

ООО “КОРТЭК”

Утверждаю

Заместитель директора  
ООО “Кортэк”

\_\_\_\_\_ А.Ю. Садагов

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**

**ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ**

**АЛЮМИНИЯ, БАРИЯ, БЕРИЛЛИЯ, ВАНАДИЯ, ВИСМУТА, ЖЕЛЕЗА, КАДМИЯ, КАЛИЯ,  
КОБАЛЬТА, КРЕМНИЯ, ЛИТИЯ, МАГНИЯ, МАРГАНЦА, МЕДИ, МОЛИБДЕНА,  
МЫШЬЯКА, НАТРИЯ, НИКЕЛЯ, ОЛОВА, СВИНЦА, СЕЛЕНА, СЕРЕБРА, СТРОНЦИЯ,  
СУРЬМЫ, ТАЛЛИЯ, ТЕЛЛУРА, ТИТАНА, ХРОМА, ЦИНКА В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И  
СТОЧНЫХ ВОДАХ НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ “КВАНТ.Z” С  
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**

**МОСКВА  
2023**

## 1. Назначение и область применения

Настоящие методические рекомендации могут быть использованы при проведении измерения массовых концентраций алюминия, бария, бериллия, ванадия, висмута, железа, кадмия, калия, кальция, кобальта, кремния лития, магния, марганца, меди, молибдена, мышьяка, натрия, никеля, олова, свинца, селена, серебра, стронция, сурьмы, таллия, теллура, титана, хрома, цинка в питьевых, природных и сточных водах на атомно-абсорбционных (АА) спектрометрах с электротермической атомизацией и зеемановской коррекцией фонового (неатомного) поглощения резонансного излучения типов КВАНТ.З.

Диапазоны определяемых концентраций элементов и предельно-допустимые концентрации (ПДК) этих элементов в питьевой воде, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазоны определяемых концентраций и ПДК

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мкг/л	Предельно-допустимые концентрации элементов в питьевой воде, мкг/л
Алюминий	5–100	500
Барий	5–200	100
Бериллий	0.1–2.0	0.2
Ванадий	5–200	100
Висмут	5–200	100
Железо	10–500	300
Калий	100–2000	-
Кадмий	0.1–2.0	1.0
Кобальт	1–100	100
Кремний	50–500	10000
Литий	5–50	30
Магний	5–100	-
Марганец	0.5–5.0	100
Медь	1–50	1000
Молибден	5–50	250
Мышьяк	2–100	50
Натрий	20–400	-
Никель	5–200	100
Олово	5–100	35
Свинец	1–50	30
Селен	1–50	10
Серебро	0.5–10	50
Стронций	5–100	7000
Сурьма	5–100	50
Таллий	0.1–100	0.1
Теллур	10–100	10
Титан	10–200	100
Хром	1–10	50
Цинк (на линиях 213,9 нм и 307,6 нм)	10*–5000	1000

## 2. Метод измерений

Метод измерений основан на измерении абсорбционности (оптической плотности) атомного пара определяемого элемента, получаемого при электротермической атомизации пробы в быстро нагреваемой графитовой печи. Измерения оптической плотности атомного пара производятся на резонансной спектральной линии элемента, излучаемой соответствующей лампой с полым катодом (ЛПК). Для коррекции фонового (неатомного) поглощения используется обратный эффект Зеемана при наложении параллельного переменного магнитного поля на аналитическую ячейку. Измеряемая оптическая плотность атомного пара определяемого элемента однозначно связана с концентрацией этого элемента в анализируемой пробе градуировочной зависимостью, определяемой в процессе градуировки. Градуировка производится по трем - четырем градуировочным растворам, включая фоновый (нулевой или бланковый) раствор. Из таблицы 1 следует, что ПДК некоторых элементов превышают верхнюю границу диапазона определяемых концентраций. В этом случае анализируемая проба разбавляется фоновым раствором. Это позволит снизить систематическую составляющую погрешности измерений. Ориентировочные значения концентраций элементов в градуировочных растворах и рекомендуемые факторы разбавления приведены в таблице 2.

*Таблица 2*

*Градуировочные растворы и рекомендуемые факторы разбавления проб питьевой воды*

Элемент	Градуировочные растворы, мкг/л	Фактор разбавления, раз	Сигнал абсорбции для первого стандарта, Б (аликвота 5мкл)
Алюминий	0-10-20-30-40	10	Al (20) – 0.15
Барий	0-20-40-60-80	2	Ba (40) – 0.15
Бериллий	0-0.5-1.0	1	Be (0.5) – 0.10
Ванадий	0-25-50-75-100	1	V (50) – 0.15
Висмут	0-40-80	1	Bi (40) – 0.20
Железо	0-50-100-150-200	5	Fe (100) – 0.15
Кадмий	0-0.5-1-1.5-2	1	Cd (1) – 0.20
Калий	0-1000-2000	-	K(1000) – 0,12
Кобальт	0-20-40	5	Co (20) – 0.10
Кремний	0-200-400	50	Si (200) – 0.12
Литий	0-20-40	20	Li (20) – 0.10
Магний	0-50-100	-	Mg(50) – 0.15
Марганец	0-2-4	10	Mn (2) – 0.12
Медь	0-10-20-30-40	50	Cu (20) – 0.18
Молибден	0-20-40-60-80	5	Mo (40) – 0.200
Мышьяк	0-10-20-30-40	1	As (20) – 0.15
Натрий	0-300-600		Na (300) – 0.150
Никель	0-100-200	1	Ni (100) – 0.15
Олово	0-25-50-75-100	1	Sn (50) – 0.10
Свинец	0-10-20-30-40	1	Pb (10) – 0.10
Селен	0-20-40	1	Se (20) – 0.10
Серебро	0-2-4	10	Ag (2) - 0.17
Стронций	0-10-20	100	Sr (10) – 0.2
Сурьма	0-50-100	1	Sb (50) – 0.15

Таллий	0–40–80	1	Tl (40) – 0.20
Теллур	0–25–50	1	Te (25) – 0.10
Титан	0–100–200	1	Ti (100) – 0.05
Хром	0–5–10	10	Cr (5) – 0.10
Цинк	0-2-4	100	Zn (2) – 0.150
	0–2000–4000	10	Zn (2000) – 0.150

Для измерения концентраций превышающих верхнюю границу градуировочного диапазона, указанного в таблице 2, следует применять разбавление проб фоновым раствором. Не допускается проведение измерений раствор с общим содержанием кислот более 5%.

### 3. Инструментальные параметры спектрометра

К спектральным параметрам спектрометра относятся рекомендуемая резонансная длина волны определяемого элемента и ток источника резонансного излучения (ЛПК), приведенные в таблице 3.

