2 Режимы работы спектрометра и модифицирование графитовой печи

Параметры работы спектрометра приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы работы атомно-абсорбционного спектрометра

Параметр/Элемент	As	Hg
Длина волны, нм	193,7	253,65
Ширина щели, нм	1,0	1,0
Ток лампы, мА	12	4

Аналитическим сигналом служила как амплитуда, так и интегральная абсорбция.

В режиме концентрирования и атомизации аналитов использовали температурную программу электротермического атомизатора, приведенную в таблице 2.

Таблица 2 – Температурная программа электротермического атомизатора в режиме измерения АС элементов

Стадия	Температура, °С	Длительность стадии, с	Защитный газ, л/мин
Накопление	20–800	5–180	0,01
Пиролиз	20–700	10	0,01
Атомизация	400–2600*	3	0
Очистка	2600	2	1,5

*Приведен расширенный диапазон температур, в котором проводили атомизацию элементов, вследствие сильного различия в летучести ртути и мышьяка

Оптимизация на данном этапе включала определение температур сорбции и атомизации, при которых АС ртути или мышьяка максимальны. Параметры оптимизировали последовательно. Исходные условия – температура сорбции 700 °С, температура атомизации 2000 °С, время накопления 30 с. Выбор температуры концентрирования проводили путем построения зависимостей АС элементов от этого параметра в диапазоне 20–800 °С. Аналогично, выбор температуры атомизации проводили путем построения зависимостей АС элементов от этого параметра в диапазоне 400–2600 °С. Допустимое время накопления оценивали исходя из диапазона линейности зависимостей АС от времени накопления.

Для концентрирования летучих производных элементов в ГП спектрометров вносили сорбенты-модификаторы. Их формирование осуществляли пятикратной дозировкой в графитовую печь 100 мкл растворов циркония, вольфрама, иридия (при концентрировании мышьяка) или палладия, платины, иридия и золота (при концентрировании ртути). Конечные массы металлов в первом случае составляли 250–500 мкг. Во втором случае – с учетом низких температур атомизации ртути, использовали массы металлов 50 мкг. Активированный уголь измельчали на мельнице, просеивали через сито с размером ячеек менее 0,12 мм и вводили в ГП в виде суспензий, добавляя его к растворам металлов. Для гомогенизации суспензии использовали механическое перемешивание. Конечная масса АУ в ГП 1–2,5 мг. Затем ГП нагревали по температурной программе, приведенной в таблице 3.

Таблица 3 – Температурная программа электротермического атомизатора в режиме синтеза модификаторов

№	Температура, °С	Длительность стадии, с	Скорость подъема температуры, °С/с	Защитный газ, мл/мин
1	125	70	4	1
2	600	10	12	0,5
3	1000	10	80	0,5
4	1500*	10	100	0,5
5	2200*	5	70	0,5

* При обработке ГП золотом температуру этих стадий не поднимали выше 1000 °С, а при обработке палладием и платиной – выше 1500 °С во избежание испарения металлов

2.3 Физико-химические исследования сорбентов-модификаторов

Структуру и химический состав сорбентов-модификаторов исследовали методами электронной микроскопии. Графитовую печь раскалывали пополам и исследовали ее внутреннюю поверхность методом растровой электронной микроскопии с применением приставки энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Сорбенты-модификаторы на основе АУ также исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с приставками энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и электронной дифракции. Для этого порошок приготовленного сорбента-модификатора переносили из ГП на сетку микроскопа.

2.4 Термодинамическое моделирование формирования сорбентов-модификаторов

Термодинамическое моделирование процессов формирования в ГП сорбентов-модификаторов в присутствии активированного угля проведено профессором А. А. Пупышевым. Сущность использованного подхода

заключается в нахождении равновесного состава сложной многокомпонентной гетерогенной системы в экстремуме термодинамического потенциала с учетом образования потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ [170]. Расчеты в диапазоне температур от 25 до 2025 °С выполнены с шагом 100 °С с помощью компьютерной программы HSC-6.0 [20], имеющей собственный банк термодинамических свойств индивидуальных веществ. Исходный химический состав рассматриваемых систем приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Исходный состав термодинамической системы синтеза модификатора Ir-ZrC-AU

Система	ZrOCl ₂ , мкмоль	H ₂ IrCl ₆ , мкмоль	Активированный уголь, мкмоль		Ar, мкмоль
			О	С	
Система 1	0,27	0,13	58,6	130	200
Система 2	1,4	0,65	58,6	130	200
Система 3	2,7	1,3	58,6	130	200

В расчетах предполагалось условие равномерного перемешивания компонентов модификаторов при их синтезе. Приняли, что активированный уголь содержит 60 % кислорода; иридий задан в виде IrCl₃, цирконий – ZrOCl₂, активированный уголь – как углерод аморфный. Присутствие кислорода учитывали в расчетах до максимальных температур нагрева. Молярное соотношение «аргон/конденсированные компоненты систем» принято равным 1/1, как рекомендуется для расчетов по термохимической обработке больших количеств оксидов [176].

2.5 Схема измерительного комплекса

Для получения летучих производных ртути и мышьяка использовали два подхода: химическая генерация паров ртути и арсина с ТГБ и фотохимическая

генерация паров триметиларсина. В обоих случаях использовали установки непрерывного действия, а подачу пробы осуществляли в проточном режиме.

В схеме с ТГБ (рис. 11) параметры работы установки и концентрации реагентов выбирали на основе рекомендаций производителя приставки ртутно-гидридной генерации.

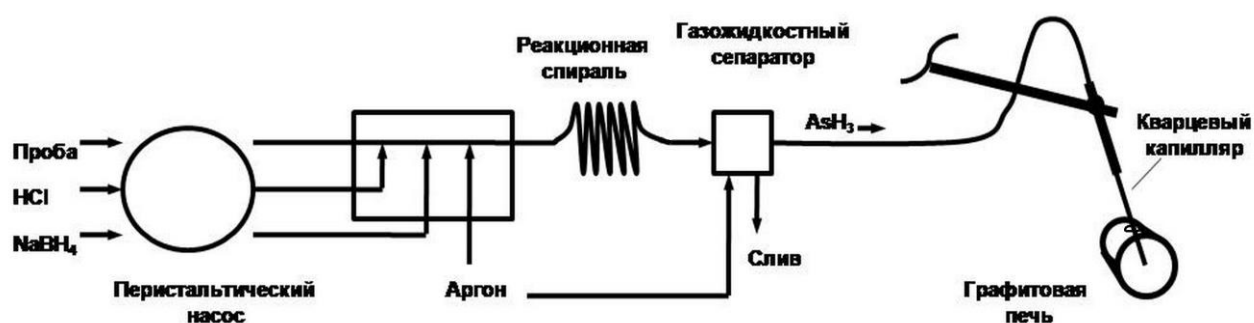


Рисунок 11 – Схема ЭТААС-определения мышьяка с генерацией паров арсина

Для реакции использовали растворы 6 М соляной кислоты и 0,4 % тетрагидробората натрия, стабилизированного 0,5 % гидроксидом натрия. Их при помощи перистальтического насоса смешивали с пробой и прокачивали через реакционную спираль, в которой арсин выходил в газовую фазу, образованную аргоном. Далее газовую фазу отделяли и направляли в графитовую печь АА-спектрометра, на внутреннюю поверхность которой был предварительно нанесен сорбент-модификатор. В течение заданного времени и при определенной температуре проводили концентрирование элемента сорбентом-модификатором. Затем из графитовой печи извлекали кварцевый дозировочный капилляр и при импульсном нагреве печи проводили атомизацию и измерение АС аналита.

В схеме фотохимической генерации анализируемый раствор с добавкой НМОС прокачивали через фотохимический реактор (рис. 12).

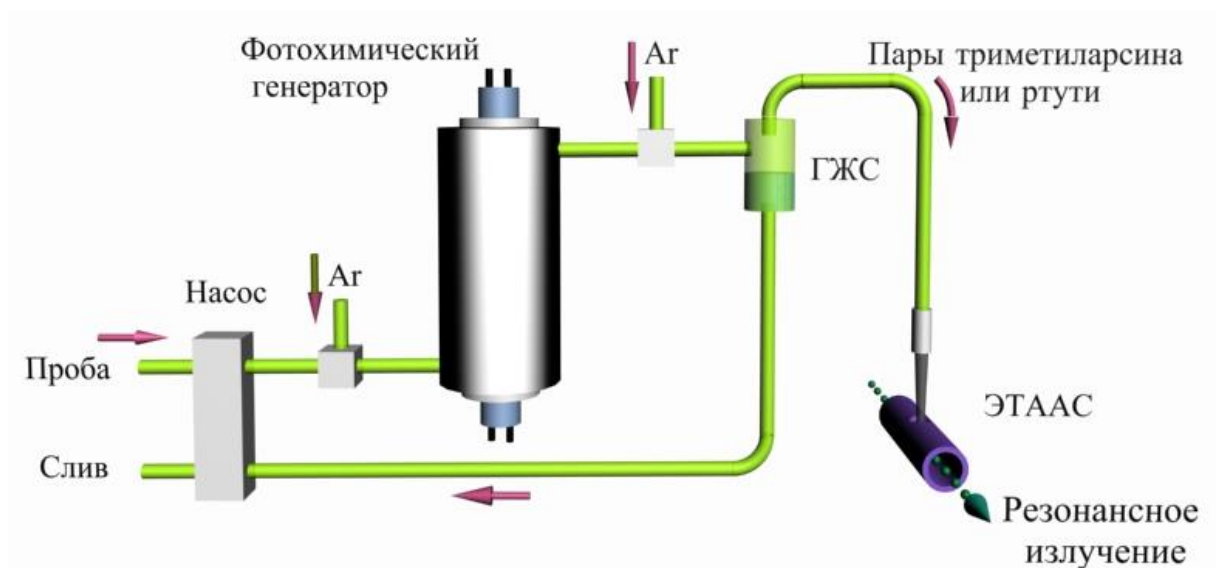


Рисунок 12 – Схема ЭТААС-определения ртути и мышьяка с фотохимической генерацией летучих производных элементов

На выходе из него газовую фазу, содержащую пары ртути или триметиларсина, направляли в модифицированную графитовую печь для концентрирования, и, затем, атомизации и измерения АС аналита.

При реализации схемы фотохимической генерации особое внимание уделено разработке конструкции фотохимического генератора. Предложен фотохимический реактор, в котором источник УФ-излучения – трубчатая лампа помещается внутрь полого цилиндрического сосуда из фторопласта, в котором она фиксируется при помощи герметичных уплотнителей (рис. 13).

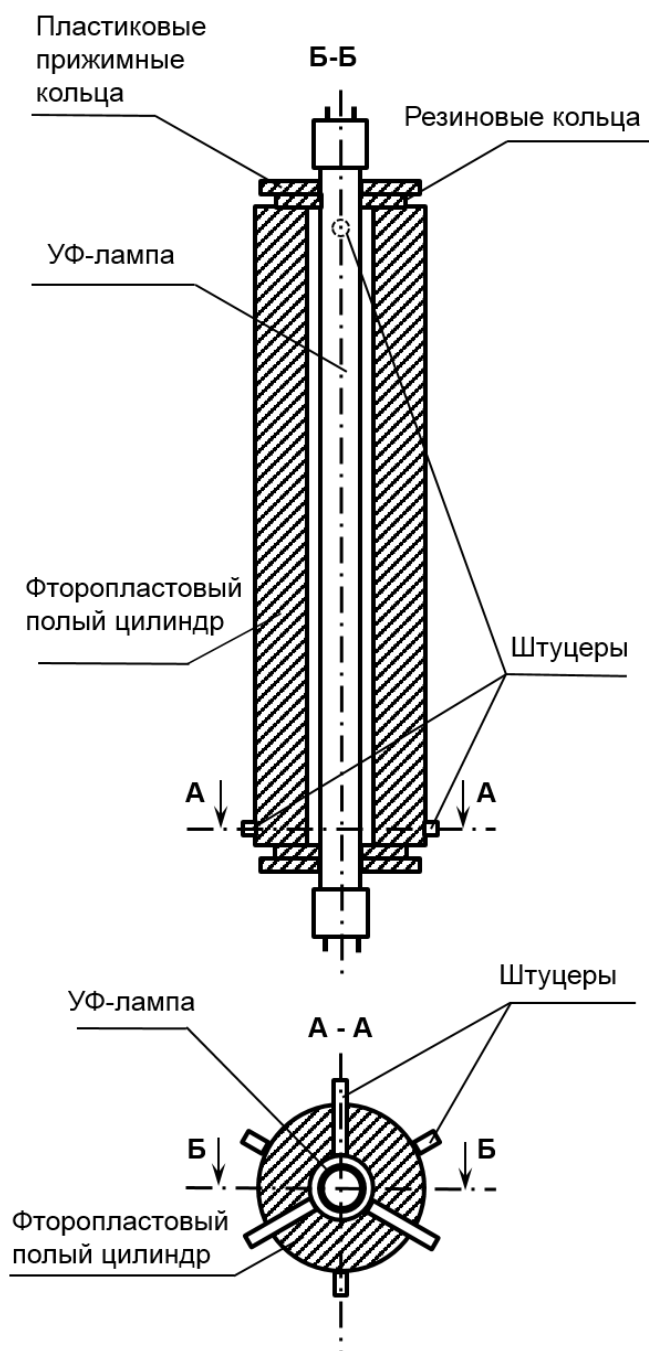


Рисунок 13 – Схема фотохимического реактора

Для защиты оператора от проникающего УФ-излучения цилиндр сверху оборачивали алюминиевой лентой. Анализируемый раствор вместе с инертным газом подаются через отверстия в цилиндре в небольшой зазор между УФ-лампой и цилиндрическим сосудом. Сосуд снабжен тремя штуцерами ввода и тремя штуцерами вывода пробы. Штуцеры ввода и штуцеры вывода

расположены на противоположных концах реакционного сосуда. Относительно друг друга штуцеры ввода расположены под углом 120° . Штуцеры вывода относительно друг друга также расположены под углом 120° . При этом штуцеры ввода относительно штуцеров вывода смещены под углом 60° . Количество и расположение штуцеров выбрано таким образом для того, чтобы обеспечить более равномерное распределение инертного газа в реакторе.

В такой конструкции, как и в описанном в литературном обзоре варианте реактора «капилляр внутри лампы», минимизируются потери УФ-излучения, т. к. кварцевая колба лампы напрямую контактирует с анализируемым раствором, а небольшая ширина зазора обеспечивает хорошее проникновение УФ-излучения вглубь раствора.