**Таблица 3**  
**Спектральные параметры АА определения элементов**

Элемент	Длина волны резонансной линии, нм	Ток ЛПК, мА
Алюминий	309.3	30
Барий	553.6	50
Бериллий	234.9	20
Бор	249.8	50
Ванадий	318.5	50
Висмут	<b>306.8</b>	10
Железо	<b>386.0</b>	25
Кадмий	228.8	8
Золото	242.8	25
Калий	<b>766.5</b>	15
Кремний	251.6	25
Кобальт	240.7	30
Литий	670.8	15
Магний	<b>285.2</b>	25
Марганец	279.5	25
Медь	324.8	15
Молибден	313.3	50
Мышьяк	193.7	25
Натрий	<b>330.3</b>	15
Никель	<b>352.5</b>	30
Олово	<b>286.3</b>	25
Свинец	283.3	15
Селен	196.0	25
Серебро	328.1	10
Стронций	460.7	25
Сурьма	<b>231.2</b>	25
Таллий	276.8	10
Теллур	214.3	10

Титан	364.3	50
Хром	357.9	30
Цинк	213,9	15
	<b>307.6</b>	20

Большинства элементов рекомендуется определять на аналитических, наиболее чувствительных, резонансных спектральных линиях. *Висмут, железо, калий, магний, натрий, никель, олово, свинец и сурьму* рекомендуется определять на вторичных, менее чувствительных, резонансных спектральных линиях. У висмута, железа, никеля, олова, свинца и сурьмы рекомендуемые резонансные линии являются более яркими, а потери чувствительности на них незначительны и, таким образом, они обеспечивают более низкие пределы обнаружения и лучшую сходимость АА измерений. Кроме того, в АА спектрометр КВАНТ.Z с зеемановской коррекцией фона градуировочные зависимости элементов на рекомендуемых линиях более линейны. Определение *калия, магния, натрия и цинка* на аналитических резонансных линиях практически невозможно из-за высокой чувствительности АА измерений и чрезвычайно большой распространенности этих элементов в объектах окружающей среды (водах, воздухе, материалах, химических реактивах и пр.). В связи с этим, при работе в обычных лабораторных условиях наблюдаются частые выбросы, результаты измерения нестабильны и мало надежны.

Ток ЛПК является важной характеристикой источника спектрального излучения, определяющей ресурс лампы, а для некоторых элементов и аналитические характеристики прибора. К таким элементам относятся кадмий, свинец, серебро, висмут, таллий, теллур. Превышение токов для ЛПК на эти элементы приводит к резкому уменьшению чувствительности, снижению ресурса и выходу ЛПК из строя.

Программа нагрева графитовой печи состоит из стадии испарения, трех стадий пиролиза, стадии атомизации и стадии очистки. Параметры этих стадий существенно влияют на воспроизводимость и чувствительность определения элементов.

Выпаривание воды из аликвоты анализируемой пробы происходит на первых двух стадиях программы нагрева, поэтому параметры этих стадий не зависят от определяемого элемента, а определяются дозируемой аликвотой. Рекомендуемые параметры программ на этих стадиях приведены в таблице 4.

Таблица 4

Параметры программ нагрева графитовой печи на первых двух стадиях

Аликвота, мкл	Испарение				Испарение 2			
	Наращение, с	Выдержка, с	Температура, С° *	Газ*	Наращение, с	Выдержка, с	Температура, С° *	Газ*
5	3	5	90	О	3	5	110	О
10	3	10	90	О	3	10	110	О
15	3	15	90	О	3	15	110	О
20	3	20	90	О	3	25	110	О
25	3	25	90	О	3	30	110	О
30	3	30	90	О	3	30	110	О

\* Приведенные значения температур для разных экземпляров спектрометра могут отличаться на  $\pm 10$  градусов от номинальных значений.

Следующие стадии программы зависят в основном от определяемого элемента. На стадиях **Пиролиза** сухой остаток пробы может быть нагрет до температуры, при которой определяемый элемент еще не атомизируется. Для каждого элемента существует максимальная температура пиролиза, которая в определенной степени зависит и от матричного состава анализируемой пробы. При проведении ЭТАА анализа вод (питьевых, поверхностных, грунтовых, минерализованных сточных) нет необходимости проводить стадию пиролиза при максимальных температурах. Максимальные значения температуры пиролиза целесообразно использовать только в тех случаях, когда в анализируемой пробе содержатся компоненты, генерирующие неатомное поглощение и, которые можно разложить (деструктурировать) при нагревании на стадии пиролиза. Определение максимальной температуры пиролиза следует производить для конкретной пробы, используя зависимость сигнала АА абсорбционности от температуры на стадии пиролиза.

На стадии **Атомизация** происходит испарение пробы и атомизация определяемого элемента. На этой стадии происходит регистрация АА сигнала. Температура на этой стадии должна на 50-100 градусов превышать температуру, гарантирующую полную атомизацию элемента. Эта оптимальная температура атомизации определяется по зависимости сигнала АА абсорбционности от температуры на стадии **Атомизация**.

На стадии **Пиролиз 1** устанавливаются следующие параметры:

Наращение: 3 с

Выдержка: 5 с

Температура: 150 °С

Рекомендуемые параметры стадий **Пиролиза** и **Атомизация** программы нагрева графитовой печи приведены в таблице 5. Приведенные значения температуры стадии Пиролиза 3 не являются максимальными, однако они обеспечивают проведение ЭТААС анализа большинства вод различного происхождения и состава.

Таблица 5

Параметры программы нагрева графитовой печи на стадиях

**Пиролиз, Атомизация и Очистка**

Элемент	Пиролиз 3				Атомизация				Очистка			
	Наращение, с	Выдержка, с*	Температура, °С**	Газ	Наращение, мс	Выдержка, мс	Температура, С	Газ*	Наращение, с	Выдержка, мс	Температура, С	Газ*
Алюминий	3	5	900	О	0	500	2350	3	0	500	2600	О
Барий	3	5	900	О	0	500	2700	3	0	500	2750	О
Бериллий	3	5	800	О	0	500	2500	3	0	500	2600	О
Бор	3	5	950	О	0	500	2700	3	0	500	2750	О
Ванадий	3	5	950	О	0	500	2700	3	0	500	2750	О
Висмут	3	5	300	О	0	500	2000	3	0	500	2200	О
Железо	3	5	800	О	0	500	2300	3	0	500	2400	О
Золото	3	5	500	О	0	500	2000	3	0	500	2200	О
Кадмий	3	5	150	О	0	500	1800	3	0	500	2100	О
Калий	3	5	500	О	0	500	2100	3	0	500	2300	О
Кобальт	3	5	900	О	0	500	2300	3	0	500	2500	О
Кремний	3	5	950	О	0	500	2500	3	0	500	2600	О
Литий	3	5	500	О	0	500	2300	3	0	500	2500	О
Магний	3	5	500	О	0	500	1900	3	0	500	2200	О
Марганец	3	5	600	О	0	500	2100	3	0	500	2300	О
Медь	3	5	800	О	0	500	2300	3	0	500	2500	О
Молибден	3	5	950	О	0	500	2700	3	0	500	2750	О
Мышьяк	3	5	800	О	0	500	2500	3	0	500	2600	О
Натрий	3	5	300	О	0	500	2000	3	0	500	2400	О
Никель	3	5	900	О	0	500	2400	3	0	500	2600	О
Олово	3	5	600	О	0	500	2300	3	0	500	2600	О
Свинец	3	5	300	О	0	500	2100	3	0	500	2300	О
Селен	3	5	400	О	0	500	2300	3	0	500	2500	О
Серебро	3	5	300	О	0	500	1900	3	0	500	2200	О
Стронций	3	5	800	О	0	500	2500	3	0	500	2600	О
Сурьма	3	5	500	О	0	500	2200	3	0	500	2400	О
Таллий	3	5	300	О	0	500	1900	3	0	500	2200	О
Теллур	3	5	300	О	0	500	2000	3	0	500	2200	О
Титан	3	5	950	О	0	500	2700	3	0	500	2750	О
Хром	3	5	900	О	0	500	2300	3	0	500	2600	О
Цинк	3	5	300	О	0	500	1900	3	0	500	2300	О

\* для аликвот больше 5мкл, выдержка стадии Пиролиз 2 можно увеличивать до 10-15 с

\*\* приведены средние, но не максимальные, значения температур пиролиза.