При оптимизации условий фотохимической генерации определяли зависимости АС ртути или мышьяка от концентраций НМОС, скорости потока пробы, скорости потока инертного газа. Для этого в систему подавали растворы с известными концентрациями ртути или мышьяка с добавками муравьиной или уксусной кислоты соответственно. Параметры оптимизировали последовательно, с целью достижения максимального АС. Содержание НМОС варьировали в диапазоне от 0,1 до 60 % об. Время воздействия УФ-излучения варьировали изменяя скорость потока пробы в диапазоне от 0,8 до 9,0 мл/мин, для чего устанавливали необходимую скорость вращения перистальтического насоса. Скорость потока инертного газа варьировали при помощи ротаметров в диапазоне 0–300 мл/мин.

2.6 Методика проведения атомно-эмиссионных измерений

Для сравнения эффективности разработанного фотохимического генератора с существующими аналогами [166] проводили атомно-эмиссионные измерения. Параметры работы атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Режимы работы атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой при измерении аналитического сигнала ртути

Режимы	Прямое распыление анализируемого раствора	Введение в плазму паров ртути после фотохимической генерации
Потоки аргона, л/мин:		
плазмообразующий		14
вспомогательный		0,5
распылительный		0,8
Спектральная линия, нм		253,6
Мощность генератора, Вт		1150
Поток пробы, мл/мин	1,7	15

Спектральная аналитическая линия, потоки аргона и мощность плазмы установлены в соответствии с рекомендациями производителя спектрометра. Указанные значения потоков пробы при ее непосредственном распылении в плазму и после ФХГ с применением предлагаемого устройства оптимизированы заранее и обеспечивают регистрацию максимальных аналитических сигналов ртути.

Для оценки эффективности работы разработанного устройства ФХГ проводили сравнение значений полученных аналитических сигналов ртути с аналитическими сигналами, измеренными при прямом распылении анализируемого раствора в плазму (без ФХГ). Расчет параметра увеличения аналитического сигнала при использовании заявляемого устройства ФХГ проводили по формуле 18:

$$k = (I_1 - I_2) / (I_3 - I_4), \quad (18)$$

где:

k – коэффициент увеличения чувствительности;

I_1 – средний аналитический сигнал ртути с ФХГ анализируемого раствора (имп·с⁻¹);

I_2 – средний аналитический сигнал ртути с ФХГ холостого раствора (имп·с⁻¹);

I_3 – средний аналитический сигнал анализируемого раствора при его прямом распылении в плазму (имп·с⁻¹);

I_4 – средний аналитический сигнал холостого раствора при его прямом распылении в плазму (имп·с⁻¹).

2.7 Подготовка проб при ЭТААС-анализе природных объектов

Для определения аналитических характеристик предложенных схем устанавливали оптимальные параметры фотохимической генерации и температурные режимы работы электротермического атомизатора, а также использовали сорбенты-модификаторы, показавшие наилучшую эффективность улавливания летучих производных. Ртуть определяли только по схеме ФХГ, а для мышьяка использовали как ФХГ, так и химическую генерацию с ТГБ.

Определение ртути проводили в пробах природной воды, которые отбирали из реки Кубань и Черного моря. Пробы консервировали добавлением концентрированной азотной кислоты до 0,5 % об. и фильтровали. Перед анализом, с целью устранения матричных влияний, пробы речной воды разбавляли в 5, а морской воды – в 10 раз. При анализе донных отложений использована процедура кислотной экстракции согласно [119]. Для этого к навескам пробы 1,5 г добавляли 4,5 мл азотной кислоты и 11,5 мл соляной кислоты, оставляли на 16 часов, а затем кипятили в течение 2 часов с использованием холодильника Димрота. Осадок отфильтровывали, а экстракт переносили в колбы на 50 мл, доводили до метки и анализировали после 1000-кратного разбавления.

Определение мышьяка проводили в пробах артезианской воды. К ним прибавляли азотную кислоту до 0,5 % об. Перед анализом пробы фильтровали

и разбавляли в 5 раз для химической генерации арсина и в 20 раз для фотохимической генерации триметиларсина.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Результаты оптимизации фотохимической генерации

На примере ртути показана зависимость выхода ФХГ от количества штуцеров ввода и вывода анализируемого раствора в реактор (табл. 6).

Таблица 6 – Нормированная абсорбция ртути, измеренная с различным количеством штуцеров у фотохимического реактора

Количество штуцеров ввода / вывода	Нормированная абсорбция
1/1	0,515
2/2	0,791
3/3	1,000

Видно, что увеличение числа штуцеров ввода и вывода анализируемого раствора повышает выход ФХГ. Так как газовый поток устремляется вверх по кратчайшему пути, то при малом числе таких штуцеров перемешивание газовой и жидкой фазы в объеме реактора оказывается недостаточным. Увеличение числа штуцеров и их смещение позволяет избежать образования застойных зон. В нашем реакторе (диаметр колбы УФ-лампы 25,6 мм, внутренний диаметр фторопластового цилиндра ~ 26,5 мм) необходимое перемешивание достигнуто с использованием 3 штуцеров ввода и 3 штуцера вывода.

Концентрация НМОС. На основании литературных данных, в качестве НМОС для ФХГ летучих производных ртути и мышьяка выбраны соответственно муравьиная и уксусная кислоты. Для нашего типа фотохимического реактора их оптимальные концентрации составили в обоих случаях 20 % (об.) (рис. 14).

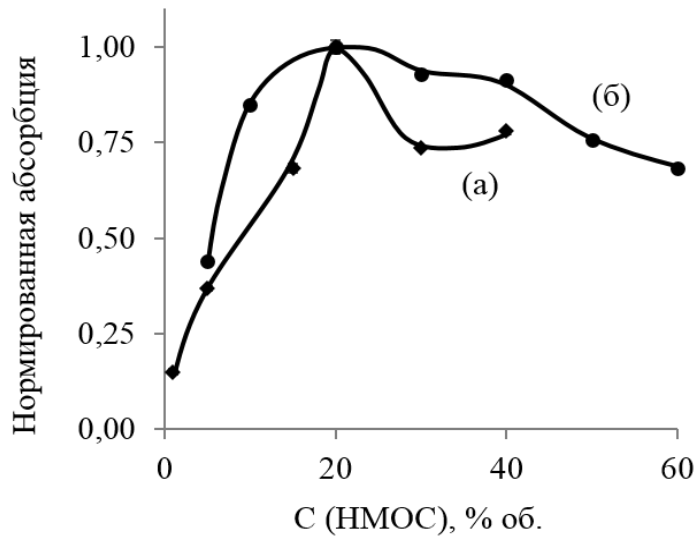


Рисунок 14 – Зависимости аналитического сигнала ртути (а) и мышьяка (б) от концентраций НМОС

Скорости потоков транспортирующего газа. Выделение летучих производных в газовую фазу, а также их транспортировка к детектору облегчаются при увеличении скорости потока инертного газа вплоть до 250 мл/мин (рис. 15, а, в).

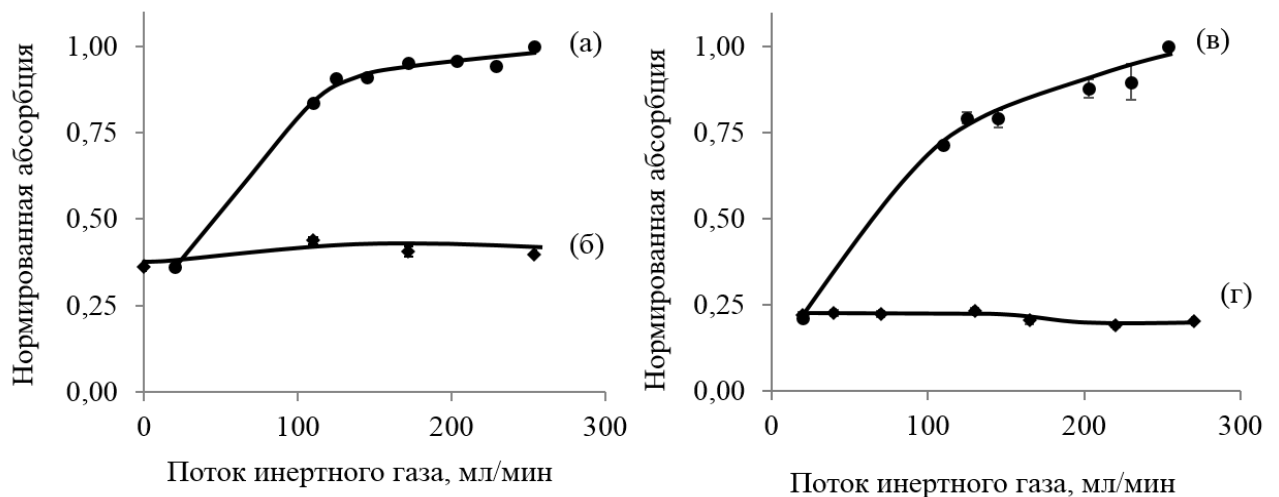


Рисунок 15 – Зависимости АС ртути (а), (б) и мышьяка (в), (г) от скорости потока инертного газа, подаваемого: в фотохимический реактор (а), (в) и в газожидкостный сепаратор (б) и (г)

Дальнейшее увеличение потока приводит к активному образованию аэрозоля, который конденсируясь в дозирующем капилляре, попадает в ГП и искажает результаты измерений. При варьировании скорости потока аргона, подаваемого в газожидкостный сепаратор (при фиксированном потоке аргона в фотохимический реактор 20 мл/мин) установлено, что данный параметр в исследуемом диапазоне величин практически не влияет на эффективность транспортировки (рис. 15, б, г). При этом необходимо отметить, что дополнительное разбавление потока, а также изменение времени контакта летучих производных и сорбентов-модификаторов не ухудшило эффективность сорбции. Это свидетельствует о быстрой кинетике взаимодействия летучих производных элементов с поверхностью использованных сорбентов-модификаторов, которая обеспечивает эффективное улавливание паров даже из разбавленных и быстрых потоков. Для дальнейшей работы использовали поток инертного газа 250 мл/мин, подаваемый только в фотохимический реактор.

Скорость потока анализируемого раствора. Увеличение скорости поступления определяемого элемента позволяет повысить аналитический сигнал (рис. 16).

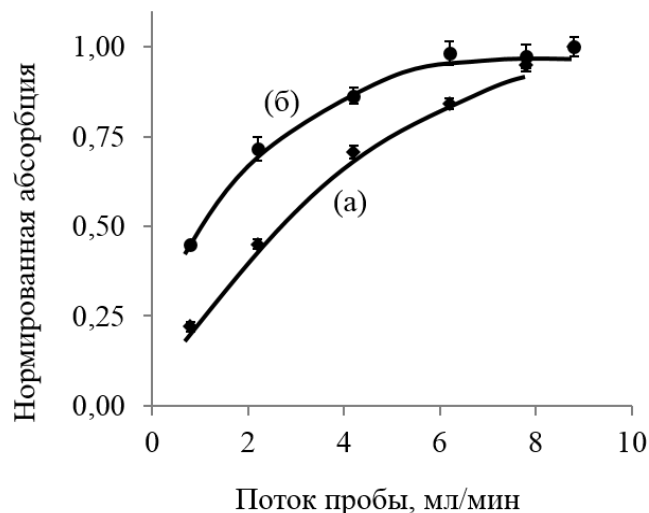


Рисунок 16 – Зависимости АС ртути (а) и мышьяка (б) от скорости потока пробы

Однако нелинейный характер этой корреляции свидетельствует о падении эффективности процесса при повышении скорости потока пробы, по-видимому, из-за недостаточного времени фотохимической реакции. Для используемой нами УФ-лампы и объема реактора принят оптимальным поток пробы 4,0 мл/мин для ртути (рис. 16 а) и 2,0 мл/мин для мышьяка (рис. 16 б), т. к. генерация ЛПЭ в этих условиях происходит с высокой эффективностью. Тем не менее, в дальнейшем для увеличения чувствительности измерений при определении мышьяка поток пробы повышали до 6,2 мл/мин, а при ИСП-АЭС-измерениях АС ртути – до 15 мл/мин.

Сопоставление эффективности. Результаты измерения аналитических сигналов ртути методом ИСП-АЭС с применением ФХГ и с обычным распылением анализируемого раствора в плазму, а также сопоставление их с опубликованными данными аналога приведены в табл. 7.

Таблица 7 – Результаты измерений аналитических сигналов ртути методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (концентрация анализируемого раствора 100 нг/мл)

Вид измерения	Значения аналитических сигналов, $\text{имп} \cdot \text{с}^{-1}$
Распыление в плазму: холостого раствора (I_4)	28
анализируемого раствора (I_3)	51
Введение в плазму паров ртути после ФХГ: холостого раствора (I_2)	410
анализируемого раствора (I_1)	9466
Увеличение аналитического сигнала ртути при использовании разработанного фотохимического генератора:	394
Увеличение аналитического сигнала ртути при использовании аналога [166]	230

Как видно из данных табл. 7, параметр увеличения аналитического сигнала ртути при использовании разработанного фотохимического генератора более чем в 1,5 раза превосходит параметр увеличения чувствительности при использовании аналога. Это позволяет использовать предложенный фотохимический генератор в разрабатываемых схемах ЭТААС-определения элементов для получения их летучих производных с высоким выходом. Для обеспечения оптимальных условий концентрирования и атомизации ЛПЭ требуется применение сорбентов-модификаторов, а также исследование их свойств.

3.2 Результаты термодинамического моделирования процессов на стадии синтеза сорбентов-модификаторов

Результаты расчетов термодинамических превращений в ходе формирования сорбента-модификатора Ir–ZrC из исходных компонентов представлены в виде диаграммы (рис. 17). Согласно расчетам, уже при достаточно низких температурах происходит образование карбида ZrC. Исходное хлорсодержащее соединение иридия распадается с образованием металлического Ir при температурах выше 450 °С (рис. 17, а). Углерод незначительно расходуется на образование $ZrC_{(ТВ)}$ и большей частью связывается в оксид углерода (IV), а затем при температурах выше 400 °С – в оксид углерода (II) (рис. 17, б). Хлор, изначально присутствующий в исходных компонентах сорбента-модификатора, полностью удаляется из системы при используемых режимах термической обработки (рис. 17, в). Таким образом, согласно расчетам, после термической обработки исходных компонентов состав сорбента-модификатора на поверхности ГП должен быть представлен как (металлический иридий)–(карбид циркония)–углерод. Для экспериментального подтверждения этих данных необходимо применение методов электронной микроскопии и локального анализа.

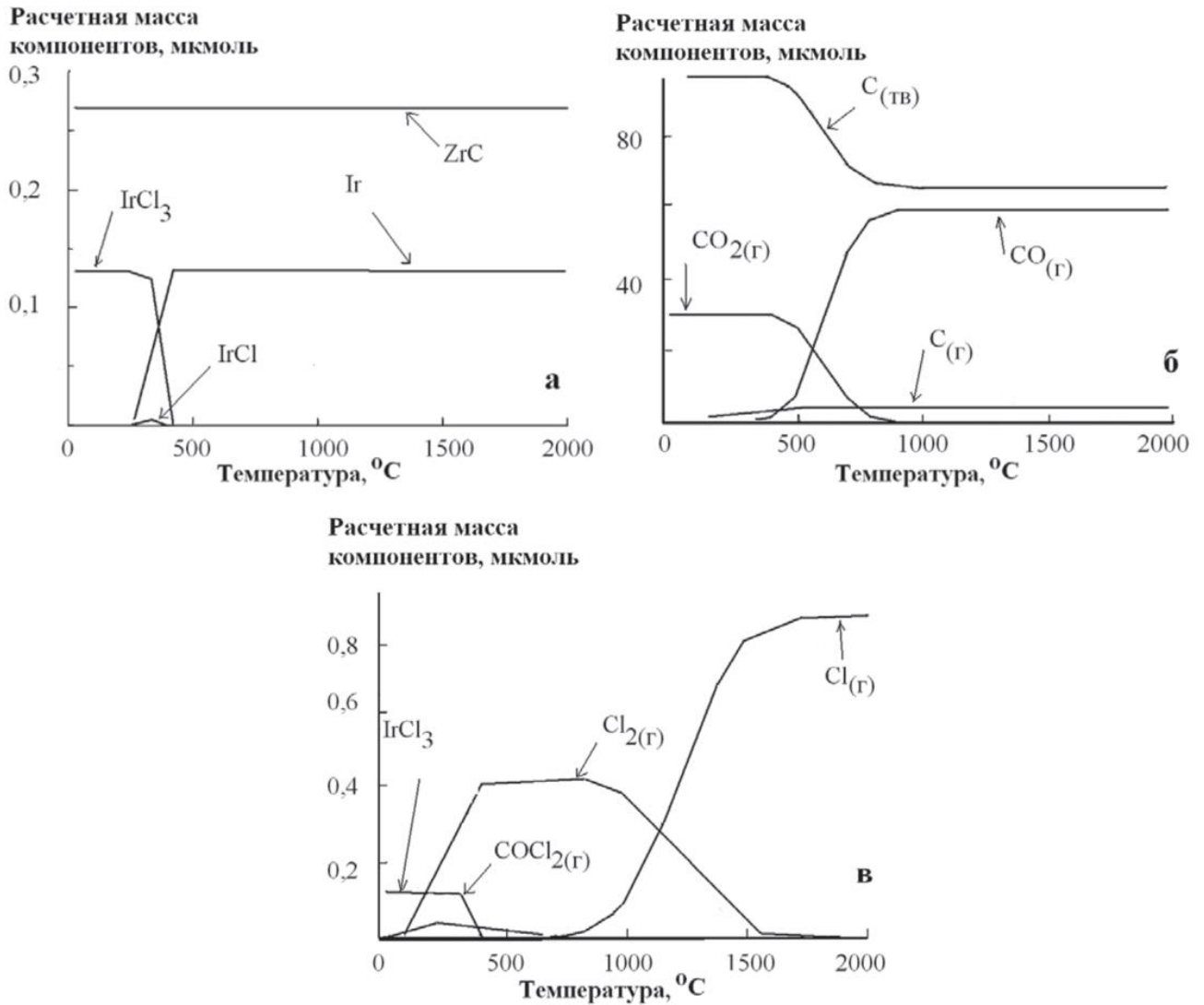


Рисунок 17 – Расчетный равновесный состав сорбента–модификатора в зависимости от температуры процесса для: а – иридий- и цирконийсодержащих, б – углеродсодержащих, в – хлорсодержащих компонентов

3.3 Результаты электронно-микроскопических исследований сорбентов-модификаторов на основе активированного угля

Результаты электронно-микроскопических исследований системы ZrC-Ir-AU позволили установить образование субмикронных частиц (рис. 18 б – участки 1 и 2; в и г) с преобладанием циркония, который судя по значениям межплоскостных расстояний находится в виде карбида ZrC .

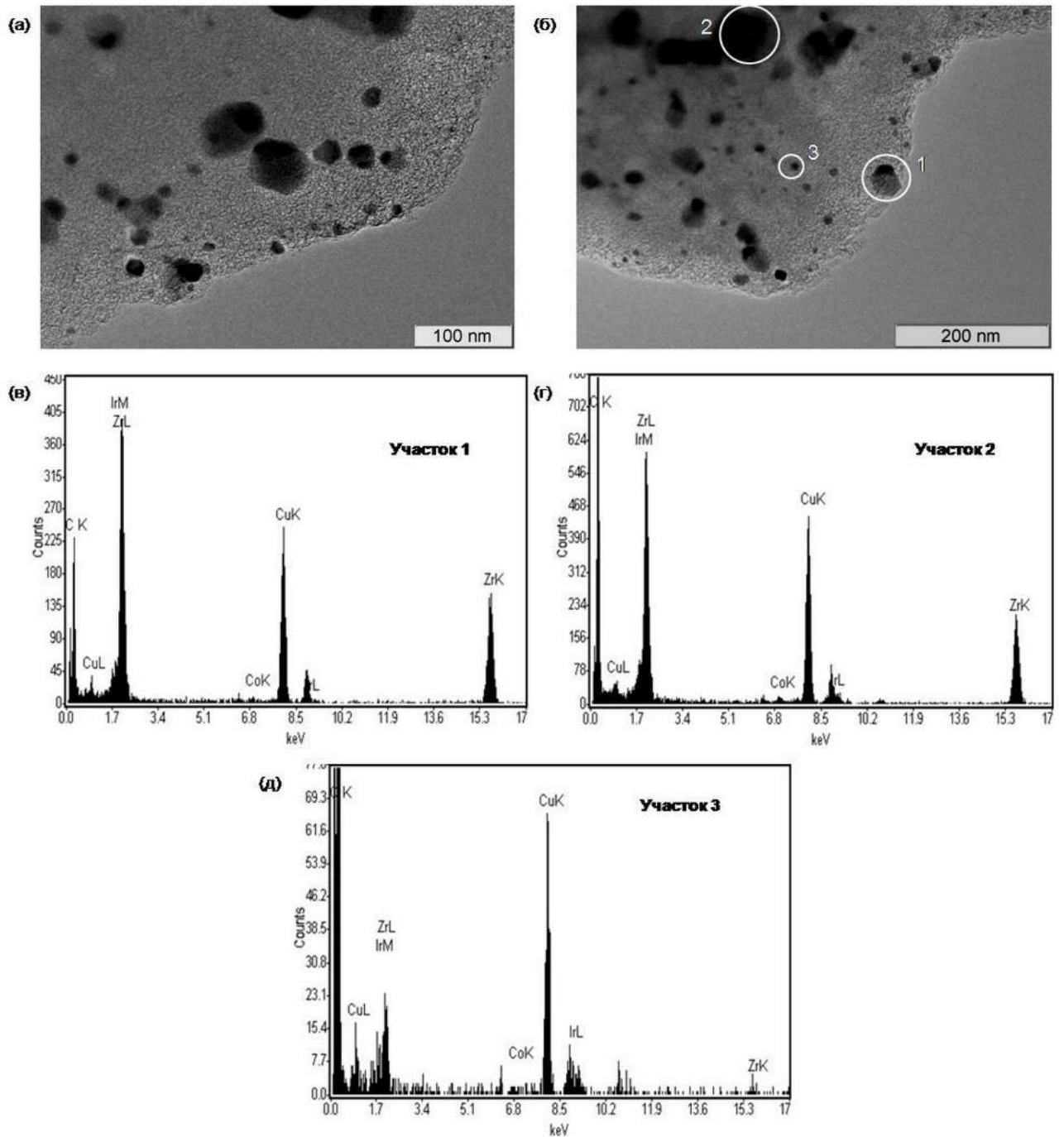


Рисунок 18 – Электронно-микроскопические изображения сорбента-модификатора $ZrC-Ir-AU$ (а и б) и спектры, полученные при помощи энергодисперсионного рентгеновского анализатора (в-д) для соответствующих участков

Мелкие металлсодержащие наночастицы (5–10 нм) (рис. 18 б – участок 3; д) представляют собой сплав Zr_xIr_y переменного состава.

В системе WC-Ir-AU также происходит образование наночастиц сорбента-модификатора. Крупные частицы имеют размер в несколько десятков нанометров (рис. 19 б, участки 1 и 2) и характеризуются преобладающим содержанием вольфрама (рис. 19 в, г).

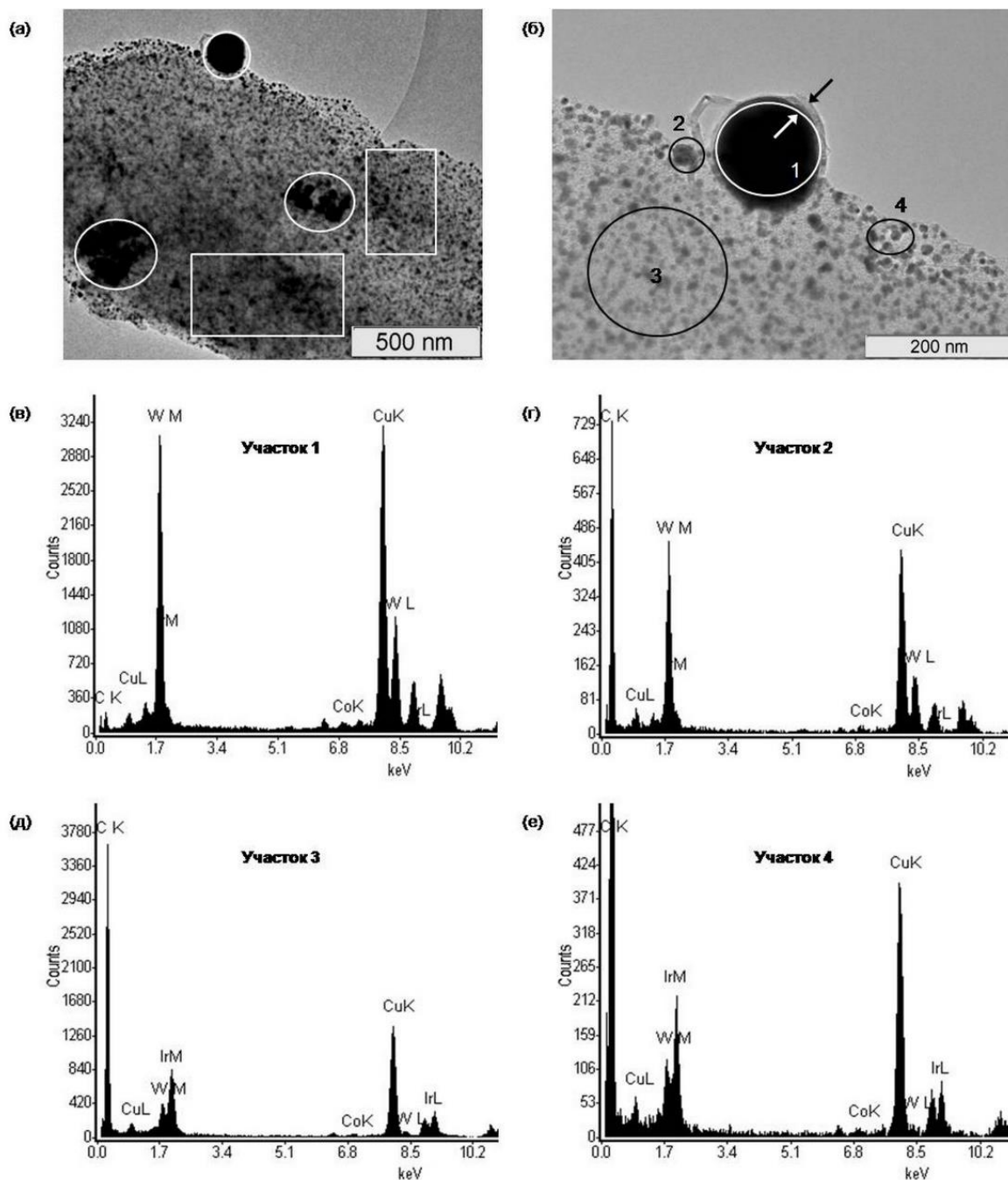


Рисунок 19 – Электронно-микроскопические изображения сорбента-модификатора WC-Ir-AU (а и б) и спектры, полученные при помощи энергодисперсионного рентгеновского анализатора (в-е) для соответствующих участков

Межплоскостные расстояния (0,227 и 0,260 нм) в данном случае соответствуют карбиду вольфрама α -W₂C. Мелкодисперсная фракция состоит из наночастиц W-Ir (рис. 19 б, участки 3 и 4), размеры которых составляют 5–10 нм. Атомное отношение в этих частицах составляет W:Ir \approx 1:2 (рис. 19, б, д и е), а значения межплоскостных расстояний соответствуют вольфрам-иридиевому сплаву.

Таким образом, в обоих случаях компоненты модификатора присутствуют в виде двух типов частиц: образуются относительно крупные частицы карбидов и более мелкие частицы сплавов W-Ir и Zr-Ir.

Сравнение структур сорбентов-модификаторов сформированных на пироуглеродном покрытии ГП (Рис. 20 а), а также в присутствии АУ (Рис. 20 б) проведено на примере карбида вольфрама.