**Очистка** длительностью 500 мс проводится три раза. Газ на **Пиролизе 4** всегда открыт.

При приготовлении калибровочных и рабочих растворов большинства элементов можно использовать дистиллированную воду и только для калия, магния и натрия необходима бидистиллированная или деионизированная вода. С целью увеличения срока использования

калибровочных и стандартных рабочих растворов возможно добавлять в них концентрированную азотную кислоту из расчета 5-10 мкл кислоты на 1000 мкл раствора, что соответствует 0,5-1% раствору концентрированной азотной кислоты. Необходимо использовать кислоту только квалификации ХЧ или ОСЧ и крайне тщательно контролировать ее чистоту. Но любая добавка кислоты может внести дополнительные загрязнения в пробу, по возможности этого стоит избегать.

При определении **мышьяка и селена** необходимо всегда использовать химические модификаторы. Без модификаторов поведение этих элементов нестабильно: чувствительность АА измерений низка, результаты невоспроизводимы, максимальные температуры пиролиза не превышают 200°C. При определении мышьяка используется никель (в форме нитрата), при этом концентрация никеля в анализируемом растворе должна быть не менее 100 мг/л. При определении селена используется палладий (в форме нитрата), при этом концентрация палладия в анализируемом растворе должна быть не менее 20 мг/л.

При определении **кадмия, свинца, серебра, висмута и таллия** можно использовать палладиевый модификатор (в форме нитрата) с целью увеличения максимальной температуры пиролиза на 200-300 градусов. Минимальная концентрация палладия в анализируемом растворе составляет 20 мг/л.

Палладиевый модификатор способствует некоторому увеличению чувствительности и снижению влияний матричных компонентов при определении **меди, олова, теллура**. Минимальная концентрация палладия в анализируемом растворе составляет 20 мг/л.

При определении **хрома, бериллия, лития** для увеличения чувствительности в качестве химического модификатора можно использовать магний (в форме нитрата). Минимальная концентрация магния в анализируемом растворе составляет 50 мг/л.

При определении **бора** в качестве химического модификатора необходимо использовать кальций (в форме нитрата). Концентрация кальция в анализируемом растворе составляет 500-1000 мг/л.

Определение **алюминия, бериллия, серебра, бария и олова** целесообразно производить в вольфрамизированной графитовой печи. Процедура вольфрамизации графитовой печи состоит в дозировании в печь 40 мкл раствора с концентрацией вольфрама 1 г/л (можно использовать ГСО на вольфрам) и нагревании печи по программе «Вольфрамизация». После испарения воды и нагревании печи до температуры 2700°C внутренняя поверхность печи оказывается покрытой слоем вольфрама. Благодаря высокой температуре плавления 3422°C вольфрам все время остается на поверхности, выполняя роль постоянного модификатора. Наличие вольфрама весьма благотворно влияет на АА определение вышеуказанных элементов. Например, минимальная температура атомизации алюминия снижается с 2600 до 2350°C, при этом повышается чувствительность АА измерений. При относительно низкой температуре атомизации алюминия улучшается сходимость результатов измерений. Хотя при определении бериллия и олова не наблюдается столь значительного влияния вольфрама на температуры атомизации, однако сходимость результатов АА измерений заметно улучшается.



Для улучшения СКО при анализе **кислых проб** можно использовать Triton X-100. Содержание тритона в анализируемом растворе: на 1000 мкл анализируемого образца добавляется 10 мкл 0,1% раствора Triton.

**Обычный способ применения химических модификаторов (в растворах) заключается в введении в градуировочные и анализируемые растворы модификатора в необходимой концентрации.**

Для решения некоторых аналитических задач целесообразно использовать графитовые печи без пиролитического покрытия (НП печи). Такие печи имеют существенные преимущества перед печами с пиролитическим покрытием (П печи) при определении **висмута, золота, кадмия, калия, магния, мышьяка, натрия, серебра, свинца, селена, сурьмы, таллия, цинка** при определённых обстоятельствах. Чувствительность определения этих элементов в НП печах в различной степени меньше, чем в П печах. Для **калия, магния, натрия и цинка** это даже очень полезно, поскольку уменьшаются фоновые сигналы от дистиллированной воды, что может быть полезно для определения малых концентраций этих элементов или при работе с относительно грязным фоном. НП печи позволяют получить следующие преимущества:

Во-первых, ОСКО результатов измерений в НП печах меньше, чем в П печах. По-видимому, это связано с тем, что в более пористой НП печи капля жидкости при испарении лучше локализуется в центре печи. В НП печах можно эффективно использовать большие аликвоты, вплоть до 30 мкл. Такие аликвоты ведут себя неадекватно в П печах. Аликвота 30 мкл необходима, например, при определении таллия в питьевой воде (ПДК таллия в питьевой воде равно 0,1 мкг/л).

Важным преимуществом НП печей является отсутствие влияния азотной кислоты (вплоть до концентраций азотной кислоты в анализируемом образце 1 М $\approx$ 6,3%) на метрологические характеристики и результаты измерений. Этот эффект наиболее ярко проявляется для селена, мышьяка, серебра, золота. При использовании НП печей нет необходимости добавки Triton X-100.

Для снижения чувствительности при работе с некоторыми макроэлементами, такими как **натрий, калий, магний, кальций** возможно использовать открытие газа на стадии атомизации. Это приводит к радикальному снижению чувствительности (от трёх до десяти раз), так как происходит вынос части аналита потоком аргона во время атомизации. Таким снижением чувствительности можно упростить решение аналитических задач, связанных с элементами, содержание которых в обычных условиях слишком велико для электротермического прибора.

Таким образом, для определения концентраций **мышьяка, селена, кадмия, свинца, цинка, висмута, таллия, сурьмы, серебра, золота** в пробах с содержанием азотной кислоты на уровне 1 М графитовые печи без пиролитического покрытия обеспечивают лучшую сходимость и правильность результатов измерений. Кроме того, графитовые печи без пиропокрытия лучше работают при определении вышеуказанных элементов в пробах с высоким солевым фоном: морские воды, рассолы и др. При определении **цинка (на линии 213,9 нм), натрия, калия, магния** меньшая чувствительность в печах без пиропокрытия позволяет существенно (в 2-10 раз) уменьшить фоновые сигналы от дистиллированной воды.

Напоминаем, что мы не рекомендуем определять на спектрометре пробы с кислотностью выше 0,1 – 0,2 М. Это приводит к порче металлических и графитовых деталей атомизатора. При работе с кислыми пробами особенно важно тщательно проводить ежедневное ТО прибора, кроме того, необходимо проводить это ТО в процессе работы (например, каждые 50 проб).

Необходимо подчеркнуть, что настоящие рекомендации лишь очерчивают рамки инструментальных параметров и аналитических подходов. Конкретные значения большинства параметров прибора, в том числе, значений температуры пиролиза и атомизации, концентраций химических модификаторов, факторов разбавления анализируемых проб и др. определяются составом и свойствами анализируемой пробы и определяются в процессе разработки соответствующей методики количественного химического анализа.

## ПОДРОБНЕЕ О МОДИФИКАТОРАХ

Модификаторы – вещества изменяющие поведения определяемого элемента в графитовой печи. Модификаторы нужны для того, чтобы минимизировать случайные и систематические погрешности измерения концентрации элемента в анализируемом образце.

Прежде чем перейти к описанию пар элемент-модификатор, рассмотрим поведение элементов в нагреваемой графитовой печи. Для каждого элемента существует температура, начиная с которой элемент начинает испаряться или атомизироваться. Фактически – это максимальная температура пиролиза в нашей температурной программе. Хотя эта температура и коррелируется с температурой плавления элемента, однако, она не является такой же физической константой.