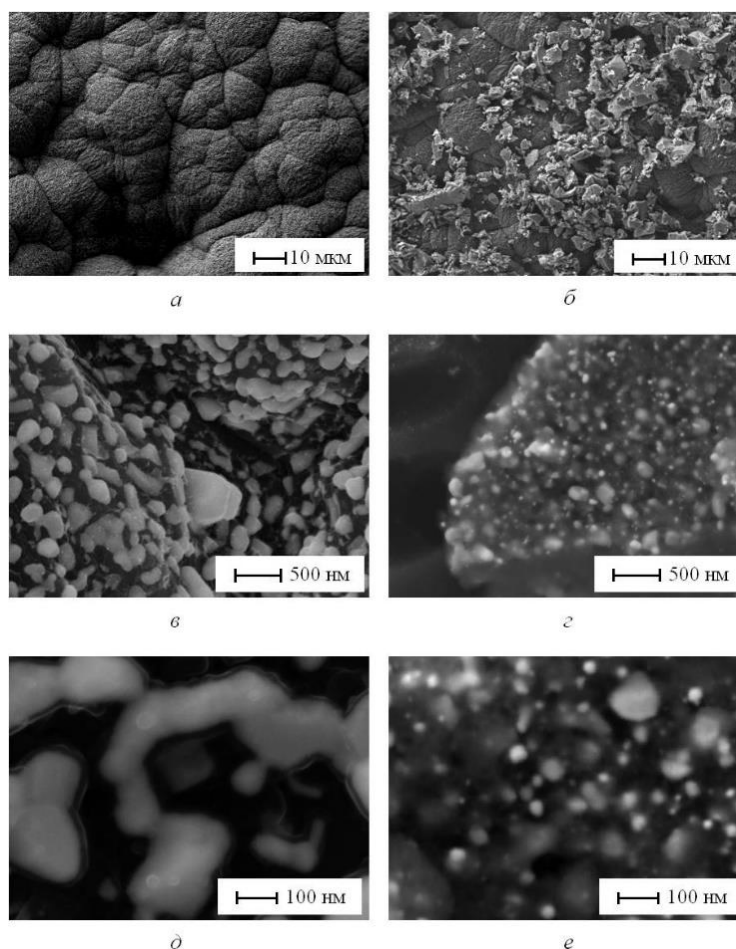


Рисунок 20 – Растровые электронно-микроскопические изображения модификаторов WC (а), (в), и (д); WC+АУ (б), (г), и (е)

Как видно, частицы карбида вольфрама располагаются на поверхности пиропокрытия графитовой трубки (Рис. 20 в). В присутствии активированного угля практически все частицы WC сосредотачиваются на его поверхности (Рис. 20 г). Однако если в первом случае формируются частицы карбида размером в несколько сотен нанометров (Рис. 20 д), то во втором – преобладают частицы размером 20–50 нм с их равномерным распределением (Рис. 20 е).

3.4 Результаты оптимизации режимов концентрирования ЛПЭ в графитовой печи, атомизации и измерения АС

При определении мышьяка использовали цирконий-, вольфрам- и иридийсодержащие модификаторы на основе активированного угля.

Концентрирование арсина. При концентрировании арсина с использованием модификатора Ir-AУ сорбция эффективно протекает при низких температурах (рис. 21). Масса металла в ГП должна составлять не менее 50 мкг (Рис. 21 в).

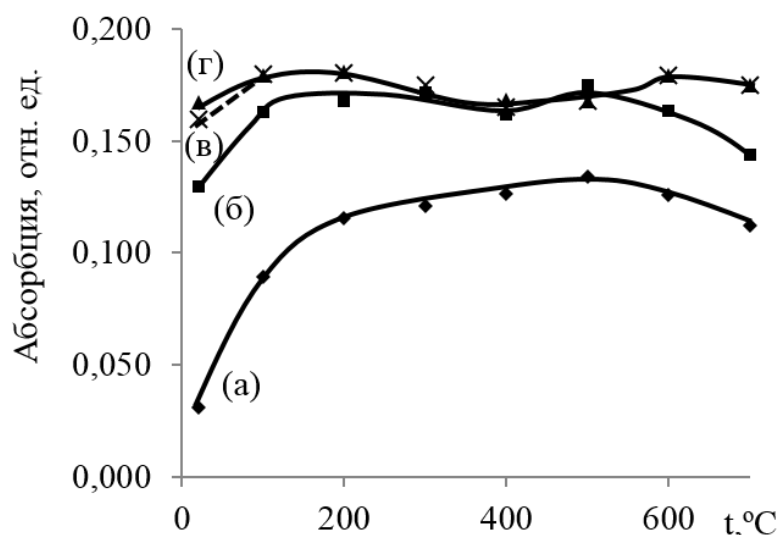


Рисунок 21 – Зависимость АС мышьяка от температуры ГП на стадии концентрирования арсина для модификатора Ir-AУ; масса иридия: (а) 0,5 мкг, (б) 5 мкг, (в) 50 мкг, (г) 200 мкг

В то же время для карбидов (рис. 22) сорбция эффективна только при повышенных температурах, что согласуется с литературными данными для аналогичных модификаторов без АУ [10].

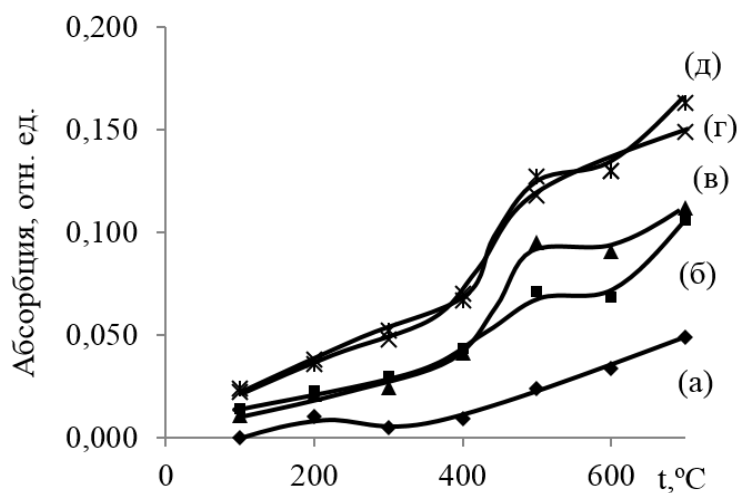


Рисунок 22 – Зависимость АС мышьяка от температуры ГП на стадии концентрирования для модификатора WC-AU; масса вольфрама: (а) 0,5 мкг, (б) 5 мкг, (в) 50 мкг, (г) 200 мкг, (д) 500 мкг

Для обеспечения эффективного улавливания арсина массы вносимых металлов должны быть более 200 мкг (рис. 22 г). В дальнейшем использовали массы металлов-модификаторов 500 мкг. Наивысший АС мышьяка при оптимальных температурах концентрирования для каждого сорбента-модификатора получен для Ir (рис. 23).

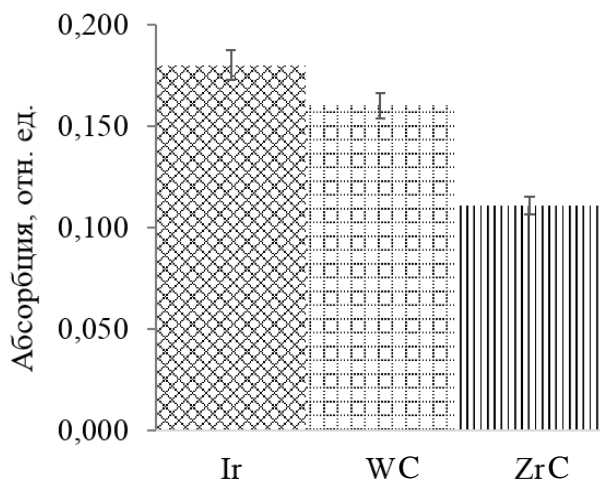


Рисунок 23 – АС мышьяка в присутствии исследуемых сорбентов-модификаторов на основе АУ

Однако для этого модификатора верхний диапазон температуры атомизации ограничен $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, что связано с испарением Ir при этой температуре. В смеси с карбидообразующими элементами Zr и W, как отмечено в литературном обзоре, максимальная температура атомизации может быть повышена до $2150\text{ }^{\circ}\text{C}$. При введении АУ температура, при которой сохраняется приемлемая термическая стабильность Ir может быть еще повышена до $2250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 24).

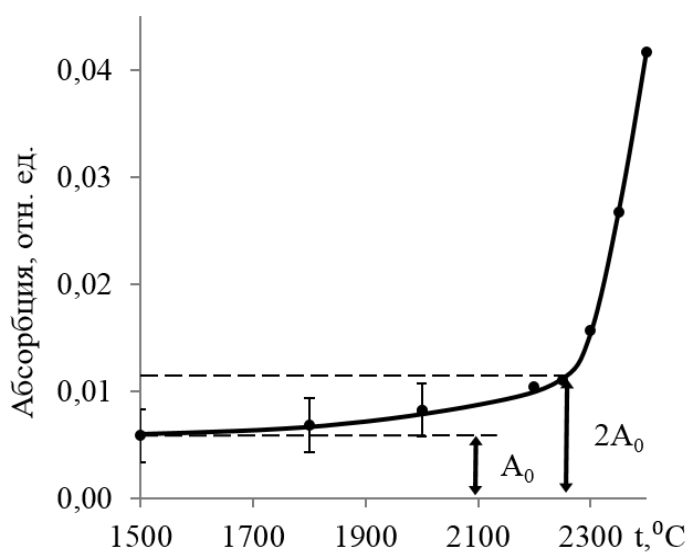


Рисунок 24 – Зависимость аналитического сигнала Ir от температуры атомизации для системы Ir-WC-AУ (A_0 – фоновый сигнал)

Поэтому в дальнейшем для концентрирования арсина использовали смешанные сорбенты-модификаторы Ir-WC-AУ и Ir-ZrC-AУ, а температура атомизации была увеличена до 2250 °С. При этом, как видно из атомизационных зависимостей (рис. 25), с увеличением данного параметра повышена чувствительность измерений.

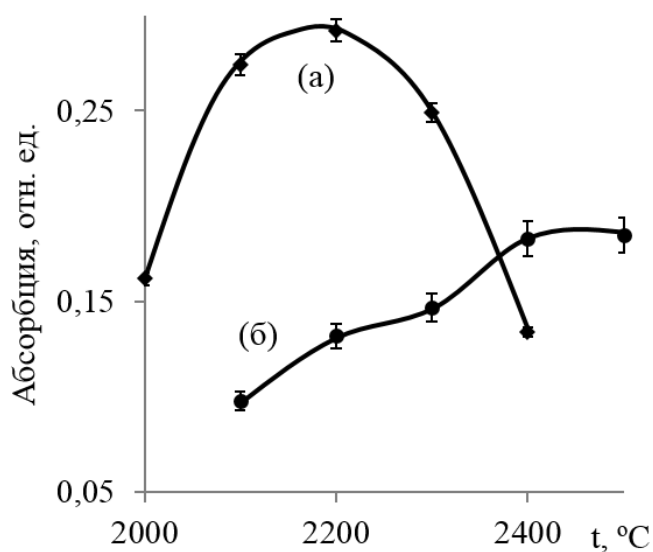


Рисунок 25 – Зависимость аналитического сигнала мышьяка от температуры атомизации для систем Ir- WC-AУ (а) и Ir-ZrC-AУ (б)

Концентрирование триметиларсина. Исследованы зависимости АС мышьяка от температур концентрирования (рис. 26, кривые 1, 2, 3) и атомизации (рис. 26, кривые 4, 5, 6) триметиларсина для модификаторов Ir, ZrC, и WC.

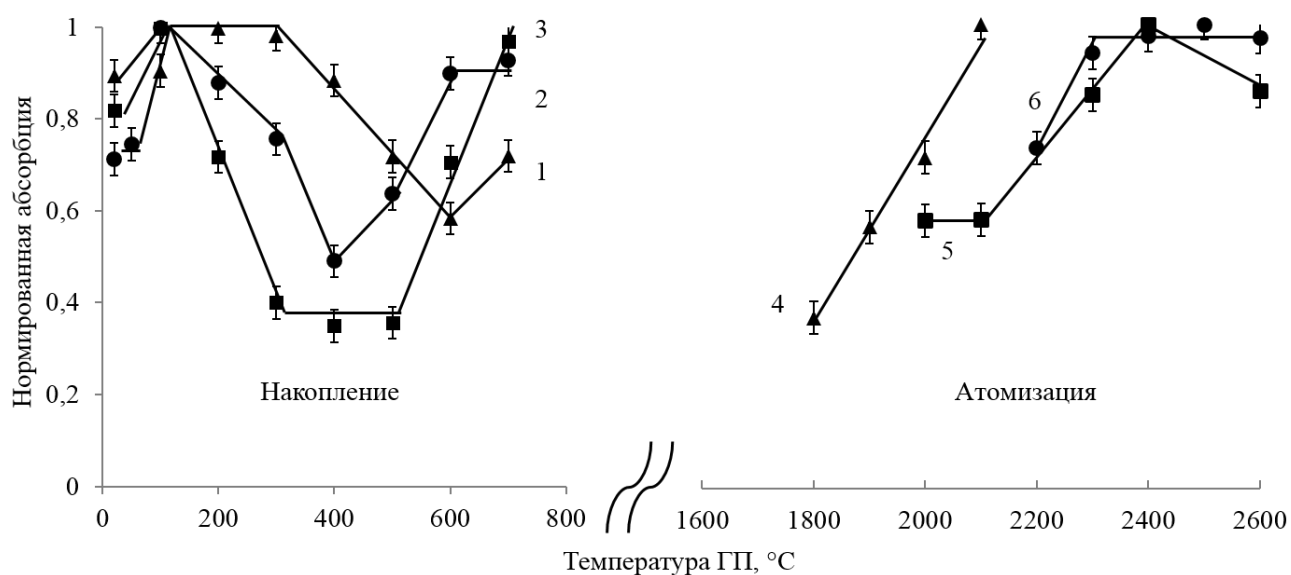


Рисунок 26 – Зависимость АС мышьяка от температур накопления и атомизации для сорбентов-модификаторов на основе ▲ – Ir, ■ – ZrC, ● – WC

Можно предположить два механизма концентрирования триметиларсина: (1) его термическое разложение при высоких температурах (~ 700 °C) и стабилизация мышьяка применяемыми сорбентами-модификаторами; (2) низкотемпературная каталитическая сорбция (100 – 200 °C) на частицах сорбента-модификатора. В дальнейшем концентрирование проводили при температурах 100 °C для карбидов ZrC и WC и 200 °C для Ir. Температура атомизации в режиме регистрации амплитуды сигнала должна быть не менее 2300 °C (рис. 8, кривые 4, 5, 6). Для иридия этот параметр не должен превышать 2000 °C вследствие его испарения при более высоких температурах.

При сопоставлении АС, полученных в оптимальных условиях для исследованных сорбентов-модификаторов (Рис. 27), видно, что в однокомпонентных системах чувствительность измерений при использовании Ir ($t_{\text{ат}} 2100$ °C) и карбида WC ($t_{\text{ат}} 2500$ °C) одинакова, однако введение АУ в при формировании карбида WC позволило достичь наивысшей эффективности сорбции триметиларсина.