Элементы условно можно разделить на *легколетучие* (ртуть, кадмий, свинец, цинк, таллий, серебро, висмут, золото, сурьма, мышьяк, селен, натрий, калий, магний, цезий, рубидий), которые атомизируются при температурах ниже 1000°C, *среднелетучие* (марганец, железо, никель, кобальт, алюминий, хром, олово, стронций, бериллий, литий, кальций, индий, галлий, фосфор, палладий, родий, рутений), которые атомизируются при температурах от 1000 до 1500°C и *труднолетучие* (барий, молибден, ванадий, титан, бор, кремний, иридий, платина), которые атомизируются при температурах выше 1500°C.

Большинство анализируемых проб имеют сложный матричный состав, причем микро количества определяемых элементов окружены неорганическими и органическими макрокомпонентами неизвестной природы. Отношение матрицы к элементу может достигать  $(100 \text{ г/л})/(1 \text{ мкг/л})=10^8$ . При испарении на стадии атомизации матричные компоненты порождают фоновое поглощение, которое может достигать критических значений 2-3 Б. Несмотря на то, что прибор корректирует фоновое поглощение, даже фоновое поглощение 1 Б является неприемлемым и часто приводит к неправильным результатам. Фоновое поглощение нужно минимизировать. Это можно сделать на стадии пиролиза, если нагреть сухой остаток аликвоты анализируемого образца до высокой температуры. При этом произойдет термическое разложение (полное или частичное) тех компонентов матрицы, которые ответственны за фоновое поглощение. Например, практически полная термическая деструкция (разрушение) молекул хлорида натрия имеет место при температуре около 1400°C. Но такие температуры пиролиза можно использовать только для труднолетучих элементов. Среднелетучие элементы будут потеряны частично, а легколетучие элементы испарятся практически полностью.

И тут на помощь приходят модификаторы, которые уменьшают летучесть элемента. Лучше всего с этой задачей справляется палладий, который является, пожалуй, самым популярным модификатором. Например, в присутствии палладия максимальная температура пиролиза ( $T_{\text{Рмакс}}$ ) кадмия (занимает второе место по летучести после ртути) увеличивается от 250 до 600 градусов. Для свинца, висмута, таллия, серебра, сурьмы, золота, селена с палладием  $T_{\text{Рмакс}}$  увеличивается от 600 до 900 градусов. Для перечисленных элементов палладий слабо влияет на чувствительность.

## 1

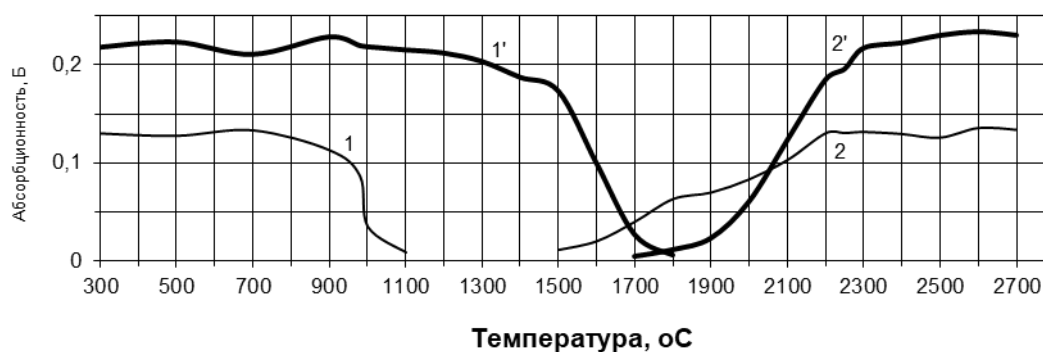


Рис. 1. Мышьяк 20 мкг/л (аликвота 5 мкл). Кривые пиролиза (1, 1') и атомизации (2, 2'). Кривые 1, 2 мышьяк в водном растворе, кривые 1', 2' мышьяк в растворе нитрата никеля с концентрацией никеля 100 мг/л

«Чистый» мышьяк начинает испаряться при 600-700°C. Традиционным модификатором, снижающим летучесть мышьяка, является никель, в присутствии которого  $T_{\text{Рмакс}}$  достигает 1500°C (рис 1). Модификатор переводит мышьяк из легколетучих элементов в почти труднолетучие элементы. В присутствии никеля чувствительность мышьяка увеличивается в 2,5 раза. Аналогичное влияние на летучесть мышьяка оказывает палладий, но он меньше увеличивает чувствительность. Однако никель не является универсальным модификатором для мышьяка. Например, при определении мышьяка в большинстве пищевых продуктов именно палладий обеспечивает лучшую правильность результатов измерений. Никель хорошо «работает» для питьевой воды и поверхностных вод. Выбор модификатора определяется анализируемой пробой.

Никель является незаменимым модификатором для фосфора, причем эффект увеличения сигнала фосфора больший, чем для мышьяка: в присутствии никеля чувствительность фосфора увеличивается больше чем на порядок.

Палладий снижает летучесть некоторых среднелетучих элементов: меди, марганца, олова, индия, галлия. В присутствии палладия увеличивается чувствительность этих элементов. Снижение летучести элемента означает, что процесс атомизации сдвигается в сторону более высокой температуры газовой фазы. Если в процессе атомизации кроме свободных атомов элемента присутствуют газообразные молекулы, связывающие этот элемент, например, оксиды или димеры, то большая температура газовой фазы способствует большей степени диссоциации газообразных молекул, что способствует увеличению аналитического сигнала. Этот эффект малозаметен для «чистых» градуировочных растворов, однако становится решающим и определяющим для сложных проб. Чем сложнее проба, тем большая доля определяемого элемента при атомизации связывается в газообразные молекулы. Если температура газовой фазы низкая, то мы потеряем элемент, ибо он улетит из аналитической ячейки в виде не развалившихся молекул. Нужно снизить летучесть элемента, тем самым сместив процесс атомизации в сторону более высокой температуры газовой фазы, а это можно сделать с помощью палладиевого модификатора.

Например, медь прекрасно определяется без всяких модификаторов в относительно простых пробах, например, в питьевой воде: и ОСКО на уровне «чистых» градуировочных растворов, и

полное «открытие» сигнала добавки. Однако, в морской воде для борьбы с фоновым поглощением явно не хватает  $T_{\text{Рмакс}}=1100^{\circ}\text{C}$ , да и добавка практически не видна. И только палладий позволяет увеличить  $T_{\text{Рмакс}}$  до  $1400^{\circ}\text{C}$  и полностью «открыть» добавку.

Известно, что при испарении индия кроме атомов в газовой фазе в значительном количестве (больше чем для других элементов) присутствуют газообразные молекулы  $\text{In}_2$  (димеры) и молекулы оксида  $\text{InO}$ . В присутствии палладия индий испаряется при большей температуре аналитической ячейки и увеличение степени диссоциации газообразных молекул приводит к увеличению аналитического сигнала в два раза.

Магний является вспомогательным модификатором, который используется вместе с палладием при анализе ряда сложных многокомпонентных проб, например пищевых продуктов при определении мышьяка, свинца, кадмия, селена. Он способствует более полному «открытию» определяемого элемента. В присутствии одного магния, как самостоятельного модификатора незначительно на 20-30% увеличивается чувствительность определения кобальта, хрома, железа, бериллия. Однако использовать магний при определении этих элементов в природных объектах не представляется целесообразным, так как достаточное количество магния может содержаться в матрице пробы.

Иногда при определении свинца наблюдается аномально плохая сходимость результатов измерений: ОСКО увеличивается до 10%. При этом по другим элементам, например, меди и кобальту ОСКО не превышает 1-2%. Добавка небольшого количества магния нормализует сходимость. Такое благотворное влияние магния на свинец проверено многократно, а что касается других элементов, то оно было замечено также для бериллия, алюминия, хрома, цезия и серебра. В общем, если что-то пошло не так, то добавьте в анализируемый образец немного магния (2 мкл раствора магния концентрацией 1 г/л на 1000 мкл анализируемого образца). При этом концентрация магния в анализируемом образце будет равна всего 2 мг/л.

Температура плавления бора равна  $2075^{\circ}\text{C}$ , а в графитовой печи образуется карбид бора  $\text{B}_4\text{C}$ , температура плавления которого равна  $2350^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, бор попадает в разряд очень труднолетучих элементов и «требует максимальной температуры атомизации  $2700\text{-}2750^{\circ}\text{C}$ . Ситуация осложняется тем, что бор имеет очень низкую чувствительность АА измерений. В связи с этим, можно измерять только выше 1 мг/л бора.

Бор нужно определять только в присутствии кальция. Концентрация кальция в анализируемом растворе должна быть  $500\text{--}1000\text{ мг/л}$ ,  $0,5\text{--}1\text{ г/л}$ . При этом кальций увеличивает чувствительность АА измерений бора в десять раз (рис 2).

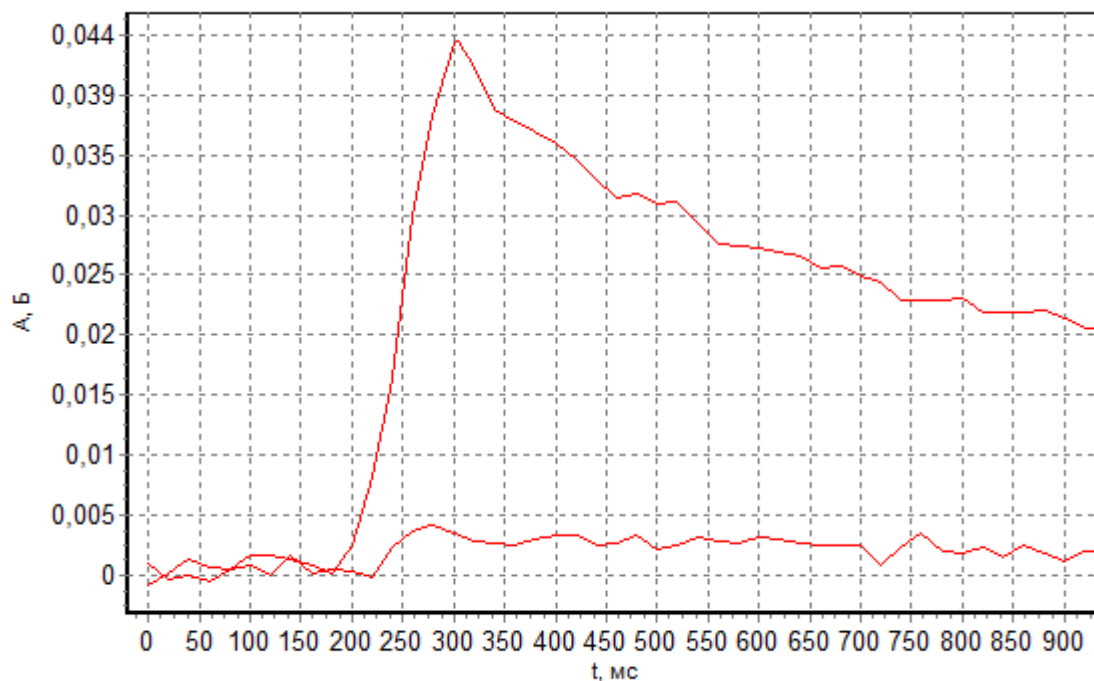


Рис 2. Бор 10 мг/л в дистиллированной воде (маленький сигнал) и бор 1 мг/л в присутствии кальция (большой сигнал)

В «чистом» растворе 10 мг/л бора сигнал равен 0,0044 Б, что соответствует 1-му проценту поглощения света. Из рис 2 следует, что этот сигнал приблизительно в два раза превышает предел обнаружения (ПО). В присутствии кальция 1 мг/л бора обеспечивает сигнал 0,044 Б, т.е. составляет 10 процентов поглощения. При этом предел ПО составляет 400-600 мкг/л, т.е. ПО уменьшается (улучшается) почти в 100 раз. Возможно, пара бор (определяемый элемент)-кальций (модификатор) демонстрирует максимальное влияние модификатора на определяемый элемент.

Вышеперечисленные модификаторы добавляются в анализируемый образец. Таким образом, модификатор вносится в графитовую печь при каждом дозировании в нее аликвоты анализируемого образца. Это обусловлено тем, что перечисленные модификаторы при каждом цикле нагрева испаряются из печи на стадии очистки, температура которой выбирается от 2300 до 2750°C, в зависимости от летучести элемента. По этой причине палладий, никель, магний, кальций относят к **непостоянным** модификаторам.

В ЭТАА спектрометрах Квант в качестве модификатора используется вольфрам, который из-за высокой температуры плавления, равной 3422°C, является **постоянным** модификатором. Единожды внесенный в графитовую печь вольфрам не испаряется и «работает» много циклов нагрева и его не нужно вводить в печь с анализируемым образцом. Фактически правильнее говорить не о вольфрамовом модификаторе, а вольфрамизированной графитовой печи (W-печь). Для вольфрамизации в новую графитовую печь с пиролитическим покрытием вводится 40 мкл раствора с концентрацией вольфрама 1 г/л, например, ГСО на вольфрам. Программа нагрева графитовой печи для вольфрамизации приведена ниже:

	Нарастание, с	Выдержка, с	Температура, С	Газ
Испарение 1:	3	40	110	<input checked="" type="checkbox"/>
Испарение 2:	3	40	130	<input checked="" type="checkbox"/>
Пиролиз 1:	3	5	150	<input checked="" type="checkbox"/>
Пиролиз 2:	3	10	980	<input checked="" type="checkbox"/>
Пиролиз 3:	0	10	1100	<input checked="" type="checkbox"/>
Пиролиз 4:	0	500	20	<input checked="" type="checkbox"/>
Атомизация:	0	2000	2000	<input checked="" type="checkbox"/>
Очистка:	0	2000	2750	<input checked="" type="checkbox"/>
x	3			
Вольфрамизация				

Впервые W-печь было применена при определении алюминия. В стандартной графитовой печи с пиролитическим покрытием алюминий является труднолетучим элементом: амплитуда импульса атомной абсорбционности увеличивается вплоть до 2650°C. В W-печи плато кривой атомизации начинается с 2350°C, при этом амплитуда сигнала увеличивается в три раза (рис 3).