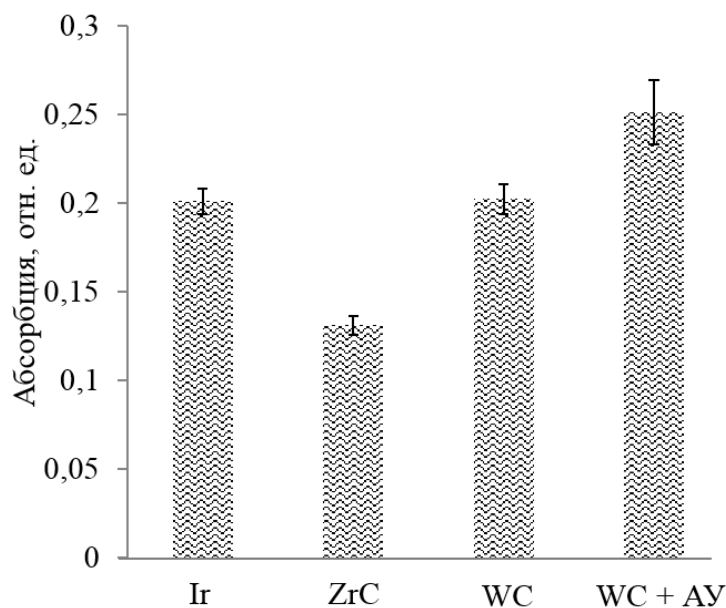


Рисунок 27 – АС мышьяка при накоплении триметиларсина в присутствии исследуемых сорбентов-модификаторов

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

Следует отметить, что при низкотемпературном концентрировании триметиларсина (100°C) аналитические сигналы мышьяка характеризуются наличием неселективной составляющей (рис. 28 а). Сделано предположение, что она обусловлена присутствием продуктов пиролиза триметиларсина. Неселективный сигнал, меньший по величине, зарегистрирован также при анализе раствора уксусной кислоты, в котором отсутствовал мышьяк (холостого раствора) (рис. 28 б). По-видимому, небольшой вклад также вносят пары уксусной кислоты и сопутствующие компоненты ФХГ (низкомолекулярные углеводороды, метиловый спирт и другие) которые так же попадают в ГП. Для устранения неселективного сигнала в температурную программу вводили стадию пиролиза. С пиролизом при 400°C в течение 10 с

получено значительное снижение уровня неселективного сигнала (рис. 28 в), а при 500 °С – его полное устранение (рис. 28 г).

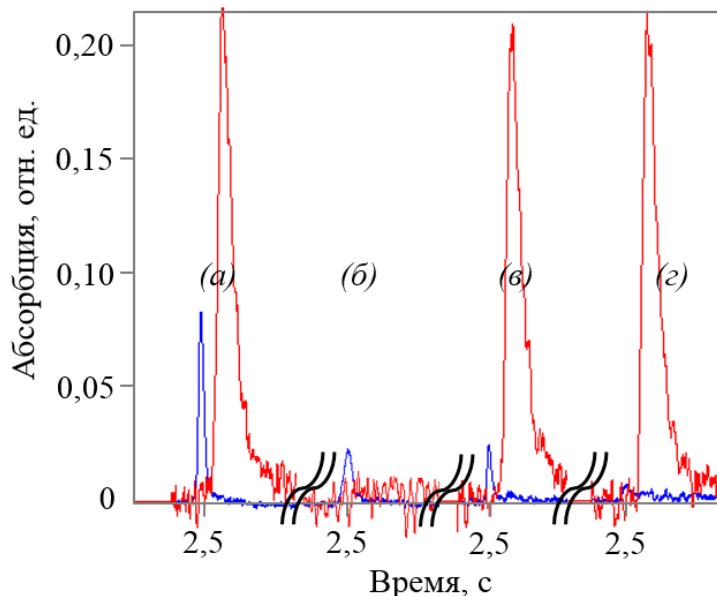


Рисунок 28 – Вид селективных (красный цвет) и неселективных сигналов (синий цвет): без стадии пиролиза (а); холостой опыт без стадии пиролиза (б); со стадией пиролиза при 400 °С (в) и при 500 °С (г) при ЭТААС-определении мышьяка с фотохимической генерацией триметиларсина

Продолжительность концентрирования выбирали с учетом эффекта насыщения для используемых сорбентов-модификаторов и величины холостого опыта, обусловленной чистотой используемых реактивов. В нашей аналитической схеме эффективность накопления снижается для времени более 30 с (рис. 29), однако для увеличения чувствительности измерений в дальнейшем проводили концентрирование в течение 120 с.

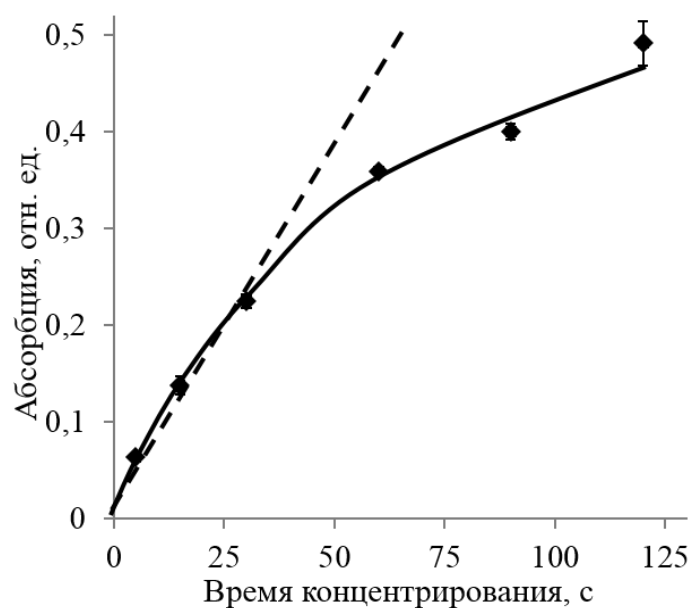


Рисунок 29 – Зависимость АС мышьяка от времени концентрирования
($C_{(As)} = 1,0$ мкг/л).

Концентрирование ртути. При концентрировании ртути оптимальные температуры атомизации для Au, Ir, Pd и Pt составили 650, 600, 1000 и 700 °С соответственно, а накопление наиболее эффективно проходило при комнатной температуре. Наивысший АС в оптимальных условиях получен для золота (рис. 30), которое использовали в дальнейшем.

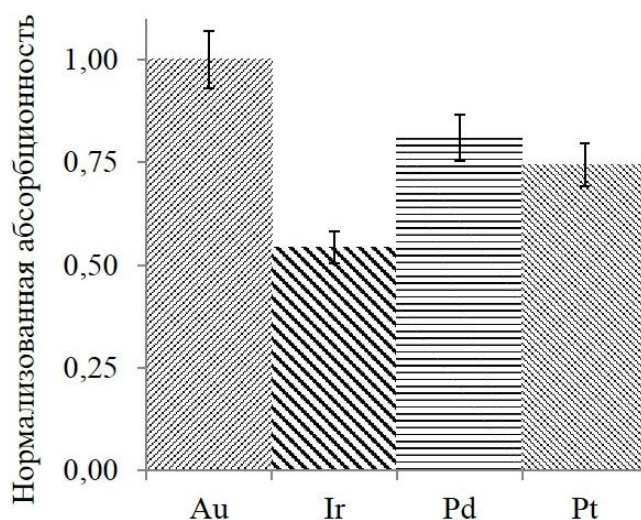


Рисунок 30 – АС ртути в присутствии исследуемых сорбентов-модификаторов

3.5 Аналитические характеристики и применение

Для концентрирования ртути, триметиларсина и арсина в ГП вносили 50 мкг Au, ((500 мкг W) + (1 мг AU)) и ((500 мкг W) + (500 мкг Ir)+ (2,5 мг AU)) соответственно.

Определение ртути. Невысокие значения холостого опыта, в целом характерные для метода ФХГ, позволяют многократно увеличивать время этапа концентрирования, что улучшает чувствительность метода. При времени концентрирования 120 с и скорости подачи пробы 4,0 мл/мин холостой сигнал составил 0,011 единиц, диапазон линейности градуировочного графика 0,1–2 мкг/л, абсолютный и концентрационный пределы обнаружения – 16 нг/л и 0,13 нг соответственно. Разработанная схема применена при анализе проб природной воды (табл. 8) и стандартного сертифицированного образца загрязненных речных донных отложений (табл. 9).

Таблица 8 – Результаты ЭТААС-определения ртути в природной воде с фотохимической генерацией ($P = 0,95$; $n = 5$).

	Речная вода		Морская вода	
Введено, мкг/л	0	1,0	0	1,0
Найдено, мкг/л	не обнаружено	0,9±0,1	не обнаружено	0,9±0,1
Степень извлечения, %	90		90	

Таблица 9 – Результаты ЭТААС-определения ртути с фотохимической генерацией в сертифицированном стандартном образце загрязненных речных донных отложений ERM-CC020 ($P = 0,95$; $n = 5$).

Определено, мг/кг	Сертифицировано, мг/кг	Степень извлечения, %
27 ± 1	27,4 ± 0,6	99

Определение мышьяка. С использованием техники ФХГ анализировали артезианскую воду, в которой мышьяк присутствует главным образом в формах As (III) и As (V) [117]. При этом установлено отсутствие фотохимической генерации триметиларсина из пентавалентной формы мышьяка. Данный факт использован для селективного определения As (III) в пробах артезианской воды с использованием фотохимической генерации (Табл. 2). Суммарное содержание определяли с генерацией арсина (Табл. 10) в соответствии с ГОСТ [178] и концентрированием арсина в ГП.

Таблица 10 – Результаты определения мышьяка (III) в артезианской воде с фотохимической генерацией

Введено, мкг/л	0	0,5 As (III) 0,5 As (V)
Найдено, мкг/л	$1,2 \pm 0,05$	$1,7 \pm 0,05$ т.е. концентрация добавки As (III) определена $0,5 \pm 0,05$
Степень извлечения As (III)	~100 %	

Таблица 11 – Результаты определения общего мышьяка в артезианской воде с использованием техники генерации с ТГБ

Введено, мкг/л	0	5,0 As (III) 5,0 As (V)
Найдено, мкг/л	$10,6 \pm 0,6$	$20,1 \pm 0,6$ т.е. концентрация добавки As определена $9,5 \pm 0,6$
Степень извлечения As (суммарный)	~ 95 %	

Таким образом, содержание As (III) в исходных пробах воды составило 1,2 мкг/л, содержание As (V) 9,4 мкг/л. Общее содержание элемента 10,6 мкг/л, что дополнительно подтверждено прямыми ЭТААС-измерениями (10,9

$\pm 0,7$ мкг/л) с дозировкой растворов в ГП. Отметим, что согласно нормам Всемирной организации здравоохранения, это значение находится на пределе рекомендованного содержания общего мышьяка для питьевой воды [146].

При времени накопления 2 мин предел обнаружения по схеме ФХГ, рассчитанный по 3s-критерию, составил 31 нг/л, характеристическая масса при измерении интегральной абсорбции – 41 пг. При этом характеристическая масса измерений с прямой дозировкой раствора в ГП составила 16 пг. Вычисленная из их отношения общая эффективность процесса генерации и концентрирования триметиларсина составляет 40 %. Это превосходит эффективность генерации для обычного типа фотохимического реактора 10 % [162] и приближается к эффективности тонкопленочного фотохимического реактора 49 % [166], без применения процедуры концентрирования в обоих случаях.

Градуировочная зависимость по схеме с ХГ линейна в диапазоне 0,05–0,8 мкг/л. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию составил 5 нг/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы сформулированы выводы:

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

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

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

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

5. Исследованы закономерности концентрирования и атомизации паров арсина, триметиларсина и ртути, для которых наилучшая чувствительность достигнута с использованием сорбентов-модификаторов WC-Ir-AУ, WC-AУ и

Au соответственно. Концентрирование аналитов проводили при 20–100°C, атомизацию – 2250 °C для мышьяка и 650 °C для ртути.

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

7. Предложенная схема анализа апробирована при определении ртути в природной воде и образце загрязненных речных донных отложений (ERM-СС020). Градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций от 0,1 до 2,0 мкг/л, абсолютный и концентрационный пределы обнаружения ртути составили 0,13 нг и 16 нг/л, соответственно.

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

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АА – атомно-абсорбционный

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АС – аналитический сигнал

АПВП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с атомизацией в печи и возбуждением в плазме

АУ – активированный уголь

АФС – атомно-флуоресцентная спектрометрия

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГГ-ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия с генерацией гидридов

ГП – графитовая печь

ДБР-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с диэлектрическим барьерным разрядом

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ЛПЭ – летучие производные элементов

МП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с микроволновой плазмой

НМОС – низкомолекулярное органическое соединение

ТБГ – тетрагидроборат

УФ – ультрафиолетовый

ФХГ – фотохимическая генерация

ЭТААС – электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Acosta, G. Determination of thimerosal in pharmaceutical industry effluents and river waters by HPLC coupled to atomic fluorescence spectrometry through post-column UV-assisted vapor generation / G. Acosta, A. Spisso, L. Fernandez et al. // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2015. – V. 106. – P. 79.
2. Amyot, M. Sunlight-Induced Formation of Dissolved Gaseous Mercury in Lake Waters / M. Amyot, G. Mierle, D. Lean et al. // *Environmental Science & Technology*. – 1994. – V. 28. – P. 2366.
3. An, Y. Flow injection-hydride generation determination of arsenic with in situ concentration in a graphite furnace / Y. An, S. Willie, R. Sturgeon // *Spectrochimica Acta Part B*. – 1992. – V. 47. – P. 1403.
4. Anthemidis, A. Advances in On-Line Hydride Generation Atomic Spectrometric Determination of Arsenic / A. Anthemidis, N. Kalogiouri // *Analytical Letters*. – 2013. – V. 46. – P. 1672.
5. Aroza, I. Combination of Hydride Generation and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Lead in Biological Samples / I. Aroza, M. Bonilla, Y. Madrid et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1980. – V. 4. – P. 163.
6. Ataman, O. Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level / O. Ataman // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2008. – V. 63. – P. 825.
7. Baxter, D. Determination of mercury by atomic absorption spectrometry using a platinum-lined graphite furnace for in situ preconcentration / D. Baxter, W. Frech // *Analytica Chimica Acta*. – 1989. – V. 225. – P. 175.
8. Bendl, R. Mercury determination by cold vapor atomic absorption spectrometry utilizing UV photoreduction / R. Bendl, J. Madden, A. Regan et al. // *Talanta*. – 2006. – V. 68. – P. 1366.
9. Bermejo-Barrera, P. Use of Flow Injection Cold Vapour Generation and Preconcentration on Coated Graphite Tubes for the Determination of Mercury in

Polluted Seawaters by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry / P. Bermejo-Barrera, J. Moreda-Pineiro, A. Moreda-Pineiro et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1997. – V. 12. – P. 317.

10. Bermejo-Barrera, P. Selective medium reactions for the arsenic (III), arsenic (V), dimethylarsonic acid and monomethylarsonic acid determination in waters by hydride generation on-line electrothermal atomic absorption spectrometry with in situ preconcentration on Zr-coated graphite tubes / P. Bermejo-Barrera, J. Moreda-Pineiro, A. Moreda-Pineiro et al. // *Analytica Chimica Acta*. – 1998. – V. 374. – P. 231.

11. Bings, N. Atomic spectroscopy: a review / N. Bings, A. Bogaert, J. Broekaert // *Analytical chemistry*. – 2010. – V. 82. – P. 4653.

12. Bol'shakov, A. Prospects in analytical atomic spectrometry / A. Bol'shakov, A. Ganeev, V. Nemets // *Russian Chemical Reviews*. – 2006. – V. 75. – P. 289.

13. Brindle, I. Vapour-generation analytical chemistry: from Marsh to multimode sample-introduction system / I. Brindle // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2007. – V. 388. – P. 735.

14. Burguera, J. On-line cryogenic trapping with microwave heating for the determination and speciation of arsenic by flow injection/hydride generation/atomic absorption spectrometry / J. Burguera, M. Burguera, C. Rivas et al. // *Talanta*. – 1998. – V. 45. – P. 531.

15. Burguera, M. On-line electrothermal atomic absorption spectrometry configurations: recent developments and trends / M. Burguera, J. Burguera // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2007. – V. 62. – P. 884.

16. Butler, O. 2013 Atomic spectrometry update – A review of advances in environmental analysis / O. Butler, W. Cairns, J. Cook et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2014. – V. 29. – P. 17.

17. Cabon, J. Y. Determination of arsenic species in seawater by flow injection hydride generation in situ collection followed by graphite furnace atomic absorption

spectrometry – Stability of As (III) / J. Cabon, N. Cabon // *Analytica Chimica Acta*. – 2000. – V. 418. – P. 19.

18. Campos, R. de. High performance liquid chromatography hydride generation in situ trapping graphite furnace atomic absorption spectrometry: A new way of performing speciation analysis using GFAAS as detector / R. de Campos, R. Goncalves, G. Tonietto et al. // *Microchemical Journal*. – 2006. – V. 84. – P. 26.

19. Camero, R. M. Hydride generation-electrostatic deposition-graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of arsenic, selenium and antimony / R. Camero, R. Sturgeon // *Spectrochimica Acta Part B*. – 1999. – V. 54. – P. 753.

20. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation [Электронный ресурс] / HSC Chemistry 6.0 // Outotec. – 2006. Режим доступа:

<http://www.outotec.com/en/Products--services/HSC-Chemistry/> (дата обращения 12.10.2015).

21. Chen, B. Identification of photochemical methylation products of tin (II) in aqueous solutions using headspace SPME coupled with GC-FPD or GC-MS / B. Chen, T. Wang, Y. Yin et al. // *Analytical Methods*. – 2012. – V. 4. – P. 2109.

22. Chen, K. Determination of methylmercury and inorganic mercury by coupling short-column ion chromatographic separation, on-line photocatalyst-assisted vapor generation, and inductively coupled plasma mass spectrometry / K. Chen, I. Hsu, Y. Sun // *Journal of chromatography A*. – 2009. – V. 1216. – P. 8933.

23. Costa, M. Photoreduction of mercury in seawater and its possible implications for Hg air-sea fluxes / P. Costa, M. Liss // *Mar. Chem.* – 1999. – V. 68. – P. 87.

24. D'Ulivo, A. Chemical vapor generation by tetrahydroborate (III) and other borane complexes in aqueous media. A critical discussion of fundamental processes and mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation / A. D'Ulivo // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2004. – V. 59. – P. 793.

25. Dedina, J. Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy / J. Dedina // *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. – John Wiley & Sons, 2010. – P. 1–39 .

26. Dedina, J. Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry / J. Dedina, D. L. Tsalev. – Chichester: John Wiley & Sons, 1995. – 544 p.

27. Deng, H. Photochemical vapor generation of carbonyl for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of cobalt / H. Deng, C. Zheng, L. Liu et al. // *Microchemical Journal*. – 2010. – V. 96. – P. 277.

28. De-qiang, Z. In-situ concentration and determination of mercury by graphite furnace atomic absorption spectrometry with Pd-Rh as the chemical modifier / Z. De-qiang, Y. Li-li, S. Jian-min et al. // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. – 1999. – V. 363. – P. 359.

29. Ding, W. Minimization of Transition Metal Interferences with Hydride Generation Techniques / W. Ding, R. Sturgeon // *Analytical Chemistry*. – 1997. – V. 69. – P. 527.

30. Ding, W. Interference of Copper and Nickel on Electrochemical Hydride Generation / W. Ding, R. Sturgeon // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1996. – V. 11. – P. 421.

31. Docekal, B. Investigation of in situ trapping of selenium and arsenic hydrides within a tungsten tube atomiser / B. Docekal, P. Marek // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2001. – V. 16. – P. 831.

32. Doidge, P. S., Pre-concentration in a Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry With In Situ Preconcentration in a Graphite Furnace in the Presence of Palladium / P. Doidge, B. Sturman // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1989. – V. 4. – P. 251.

33. Drasch, G. Application of the Furnace Atomic Absorption Method for the Detection of Arsenic in Biological Samples by means of the Hydride Technique /

G. Drasch, L. Meyer, G. Kauert // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. – 1980. – V. 304. – P. 141.

34. Duan, H. Online photochemical vapour generation of inorganic tin for inductively coupled plasma mass spectrometric detection / H. Duang, Z. Gong, S. Yang // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2015. – V. 30. – P. 410.

35. Duarte, F. A. Organic, inorganic and total mercury determination in fish by chemical vapor generation with collection on a gold gauze and electrothermal atomic absorption spectrometry / F. Duarte, A. Bizzi, F. Antes et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2009. – V. 64. – P. 513.

36. Evans, E. H. Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques / E. Evans, M. Horstwood, J. Pisonero et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2013. – V.28. – P. 779.

37. Evans, E. H. Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques / H. Evans, J. Pisonero, C. Smith et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2015. – V. 30. – P. 1017.

38. Figueroa, R. Photoassisted vapor generation in the presence of organic acids for ultrasensitive determination of Se by electrothermal-atomic absorption spectrometry following headspace single-drop microextraction / R. Figueroa, M. Garcia, I. Lavilla et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2005. – V. 60. – P. 1556.

39. Flores, M. Determination of mercury in mineral coal using cold vapor generation directly from slurries, trapping in a graphite tube, and electrothermal atomization / E. Flores, B. Welz, A. Curtius // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2001. – V. 56. – P. 1605.

40. Gao, Y. On-line preconcentration and in situ photochemical vapor generation in coiled reactor for speciation analysis of mercury and methylmercury by atomic fluorescence spectrometry / Y. Gao, W. Yang, C. Zheng et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2011. – V. 26. – P. 126.

41. Gao, Y. Direct determination of mercury in cosmetic samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after dissolution with formic

acid / Y. Gao, Z. Shi, Q. Zong et al. // *Analytica chimica acta*. – 2014. – V. 812. – P. 6.

42. Gao, Y. Metal Ion-Assisted Photochemical Vapor Generation for the Determination of Lead in Environmental Samples by Multicollector-ICPMS / Y. Gao, M. Xu, R. Sturgeon et al. // *Analytical Chemistry*. – 2015. – V. 87. – P. 4495.

43. Garbos, S. Simultaneous determination of Se and As by hydride generation atomic absorption spectrometry with analyte concentration in a graphite furnace coated with zirconium / S. Garbos, M. Walcerz, E. Bulska et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 1995. – V. 50. – P. 1669.

44. Garcia, M. On-line photoassisted vapour generation implemented in an automated flow-injection/stopped-flow manifold coupled to an atomic detector for determination of selenium / M. Garcia, R. Figueroa, I. Lavilla et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2006. – V. 21. – P. 582.

45. Gil, S. Ultrasound-Promoted Cold Vapor Generation in the Presence of Formic Acid for Determination of Mercury by Atomic Absorption Spectrometry / S. Gil, I. Lavilla, C. Bendicho // *Analytical Chemistry*. – 2006. – V. 78. – P. 6260.

46. Gil, S. Green method for ultrasensitive determination of Hg in natural waters by electrothermal-atomic absorption spectrometry following sono-induced cold vapor generation and “in-atomizer trapping” / S. Gil, I. Lavilla, C. Bendicho // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2007. – V. 62. – P. 69.

47. Grinberg, P. Generation of volatile cobalt species by UV photoreduction and their tentative identification / P. Grinberg, Z. Mester, R. Sturgeon et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2008. – V. 23. – P. 583.

48. Grinberg, P. Gas chromatography–mass spectrometric identification of iodine species arising from photo-chemical vapor generation / P. Grinberg, Z. Mester, A. D'Ulivo et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2009. – V. 64. – P. 714.

49. Grinberg, P. Photochemical vapor generation of iodine for detection by ICP-MS / P. Grinberg, R. Sturgeon // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2009. – V. 24. – P. 508.

50. Grinberg, P. Ultra-trace determination of iodine in sediments and biological material using UV photochemical generation-inductively coupled plasma mass spectrometry / P. Grinberg, R. Sturgeon // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2009. – V. 64. – P. 235.

51. Guo, X. UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry / X. Guo, R. Sturgeon, Z. Mester et al. // *Analytical chemistry.* – 2003. – V. 75. – P. 2092.

52. Guo, X. Photochemical alkylation of inorganic selenium in the presence of low molecular weight organic acids / X. Guo, R. Sturgeon, Z. Mester et al. // *Environmental science & technology.* – 2003. – V.37. – P. 5645.

53. Guo, X. Vapor generation by UV irradiation for sample introduction with atomic spectrometry / X. Guo, R. Sturgeon, Z. Mester et al. // *Analytical chemistry.* – 2004. – V. 76. – P. 2401.

54. Guo, X. Photochemical alkylation of inorganic arsenic. Part 1. Identification of volatile arsenic species / X. Guo, R. Sturgeon, Z. Mester // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* – 2005. – V. 20. – P. 702.

55. Han, C. Photo-induced cold vapor generation with low molecular weight alcohol, aldehyde, or carboxylic acid for atomic fluorescence spectrometric determination of mercury / C. Han, C. Zheng, J. Wang et al. // *Analytical and bioanalytical chemistry.* – 2007. – V. 388. – P. 825.

56. Haug, H.O. Investigation of the automated determination of As, Sb and Bi by flow-injection hydride generation using in-situ trapping on stable coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry / H. O. Haug, Y. Liao // *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* – 1996. – V. 356. – P. 435.

57. He, C. Photochemical vapor generation and in situ preconcentration for determination of mercury by graphite furnace atomic absorption spectrometry / C. He, G. Cheng, C. Zheng et al. // *Analytical Methods.* – 2015. – V. 7. – P. 3015.

58. He, F. Mercury photolytic transformation affected by low-molecular-weight natural organics in water / F. He, W. Zheng, L. Liang et al. // *The Science of the total environment*. – 2012. – V. 416. – P. 429.

59. He, H. Dielectric barrier discharge micro-plasma emission source for the determination of thimerosal in vaccines by photochemical vapor generation / H. He, Z. Zhu, H. Zheng et al. // *Microchemical Journal*. – 2012. – V. 104. – P. 7.

60. He, Y. Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry / Y. He, X. Hou, C. Zheng et al. // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2007. – V. 388. – P. 769.

61. Hengbin, H. Determination of total arsenic by photo-decomposition of organoarsenic compounds and hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry / H. Hengbin, L. Yanbin, Z. Shuzhen // *Journal of Environmental Sciences*. – 1993. – V. 5. – P. 99.

62. Heng-bin, H. Speciation of Arsenic by Ion Chromatography and Off-line Hydride Generation Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry / H. Heng-bin, L. Yan-bing, M. Shi-fen et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1993. – V. 8. – P. 1085.

63. Holak, W. Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry / W. Holak // *Analytical chemistry*. – 1969. – V. 41. – P. 1712.

64. Hou, X. UV light-emitting-diode photochemical mercury vapor generation for atomic fluorescence spectrometry / X. Hou, X. Ai, X. Jiang et al. // *The Analyst*. – 2012. – V. 137. – P. 686.

65. Ivanenko, N. B. Biological monitoring of arsenic pollution based on whole blood arsenic atomic absorption assessment with in situ hydride trapping / N. B. Ivanenko, N. D. Solovyev, A. A. Ivanenko et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2014. – V. 29. – P. 1850.

66. Jankowski, K. Improved determination of iodine by sequential (photo)chemical vapor generation and pneumatic nebulization in the programmable

temperature spray chamber and inductively coupled plasma optical emission spectrometry / K. Jankowski, J. Giersz, M. Paprocka // *Microchemical Journal*. – 2014. – V. 113. – P. 17.

67. Jesus, A. de. Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by photochemical vapor generation atomic absorption spectrometry / A. de Jesus, A. Zmozinski, M. Vieira et al. // *Microchemical Journal*. – 2013. – V. 110. – P. 227.

68. Jesus, A. de. Determination of mercury in gasoline by photochemical vapor generation coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometry / A. de Jesus, R. Sturgeon, J. Liu et al. // *Microchemical Journal*. – 2014. – V. 117. – P. 100.

69. Jia, J. Metal organic frameworks CAU-1 as new photocatalyst for photochemical vapour generation for analytical atomic spectrometry / J. Jia, Z. Long, C. Zheng et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2015. – V. 30. – P. 339.

70. Laborda, F. Hydride generation in analytical chemistry and nascent hydrogen: when is it going to be over? / F. Laborda, E. Bolea, M. Baranguan et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2002. – V. 57. – P. 797.

71. Laborda, F. Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications / F. Laborda, E. Bolea, J. Castillo // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2007. – V. 388. – P. 743.

72. Larsen, E. Electrothermal atomic absorption spectrometry of inorganic and organic arsenic species using conventional and fast furnace programmes / E. Larsen // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1991. – V. 6. – P. 375.

73. Lau, L.D. Photoreduction of Mercuric Salt Solutions at High pH / L. Lau, R. Rodriguez, S. Henery et al. // *Environmental Science & Technology*. – 1998. – V. 32. – P. 670.

74. Lee, D.S. Determination of bismuth in environmental samples by flameless atomic absorption spectrometry with hydride generation / D. S. Lee // *Analytical Chemistry*. – 1982. – V. 54. – P. 1682.

75. Lee, S. Determination of mercury in environmental samples by cold vapour generation and atomic-absorption spectrometry with a gold-coated graphite furnace / S. Lee, K. Jung // *Talanta*. – 1989. – V. 36. – P. 999.