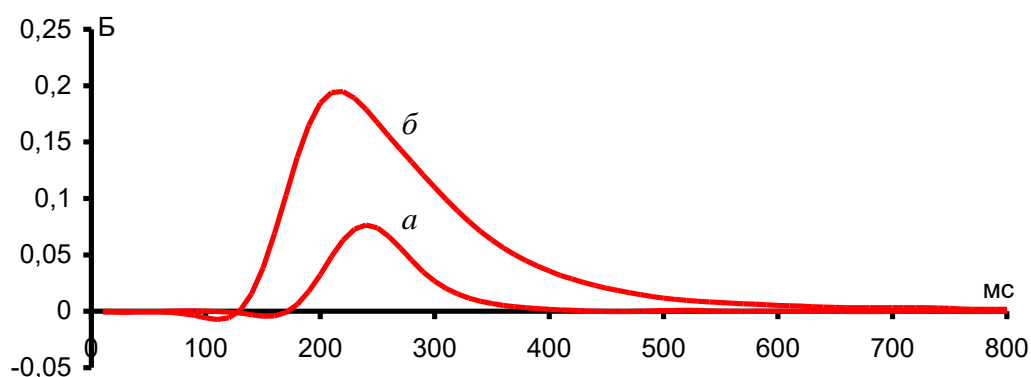


Рис 3. Сигналы алюминия (водный раствор 20 мкг/л, 5 мкл) в стандартной печи (а) и W-печи (б) при температуре атомизации 2300°C

Сегодня W-печь используется при определении алюминия, бериллия, олова, цезия, бария.

Сходимость АА измерений бериллия, олова и цезия в W-печи существенно лучше, чем в стандартной печи с пиролитическим покрытием. Поведение бериллия в W-печи похоже на поведение алюминия (рис 4 и 5).

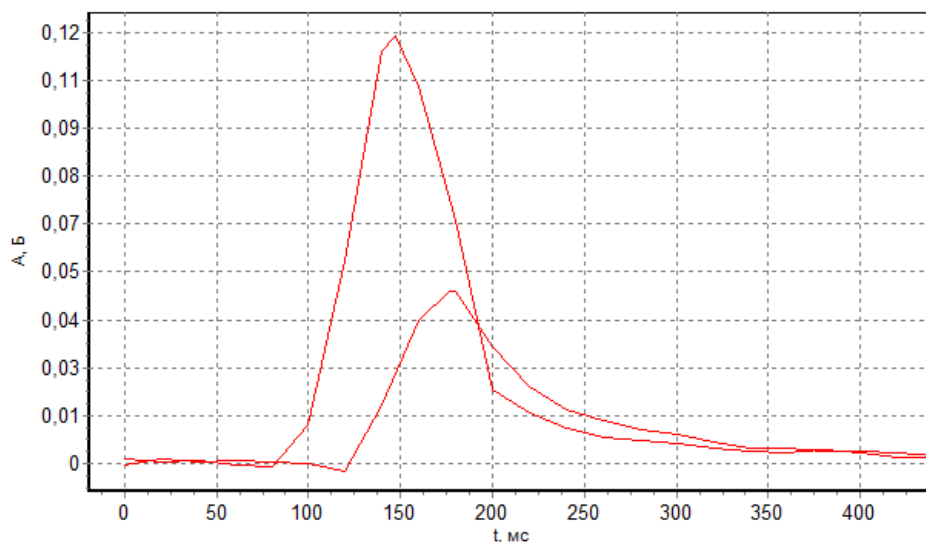


Рис 4 Бериллий (1 мкг/л, 5 мкл) в графитовой печи с пиролитическим покрытием (0,04871 Б) и в вольфрамизированной графитовой печи с пиролитическим покрытием (0,12056 Б)

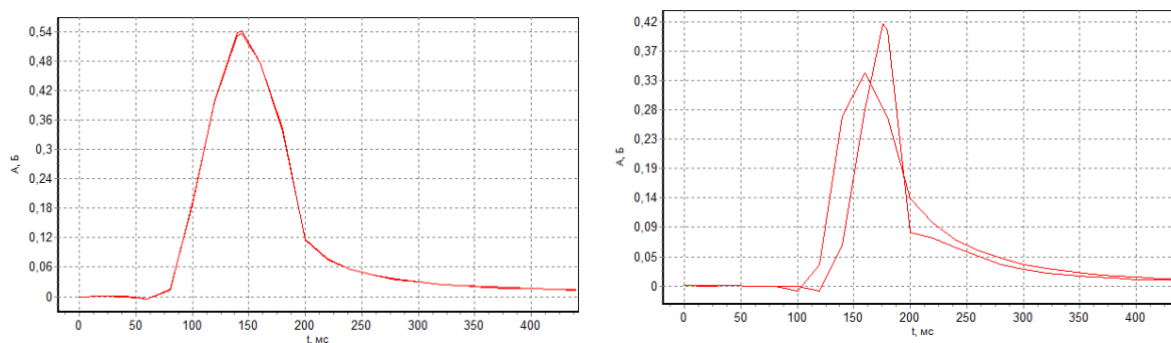


Рис 5 Три сигнала бериллия (5 мкг/л, 5 мкл) в графитовой печи с пиролитическим покрытием (справа) и три сигнала бериллия (5 мкг/л, 5 мкл) в вольфрамизированной графитовой печи с пиролитическим покрытием (слева)

Отметим, что формально барий – это среднелетучий элемент (температура плавления бария равна 727°C). Однако в графитовой печи барий образует термостойкий карбид  $\text{BaC}_2$ , температура плавления которого равна 2000°C, что переводит барий в категорию труднелетучих элементов: АА сигнал бария появляется только при 2500°C и растет вплоть до 2800°C. Отметим ярко выраженный эффект памяти для бария, обусловленный атомизацией бария по механизму разложения термостойкого карбида.

Оказалось, что барий в W-печи целесообразно определять в присутствии лантана, как непостоянного модификатора. Именно такой двойной-постоянный (W) и непостоянный (La) модификатор позволяет достичь максимальных положительных эффектов. Из рис. 6 видно, как увеличивается чувствительность и снижается температура атомизации в присутствии лантана в W-печи. Кроме того, при использовании W-La модификатора наблюдается существенное уменьшение ОСКО результатов измерений.



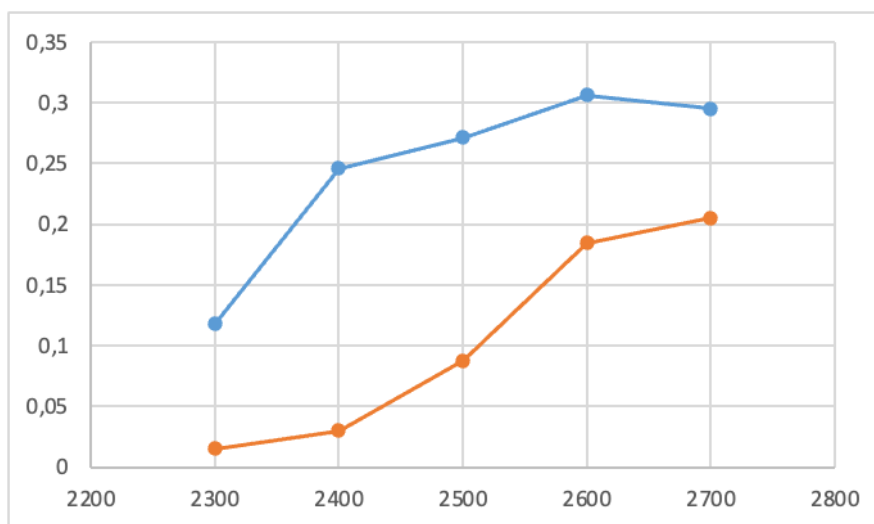


Рис 6. Кривые атомизации бария в дистилляте и растворе 20 мг/л лантана. Печь W

Вышеперечисленные модификаторы в той или иной степени оказывают влияние на механизм атомизации элемента. Эти модификаторы воздействуют на элемент при испарении сухого остатка аликвоты анализируемого образца, т.е. на стадии атомизации.

При минерализации большинства анализируемых проб (пищевые продукты, биологические пробы и др.) используется концентрированная азотная кислота. Азотная кислота используется в качестве консерванта водных проб различного происхождения и состава.