76. Li, H. Nanosemiconductor-based photocatalytic vapor generation systems for subsequent selenium determination and speciation with atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry / H. Li, Z. Li, L. Yang et al. // *Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 84. – P. 2974.

77. Li, Y. Sample matrix-assisted photo-induced chemical vapor generation: a reagent free green analytical method for ultrasensitive detection of mercury in wine or liquor samples / Y. Li, C. Zheng, Q. Ma et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2006. – V. 21. – P. 82.

78. Li, Z. In situ concentration of metallic hydrides in a graphite furnace coated with palladium / Z. Li, N. Zhe-ming, S. Xiao-quan // *Spectrochimica Acta Part B*. – 1989. – V. 44. – P. 339.

79. Liang, L. Determination of arsenic in ambient water at sub-part-per-trillion levels by hydride generation Pd coated platform collection and GFAAS detection / L. Liang, S. Lazoff, C. Chan et al. // *Talanta*. – 1998. – V. 47. – P. 569.

80. Lisboa, M. T. Comparison between Vapor Generation Methods Coupled to Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Hg in Glycerin Samples / M. Lisboa, C. Clasen, E. Oreste et al. // *Energy & Fuels*. – 2015. – V. 29. – P. 1635.

81. Liu, L. Matrix Assisted Photo-Chemical Vapor Generation for the Direct Determination of Mercury in Domestic Wastewater by Atomic Fluorescence Spectrometry / L. Liu, H. Zheng, C. Yang et al. // *Spectroscopy Letters*. – 2014. – V. 47. – P. 604.

82. Liu Q. Determination of mercury and methylmercury in seafood by ion chromatography using photo-induced chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometric detection / Q. Liu // *Microchemical Journal*. – 2010. – V. 95. – P. 255.

83. Liu, Q. Direct determination of mercury in white vinegar by matrix assisted photochemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry detection / Q. Liu // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2010. – V. 65. – P. 587.

84. Long, Z. Recent Advance of Hydride Generation-Analytical Atomic Spectrometry: Part I – Technique Development / Z. Long, Y. Luo, P. Deng et al. // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 2012. – V. 47. – P. 382.

85. Long, Z. Recent Advance of Hydride Generation-Analytical Atomic Spectrometry: Part II – Analysis of Real Samples / Z. Long, C. Chen, X. Hou et al. // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 2012. – V. 47. – P. 495.

86. Lopez-Rouco, A.. UV reduction with ultrasound-assisted gas–liquid separation for the determination of mercury in biotissues by atomic absorption spectrometry / A. Lopez-Rouco, E. Stanisz, H. Matusiewicz et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2008. – V. 23. – P. 1026.

87. Madden, J. T. Investigation of ultraviolet photolysis vapor generation with in-atomizer trapping graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of mercury / J.T. Madden, N. Fitzgerald // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2009. – V. 64. – P. 925.

88. Matousek, J. P. Mechanistic studies on the trapping and desorption of volatile hydrides and mercury for their determination by electrothermal vaporization-inductively-coupled plasma mass spectrometry / J. P. Matousek, R. Iavetz, K. Powell et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2002. – V. 57. – P. 147.

89. Matusiewicz, H. Determination of As, Sb, Se, Sn and Hg in beer and wort by direct hydride generation sample introduction-electrothermal AAS / H. Matusiewicz, M. Mikołajczak // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2001. – V. 16. – P. 652.

90. Matusiewicz, H. Ultrasonic Nebulization/UV Photolysis Vapor Generation Sample Introduction System for the Determination of Conventional Hydride (As, Bi, Sb, Se, Sn) and Cold Vapor (Hg, Cd) Generation Elements in Reference Materials in the Presence of Acetic Acid by Microwave-Induced Plasma Spectrometry / H. Matusiewicz, M. Ślachciński // *Spectroscopy Letters*. – 2013. – V. 46. – P. 315–326.

91. Matusiewicz, H. Evaluation of high pressure oxygen microwave-assisted wet decomposition for the determination of mercury by CVAAS utilizing UV-induced reduction / H. Matusiewicz, E. Stanisiz // *Microchemical Journal*. – 2010. – V. 95. – P. 268.

92. Matusiewicz, H. Evaluation of the Catalyzed Photo-Cold Vapour Generation for Determination of Mercury by AAS / H. Matusiewicz, E. Stanisiz // *Journal of Brazilian Chemical Society*. – 2012. – V. 23. – P. 247.

93. Matusiewicz, H. Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace / H. Matusiewicz, R. Sturgeon // *Spectrochimica Acta Part B*. – 1996. – V. 51. – P. 377.

94. McSheehy, S. Photochemical alkylation of inorganic arsenic. Part 2. Identification of aqueous phase organoarsenic species using multidimensional liquid chromatography and electrospray mass spectrometry / S. McSheehy, X. Guo, R. Sturgeon et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2005. – V.20. – P. 709.

95. Moreda-Pineiro, J. Determination of As, Bi and Se in acidified slurries of marine sediment, soil and coal samples by hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry / J. Moreda-Pineiro, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2002. – V. 17. – P. 721.

96. Moreda-Pineiro, J. Comparative study of different permanently-treated graphite tubes for the determination of As, Sb, and Se in natural waters by hydride generation-electrothermal atomic absorption spectrometry / J. Moreda-Pineiro,

C. Moscoso-Perez, P. Lopez-Mahia et al. // *Analytica Chimica Acta*. – 2001. – V. 431. – P. 157.

97. Moreda-Pineiro, J. Direct As, Bi, Ge, Hg and Se(IV) cold vapor/hydride generation from coal fly ash slurry samples and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry / J. Moreda-Pineiro, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2002. – V. 57. – P. 883.

98. Moreda-Pineiro, J. As, Bi, Sb and Sn determination in atmospheric particulate matter by direct solid sampling-hydride generation-electrothermal atomic absorption spectrometry / J. Moreda-Pineiro, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo et al. // *Talanta*. – 2007. – V. 71. – P. 1834.

99. Moreno, R. G. An electrochemical flow-cell for permanent modification of graphite tube with palladium for mercury determination by electrothermal atomic absorption spectrometry / R. Moreno, E. de Oliveira, J. Pedrotti et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2002. – V. 57. – P. 769.

100. Murphy, J. Simultaneous multi-element determination of hydride-forming elements by “ in-atomiser trapping ” electrothermal atomic absorption spectrometry on an iridium-coated graphite tube / J. Murthy, G. Schlemmer, I. Shuttler et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1999. – V. 14). – P. 1593.

101. Niedzielski, P. Speciation analysis of inorganic form of arsenic in ground water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry with in situ trapping in graphite tube / P. Niedzielski, M. Sienkiewicz // *Central European Journal of Chemistry*. – 2005. – V. 3. – P. 82.

102. Nobrega, J. UV photochemical generation of volatile cadmium species / J. Nobrega, R. Sturgeon, P. Grinberg et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2011. – V. 26. – P. 2519.

103. Qin, D. Ultraviolet vapor generation atomic fluorescence spectrometric determination of mercury in natural water with enrichment by on-line solid phase extraction / D. Qin, F. Gao, Z. Zhang et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2013. – V. 88. – P. 10.

104. Quadros, D. de. Mercury speciation by high-performance liquid chromatography atomic fluorescence spectrometry using an integrated microwave/UV interface. Optimization of a single step procedure for the simultaneous photo-oxidation of mercury species and photo-generation / D. de Qaudros, B. Campanella, M. Onor et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2014. – V. 101. – P. 312.

105. Quadros, D. de. Direct analysis of alcoholic beverages for the determination of cobalt, nickel and tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation / D. de Qaudros, D. Borges // *Microchemical Journal*. – 2014. – V. 116. – P. 244.

106. Ribeiro, A. S. Vapor generation coupled with furnace atomization plasma emission spectrometry for detection of mercury / A. Ribeiro, M. Vieira, P. Grinberg et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2009. – V. 24. – P. 689.

107. Ringmann, S. Microwave-assisted digestion of organoarsenic compounds for the determination of total arsenic in aqueous, biological, and sediment samples using flow injection hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry / S. Ringmann, K. Boch, W. Marquardt et al. // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – V. 452. – P. 207.

108. Rivaro, P. Mercury speciation in environmental samples by cold vapour atomic absorption spectrometry with in situ preconcentration on a gold trap / P. Rivaro, C. Ianni, F. Soggia et al. // *Microchimica Acta*. – 2007. – V. 158. – P. 345.

109. Robbins, W. Development of Hydride Generation Methods for Atomic Spectroscopic Analysis / W. Robbins, J. Caruso // *Analytical Chemistry*. – 1979. – V. 51. – P. 889A.

110. Rybinova, M. UV-photochemical vapour generation with in-situ trapping in a graphite tube atomizer for ultratrace determination of selenium / M. Rybinova, V. Cervený, P. Rychlovský // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2015. – V. 30. – P. 1752.

111. Sakamoto, M. Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism / M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2009. – V. 10. – P. 33.
112. Sanderson, R.T. *Chemical Bonds and Bond Energy* / R.T. Sanderson. – New York: Acad.Press, 1976. – 230 p.
113. Santos, E. J. dos. Determination of thimerosal in human and veterinarian vaccines by photochemical vapor generation coupled to ICP OES / E. dos Santos, A. Herrmann, A. dos Santos et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2010. – V. 25. – P. 1627.
114. Sanuki, S. Photocatalytic Reduction of Se (IV) and Se (VI) Ions Using TiO₂ Powders and Sacrificial Oxidation Reaction of HCOOH / S. Sanuki, K. Nobuaki // *J. Japan Inst. Metals*. – 2005. – V. 7. – P. 276.
115. Shen, Y. Integration of hydride generation and photochemical vapor generation for multi-element analysis of traditional Chinese medicine by ICP-OES / Y. Shen, C. Zheng, X. Jiang et al. // *Microchemical Journal*. – 2015. – V. 123. – P. 164.
116. Shuttler, I.L. Long-term stability of a mixed palladium-iridium trapping reagent for in situ hydride trapping within a graphite electrothermal atomizer / I.L. Shuttler, M. Feuerstein, G. Schlemmer // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1992. – V. 7. – P. 1299.
117. Sigrist, M. Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West Part of Santa Fe Province, Argentina / M. Sigrist, A. Albertengo, L. Brusa et al. // *Applied Geochemistry*. – 2013. – V. 39. – P. 43.
118. Silva, C. S. da. Determination of mercury in ethanol biofuel by photochemical vapor generation / C. da Silva, E. Oreste, A. Nunes et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2012. – V. 27. – P. 689.
119. Soil quality-extraction of trace elements in aqua regia: ISO 11466:1995. – International Organization for Standardization, 1995. – 6 p.

120. Stanisz, E. Solid-phase extraction with multiwalled carbon nanotubes prior to photochemical generation of cadmium coupled to high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry / E. Stanisz, M. Krawczyk, H. Matusiewicz // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2014. – V. 29. – P. 2388.

121. Sturgeon, R. Hydride Generation-Atomic Absorption Determination of Antimony in Seawater with in Situ Concentration in a Graphite Furnace / R. Sturgeon, S. Willie, S. Berman // *Analytical Chemistry*. – 1985. – V. 57. – P. 2311.

122. Sturgeon, R. Sequestration of volatile element hydrides by platinum group elements for graphite furnace atomic absorption / R. Sturgeon, S. Willie, G. Sproule et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 1989. – V. 44. – P. 667.

123. Sturgeon, R. Detection of Bromine by ICP-oe-ToF-MS Following Photochemical Vapor Generation / R. Sturgeon // *Analytical Chemistry*. – 2015. – V. 87. – P. 3072.

124. Sturgeon, R. Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation / R. Sturgeon, P. Grinberg // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2012. – V. 27. – P. 222.

125. Sturgeon, R. Photo- and thermo-chemical vapor generation of mercury / R. Sturgeon, V. Luong // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2013. – V. 28. – P. 1610.

126. Sturgeon, R. UV/spray chamber for generation of volatile photo-induced products having enhanced sample introduction efficiency / R. Sturgeon, S. Willie, Z. Mester // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2006. – V. 21. – P. 263.

127. Su, Y. Determination of trace mercury in geological samples by direct slurry sampling cold vapor generation atomic absorption spectrometry / Y. Su, K. Xu, Y. Gao et al. // *Microchimica Acta*. – 2007. – V. 160. – P. 191.

128. Sun, Y. C. On-line HPLC-UV/nano-TiO₂-ICPMS system for the determination of inorganic selenium species / Y. C. Sun, Y. C. Chang, C. K. Su // *Analytical Chemistry*. – 2006. – V. 78. – P. 2640.

129. Suzuki, T. Influence of speciation on the response from selenium to UV-photochemical vapor generation / T. Suzuki, R. Sturgeon, C. Zheng et al. // *Analytical sciences*. – 2012. – V. 28. – P. 807.

130. Tang, L. The determination of low-molecular-mass thiols with 4-(hydroxymercuric)benzoic acid as a tag using HPLC coupled online with UV/HCOOH-induced cold vapor generation AFS / L. Tang, F. Chen, L. Yang et al. // *Journal of chromatography B*. – 2009. – V. 877. – P. 3428.

131. Tsai, Y. Sequential photocatalyst-assisted digestion and vapor generation device coupled with anion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry for speciation analysis of selenium species in biological samples / Y. Tsai, C. Lin, I. Hsu et al. // *Analytica chimica acta*. – 2014. – V. 806. – P. 165.

132. Tsalev, D. Thermally stabilized iridium on an integrated carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part I. Optimization studies / D. Tsalev, A. D'Ulivo, L. Lampugnani et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1995. – V. 10. P. 1003.

133. Tsalev, D. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality / D. Tsalev, V. Slaveykova, L. Lampugnani et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2000. – V. 55. – P. 473.

134. Tsalev, D. Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 2. Hydride generation and collection, and behaviour of some organoelement species / D. Tsalev, A. D'Ulivo, L. Lampugnani et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1996. – V. 11. – P. 979.

135. Tsalev, D. Vapor generation or electrothermal atomic absorption spectrometry? Both! / D. Tsalev // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2000. V. – 55. – P. 917.

136. Veber, M. Determination of Selenium and Arsenic in Mineral Waters With Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry / M. Veber, K. Cujes, S. Gomiscek // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1994. – V. 9. – P. 285.

137. Vieira, M. Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation / M. Vieira, A. Ribeiro, A. Curtius et al. // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2007. – V. 388. – P. 837.

138. Vieira, M. A. Determination of arsenic in sediments, coal and fly ash slurries after ultrasonic treatment by hydride generation atomic absorption spectrometry and trapping in an iridium-treated graphite tube / M. Vieira, B. Welz, A. Curtius // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2002. – V. 57. – P. 2057.