Несмотря на разбавление минерализатов концентрация азотной кислоты в анализируемых образцах остается относительно высокой, нередко превышая 5 % (массовых). Эта азотная кислота окисляет и разрушает графитовые детали электротермического атомизатора – графитовую печь и графитовые контакты. Кроме того, при испарении азотная кислота конденсируется и на других деталях атомизатора (полюсах магнита и пр.), провоцируя интенсивную коррозию покрытий. Все это уменьшает срок «жизни» прибора в целом. Для того чтобы решить эту проблему не рекомендуется превышать 5 % порог по концентрации азотной кислоты в анализируемых образцах. Если это невозможно, то рекомендуется использовать процедуру выпаривания азотной кислоты из минерализата; после выпаривания до влажных солей полученный остаток разбавляется дистиллированной водой. Независимо от кислотности анализируемых образцов необходимо ежедневно проводить тщательную протирку графитовых деталей и доступных поверхностей атомизатора.

Однако азотная кислота не только портит прибор и сокращает срок его эксплуатации. Азотная кислота ухудшает не только эксплуатационные, но и метрологические характеристики прибора, причем отрицательное влияние азотной кислоты обнаруживается при существенно низких концентрациях азотной кислоты, начиная с 0,5 %. Было установлено, что незначительные концентрации азотной кислоты резко ухудшают сходимости результатов АА измерений. Если для «чистых» растворов элемента ОСКО не превышает 2-3%, то уже для 1% азотной кислоты ОСКО увеличивается до 20-30%, что фактически делает невозможным проведение измерений. Особенно ярко этот эффект азотной кислоты проявляется при определении мышьяка, молибдена, бария, других

труднолетучих элементах. Было замечено, что этот эффект зависит от «возраста» графитовой печи, т.е. от состояния поверхности печи. Для «старых» печей эффект азотной кислоты смазан, а в графитовых печах без пиролитического покрытия эффект начинает проявляться при больших концентрациях азотной кислоты.

Вероятно, капля кислого раствора при испарении на графитовой поверхности ведет себя иначе, чем капля дистиллированной воды. Капля дистиллированной воды хорошо смачивает графитовую поверхность и спокойно высыхает при испарении. Из-за большего поверхностного натяжения кислая капля начинает хаотически перемещаться по горячей поверхности, разбрызгивается, а часть капли даже выпрыгивает из аналитической зоны графитовой печи. Для того, чтобы уменьшить поверхностное натяжение в кислый раствор можно добавить поверхностно-активное вещество (ПАВ). В качестве такого ПАВ мы предлагаем использовать Triton X-100. Отметим, что содержание тритона в анализируемом растворе относительно небольшое: в 1000 мкл анализируемого образца добавляется всего 10 мкл 0,1% раствора тритона в дистилляте. Однако, использовать Triton с этой целью нет необходимости при использовании НП печей.

Добавка тритона даже в «чистый» раствор молибдена может увеличить амплитуду сигнала почти на 30%.

В АА спектрометре КвантZ для определения ртути используется метод холодного пара в сочетании с захватом восстановленной ртути позолоченной поверхностью графитовой печи. Температура атомизации ртути равна 1000°C. Слой золота, который наносится на внутреннюю поверхность графитовой печи при золочении печи, сохраняет свои свойства много циклов. В широком смысле золото является постоянным модификатором при определении ртути.

В таблице систематизирована и конкретизирована информация по использованию модификаторов для определяемых элементов.

Таблица 1. Рекомендуемые модификаторы для определяемых элементов

Элемент	Модификаторы*	Эффекты
<b>Алюминий</b>	W-печь	Увеличение сигнала, снижение до $T_A=2350^\circ\text{C}$ , уменьшение ОСКО
<b>Барий</b>	W-печь и лантан 20 мг/л	Увеличение сигнала, снижение до $T_A=2600^\circ\text{C}$ , уменьшение ОСКО
<b>Бериллий</b>	W-печь	Увеличение сигнала, уменьшение ОСКО
<b>Бор</b>	Кальций (хлорид или нитрат) 0,5-1 г/л	Увеличение сигнала
Висмут	Палладий (нитрат) 20-50 мг/л	Увеличение $T_R$ до $900^\circ\text{C}$
<b>Галлий</b>	Палладий (нитрат) 20-50 мг/л	Увеличение сигнала, увеличение $T_R$ до $1100^\circ\text{C}$
<b>Германий</b>	Палладий+магний (нитраты) 20-50 мг/л	Увеличение сигнала, уменьшение ОСКО
Золото	Палладий (нитрат) 20-50 мг/л	Увеличение $T_R$ до $1100^\circ\text{C}$
<b>Индий</b>	Палладий (нитрат) 20-50 мг/л	Увеличение сигнала, увеличение $T_R$ до $1000^\circ\text{C}$
Кадмий	Палладий (нитрат) 20-50 мг/л	Увеличение $T_R$ до $700^\circ\text{C}$
Марганец	Палладий (нитрат) 20-50 мг/л	Увеличение $T_R$ до $1200^\circ\text{C}$

Медь	Палладий (нитрат) 20-50 мг/л	Увеличение T <sub>p</sub> до 1200°C
<b>Мышьяк</b>	Палладий+магний (нитраты) 20-50 мг/л Никель (нитрат) 100 мг/л	Увеличение T <sub>p</sub> до 1500°C
<b>Олово</b>	W-печь	Увеличение сигнала, уменьшение ОСКО
Свинец	Палладий (нитрат) 20-50 мг/л. Магний(нитрат) 1мг/л	Увеличение T <sub>p</sub> до 900°C Уменьшение ОСКО
<b>Селен</b>	Палладий (нитрат) 20-50 мг/л	Увеличение сигнала, увеличение T <sub>p</sub> до 900°C
Сурьма	Палладий (нитрат) 20-50 мг/л	Увеличение T <sub>p</sub> до 900°C
Таллий	Палладий (нитрат) 20-50 мг/л	Увеличение T <sub>p</sub> до 900°C
<b>Теллур</b>	Палладий (нитрат) 20-50 мг/л	Увеличение сигнала, уменьшение ОСКО
<b>Фосфор</b>	Никель (нитрат) 100 мг/л	Увеличение сигнала
Хром	Магний (нитрат) 20-50 мг/л	Увеличение сигнала
<b>Цезий</b>	W-печь	Уменьшение ОСКО

\*для элементов написанных полужирным шрифтом использование модификатора обязательно, для остальных элементов использование модификатора диктуется решаемой аналитической задачей

**ПОДРОБНЕЕ О ТЕМПЕРАТУРАХ ПИРОЛИЗА И АТОМИЗАЦИИ**

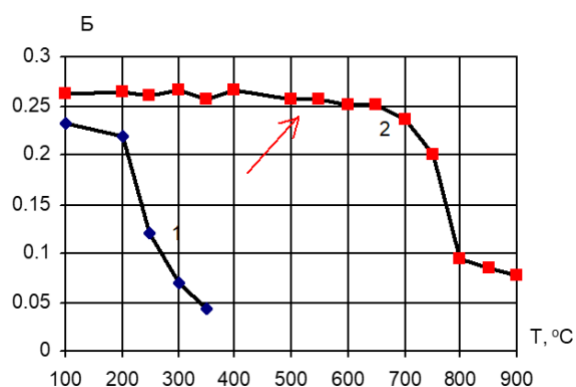


Рис.1. Кривые пиролиза кадмия в водном растворе (1) и в растворе палладия (2) с концентрацией 20 мкг/мл. Температура атомизации 1900°C. Концентрация кадмия 1 мкг/л (аликвота 5 мкл).