139. Volynsky, A. B. Catalytic processes in graphite furnaces for electrothermal atomic absorption spectrometry / A. B. Volynskiy // *Spectrochimica Acta Part B*. – 1996. – V. 51. – P. 1573.

140. Volynsky, A. B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach / A. B. Volynskiy // *Spectrochimica Acta Part B*. – 1998. – V. 53. – P. 509.

141. Volynsky, A. B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects / A. B. Volynsky // *Spectrochimica Acta Part B*. – 1998. – V. 53. – P. 1607.

142. Volynsky, A. B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry / A. B. Volynsky // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2004. – V. 59. – P. 1799.

143. Walcerz, M. Continuous flow hydride generation for the preconcentration and determination of arsenic and antimony by GFAAS / M. Walcerz, S. Garbos, E. Bulska et al. // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1994. – V. 350. – P. 662.

144. Wang, Y. Dual-mode chemical vapor generation for simultaneous determination of hydride forming and non-hydride forming elements by atomic

fluorescence spectrometry / Y. Wang, K. Xu, X. Jiang et al. // *Analyst*. – 2014. – V. 139. – P. 2538.

145. Willie S. N. First order speciation of As using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with in-situ trapping of the arsine in a graphite furnace / S. N. Willie // *Spectrochimica Acta Part B*. – 1996. – V. 51. – P. 1781.

146. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition [Электронный ресурс] // WHO publications. – 2011. – P. 315. Режим доступа: http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf?ua=1 (дата обращения 12.10.2015).

147. Wu, P. Applications of chemical vapor generation in non-tetrahydroborate media to analytical atomic spectrometry / P. Wu, L. He, C. Zheng et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2010. – V. 25. – P. 1217.

148. Xia, H. Matrix-assisted UV-photochemical vapor generation for AFS determination of trace mercury in natural water samples: a green analytical method / H. Xia, X. Liu, K. Huang et al. // *Spectroscopy Letters*. – 2010. – V. 43. – P. 550.

149. Yan, X. Vapour generation atomic absorption spectrometry / X. Yan, Z. Ni // *Analytica chimica acta*. – 1994. – V. 291. – P. 89.

150. Yang, L. In situ preconcentration and determination of trace arsenic in botanical samples by hydride generation-graphite furnace atomic absorption spectrometry with Pd–Zr as chemical modifier / L. Yang, D. Zhang // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – V. 491. – P. 91.

151. Yang, W. Preconcentration and in-situ photoreduction of trace selenium using TiO₂ nanoparticles, followed by its determination by slurry photochemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry / W. Yang, Y. Gao, L. Wu et al. // *Microchimica Acta*. – 2014. – V. 181. – P. 197.

152. Yin, Y. Photo-induced chemical vapour generation with formic acid: novel interface for high performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry hyphenated system and application in speciation of mercury / Y. Yin,

J. Liu, B. He et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2007. – V. 22. – P. 822.

153. Yin, Y. Vapour generation at a UV/TiO₂ photocatalysis reaction device for determination and speciation of mercury by AFS and HPLC-AFS / Y. Yin, J. Liang, L. Yang et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2007. – V. 22. – P. 330.

154. Yin, Y. A new vapor generation system for mercury species based on the UV irradiation of mercaptoethanol used in the determination of total and methyl mercury in environmental and biological samples by atomic fluorescence spectrometry / Y. Yin, J. Qin, L. Yang et al. // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2007. – V. 388. – P. 831.

155. Yin, Y. Simple interface of high-performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry hyphenated system for speciation of mercury based on photo-induced chemical vapour generation with formic acid in mobile phase as reaction reagent / Y. Yin, J. Liu, B. He et al. // *Journal of chromatography A*. – 2008. – V. 1181. – P. 77.

156. Yin, Y. Mercury speciation by a high performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry hyphenated system with photo-induced chemical vapour generation reagent in the mobile phase / Y. Yin, J. Liu, B. He et al. // *Microchimica Acta*. – 2009. – V. 167. – P. 289.

157. Yin, Y. Possible alkylation of inorganic Hg (II) by photochemical processes in the environment / Y. Yin, B. Chen, Y. Mao et al. // *Chemosphere*. – 2012. – V. 88. – P. 8.

158. Yin, Y. Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry / Y. Yin, J. Liu, G. Jiang // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2011. – V. 30. – P. 1672.

159. Zeng, Y. Photochemical vapor generation for removing nickel impurities from carbon nanotubes and its real-time monitoring by atomic fluorescence

spectrometry / Y. Zeng, C. Zheng, X. Hou et al. // *Microchemical Journal*. – 2014. – V. 117. – P. 83.

160. Zhang, H. Sunlight and iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater / H. Zhang, S. Lindberg // *Environmental Science and Technology*. – 2001. – V. 35. – P.. 928.

161. Zheng, C. Photo-induced chemical vapor generation with formic acid for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of mercury: potential application to mercury speciation in water / C. Zheng, Y. Li, Y. He et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2005. – V. 20. – P. 746.

162. Zheng, C. Temperature and nano-TiO₂ controlled photochemical vapor generation for inorganic selenium speciation analysis by AFS or ICP-MS without chromatographic separation / C. Zheng, L. Wu, Q. Ma et al. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2008. – V. 23. – P. 514.

163. Zheng, C. UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements / C. Zheng, Q. Ma, L. Wu et al. // *Microchemical Journal*. – 2010. – V. 95. – P. 32.

164. Zheng, C. UV Photochemical Vapor Generation Sample Introduction for Determination of Ni, Fe, and Se in Biological Tissue by Isotope Dilution ICPMS / C. Zheng, L. Yang, R. Sturgeon et al. // *Analytical chemistry*. – 2010. – V. 82. – P. 3899.

165. Zheng, C. High-yield UV-photochemical vapor generation of iron for sample introduction with inductively coupled plasma optical emission spectrometry / C. Zheng, R. Sturgeon, C. Brophy et al. // *Analytical chemistry*. – 2010. – V. 82. – P. 2996.

166. Zheng, C. Versatile thin-film reactor for photochemical vapor generation / C. Zheng, R. Sturgeon, C. Brophy et al. // *Analytical chemistry*. – 2010. – V. 82. – P. 3086.

167. Zheng, C. UV photochemical vapor generation and in situ preconcentration for determination of ultra-trace nickel by flow injection graphite

furnace atomic absorption spectrometry / C. Zheng, R. Sturgeon, X. Hou // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2009. – V. 24. – P. 1452.

168. Zhu, Z. High-efficiency photooxidation vapor generation of osmium for determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry / Z. Zhu, C. Huang, H. Zheng et al. // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2014. – V. 29. – P. 506.

169. Беккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Беккер, М.: Техносфера, 2009. – 528 с.

170. Белов, Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г. В. Белов, М.: Научный мир, 2002. – 185 с.

171. Бровко, И. Атомно-абсорбционное определение мышьяка и селена гидридным методом с накоплением элементов в графитовой трубке / И. Бровко // Журнал аналитической химии. – 1987. – Т. 42. – С. 1627.

172. Бровко, И. Определение сурьмы и висмута, основанное на термическом разложении их гидридов и накоплении элементов в электротермическом атомизаторе / И. Бровко // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 42. – С. 1987.

173. Бурылин, М. Ю. Новый перманентный цирконий-иридиевый модификатор на основе активированного угля для электротермического атомно-абсорбционного определения легколетучих элементов / М. Ю. Бурылин, З. А. Темердашев, И. М. Велигодский // Перспективные материалы. – 2009. – № 5. – С. 91.

174 Лапердина, Т. Г. Определение ртути в природных водах / Т. Г. Лапердина, 2000. – 222 с.

175. Полуэктов, Н. С. Определение миллиграммовых количеств ртути по атомному поглощению в газовой фазе / Н. С. Полуэктов, Р. А. Виткун, Ю. В. Зелюкова // Журнал аналитической химии. – 1964. – Т. 19. – С. 937.

176. Пупышев, А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А.А. Пупышев, Москва: Техносфера, 2009. – 784 с.

177. Рохлин, Г. Н. Разрядные источники света / Г.Н. Рохлин, М.: Энергоатомиздат, 1991. – 720 с.

178. Сырье и продукты пищевые: Атомно-абсорбционный метод определения мышьяка: ГОСТ Р 51766-2001. – М.: Изд-во стандартов, 2011. – 10 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 – Методы определения элементов с использованием техники ФХГ

Метод	Элемент	Предел обнаружения, мкг/л	Ссылка и комментарии
ИСП-АЭС	Hg	0,3	[113]
		0,1	[166]
		-	[53]
	As	1,4	[115]
		0,14	[166], многоэлементная схема
АФС	Hg	0,1	[82], ВЭЖХ-разделение форм
		0,01	[64]
		0,085	[155], ВЭЖХ-разделение форм
		0,03	[148], без добавления НМОС
		0,0008	[40], предконцентрирование с ДДТК
		0,003	[161]
		1,0	[152], ВЭЖХ-разделение форм
		0,01	[153], ВЭЖХ-разделение форм
		0,02	[55]
		0,53	[156] ВЭЖХ-разделение форм
		0,15	[104]
		0,02	[77]
		0,00003	[103], предконцентрирование с ДДТК
		0,07	[1]
		0,08	[83]
	As	0,5	[163]
МП-АЭС	Hg	15	[90], многоэлементная схема
	As	11	
ДБР-АЭС	Hg	0,19	[59]
АПВП-АЭС	Hg	0,25	[106]

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 – Условия ЭТААС-определения мышьяка с генерацией и
концентрированием паров арсина

Модификатор	Атомизатор	$T_{\text{конц}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{атомиз}}, ^\circ\text{C}$	Ссылка
4 мкг Pd	ГП с поперечным нагревом	200–600	2700	[3]
2 мкг Pd	ГП	600	2400	[62]
10 мкг Pd	ГП с пиропокрытием / ГП из электрографита	400	2400	[143]
4 мкг Pd	ГП с поперечным нагревом	300	2200	[136]
1 мкг Pd	ГП с пиропокрытием	300	2400	[78]
Pd	ГП с пиропокрытием + платформа	200	2600	[15]
Pd	ГП с пиропокрытием + платформа	160	2500	[79]
1 мкг Pd	ГП с поперечным нагревом	400	2500	[89]
2 мкг Pd	ГП с поперечным нагревом	700	2400	[61]
10 мкг Pd	ГП с поперечным нагревом	200	2600	[19]
4 мкг Pd, 4 мкг Pt, 4 мкг Rh, 4 мкг Ru	ГП с пиропокрытием + платформа	100–1000 плато	2600	[122]
5 мкг Pd	ГП	600	2400	[32]
100 мкг Ir	ГП	300	2100– 2220	[145]
Ir	ГП с поперечным нагревом	300	2300	[18]
Ir	ГП с поперечным нагревом	1000	2100	[97]
150 мкг Ir	ГП с поперечным нагревом	300	2200	[14]
Ir	ГП с поперечным нагревом	1000	2000	[98]

Продолжение таблицы Б.1

Модификатор	Атомизатор	T _{конц.} , °C	t _{атомиз.} , °C	Ссылка
Ir	ГП с поперечным нагревом	400	–	[107]
180 мкг Ir	ГП с пиропокрытием + платформа	300	2100	[17]
Ir	ГП с пиропокрытием + платформа	100	2500	[95]
500 мкг Ir	ГП с поперечным нагревом	150	2100	[138]
50 мкг Pd + 50 мкг Ir	ГП с пиропокрытием	350	2400	[30]
50 мкг Pd + 50 мкг Ir	ГП с пиропокрытием	250	2050	[116]
25 мкг Pd + 250 мкг Zr	ГП	850	2200	[150]
100 мкг Ir, 100 мкг Pt, 100 мкг Re	Вольфрамовый атомизатор	Pt – 100–200 Ir, Re – 700–900	Ir - 2300, Pt - >3200	[31]
Pd, Ni, нитрат Mg	ГП с пиропокрытием + платформа	Pd (200), Ni (200), Mg (100)	2000	[101]
10 мкг Pd + 200 мкг Zr,	ГП с пиропокрытием / ГП из электрографита	800–900	2250	[43]
5000 мкг W, 500 мкг Ir, 5000 мкг Zr	ГП с поперечным нагревом	Zr 1000, W 800 Ir 20	2000	[10]
30 мкг Ir, 180 мкг Zr	ГП с поперечным нагревом	Ir (300)	2200	[100]
W + Pt	ГП с пиропокрытием + платформа	650	2600	[65]
2 мкг Ir + 110 мкг Zr, 2 мкг Ir + 240 мкг W	ГП с поперечным нагревом	Zr–Ir 500 W–Ir 400	2050	[132, 134]

Продолжение таблицы Б.1

Модификатор	Атомизатор	$T_{\text{конц.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{атомиз.}}, ^\circ\text{C}$	Ссылка
1) 50 мкг Pd + 50 мкг Ir (на платформе по 20 мкг Pd и Ir) 2) 100 мкг Ir + 20 мкг Mg (на платформе 40 мкг Ir и 8 мкг Mg) 3) 100 мкг Ir 4) 270 мкг Zr, 550 мкг W, 280 мкг Nb, 540 мкг Ta	ГП с пиропокрытием / ГП с пиропокрытием + платформа	Pd/Ir – 100 и выше Ir, Ir/Mg – 400 и выше Zr – 750–850 W–850	2200	[56]
1000 мкг Ir, 350 мкг Zr, 700 мкг W	ГП с поперечным нагревом	700 (Ir), 800 (Zr)	2200 (Ir), 2100 (Zr)	[96]

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.1 – Температурные программы для обработки печи сорбентами-модификаторами согласно литературным данным (нд – нет данных)

Ссылка	Модификатор	Определяемый элемент	Число дозирования	Объем дозировки, мкл	Концентрация раствора, мг/л	Совокупная масса, мг	Температурная программа			
							t, °C	Подъем (°C c ⁻¹)	Время выдерживания, с	Поток аргона, (л/мин)
[96]	Ir, ZrC, WC, NbC, LaO, BeO, CrO, CrC, TaC, VC	As, Sb, Se	5	100	2500	1,25	150	30	40	нд
							200	20	30	нд
							2000	нд	5	нд
[138]	Ir	As	25	40	500	0,5	150	15	60	0,25
							1300	100	15	0,25
							1300	0	6	0,25
							2100	1000	10	0
							2200	100	6	0,25
[39]	Au, Ir, Rh	Hg	5	50	1000	0,25	110	10	50	2
							160	30	50	2
							900 Au 1500	50	10	0,1
							1000Au	1	5	2