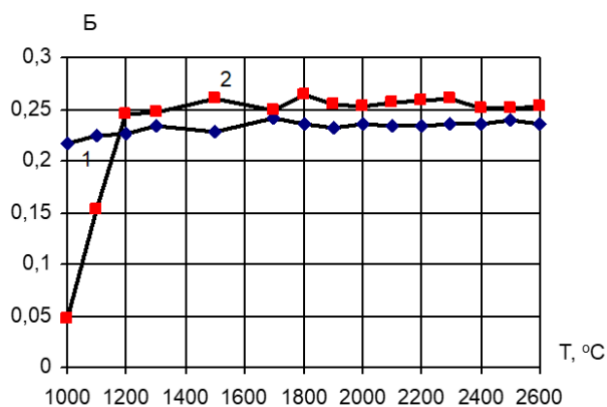


Рис. 2. Кривые атомизации кадмия в водном растворе (1) и в растворе палладия (2) с концентрацией 20 мкг/мл. Температура пиролиза 100°C. Концентрация кадмия 1 мкг/л (аликвота 5 мкл).

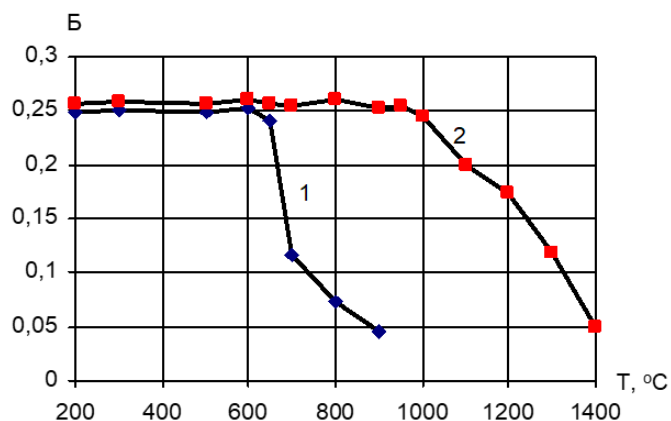


Рис.3. Кривые пиролиза свинца в водном растворе (1,  $T_{\text{рmax}}=600^\circ\text{C}$ ) и в растворе палладия (2,  $T_{\text{рmax}}=950^\circ\text{C}$ ) с концентрацией 20 мкг/мл. Температура атомизации 2000°C. Концентрация свинца 25 мкг/л (аликвота 5 мкл).

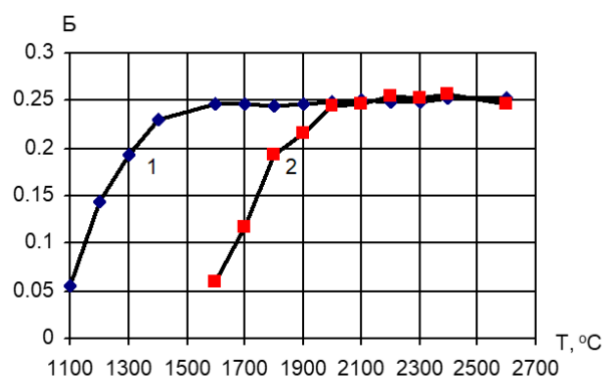


Рис. 4. Кривые атомизации свинца в водном растворе (1) и в растворе палладия (2) с концентрацией 20 мкг/мл. Температура пиролиза 200°C. Концентрация свинца 25 мкг/л (аликвота 5 мкл).

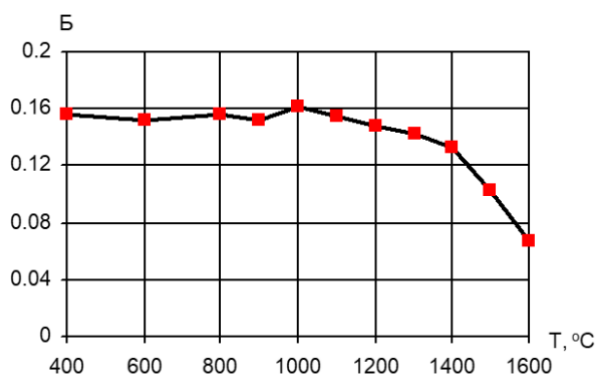


Рис.5. Кривая пиролиза кобальта ( $T_{\text{pmax}}=1200^{\circ}\text{C}$ ). Температура атомизации 2300°C. Концентрация кобальта 10 мкг/л (аликвота 5 мкл).

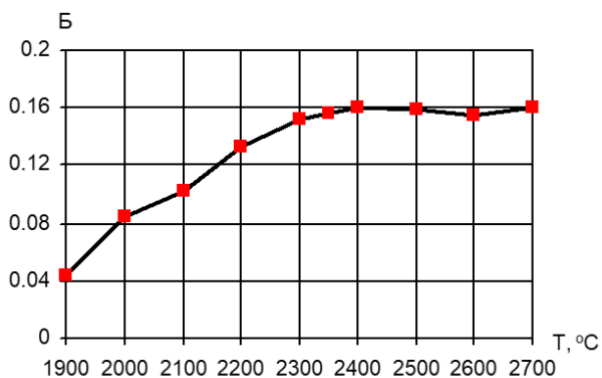


Рис. 6. Кривая атомизации кобальта. Температура пиролиза 600°C. Концентрация кобальта 10 мкг/л (аликвота 5 мкл)

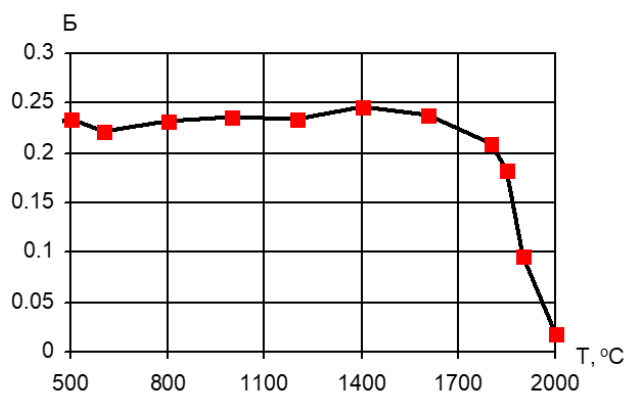


Рис.7. Кривая пиролиза хрома ( $T_{\text{макс}}=1600^{\circ}\text{C}$ ). Температура атомизации  $2500^{\circ}\text{C}$ . Концентрация хрома  $2 \text{ мкг/л}$  (аликвота  $5 \text{ мкл}$ ).

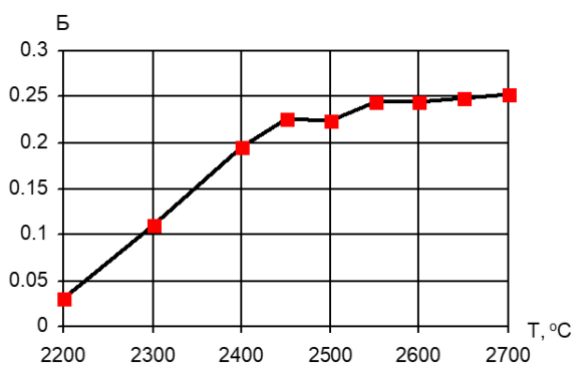


Рис. 8. Кривая атомизации хрома. Температура пиролиза  $600^{\circ}\text{C}$ . Концентрация хрома  $2 \text{ мкг/л}$  (аликвота  $5 \text{ мкл}$ ).

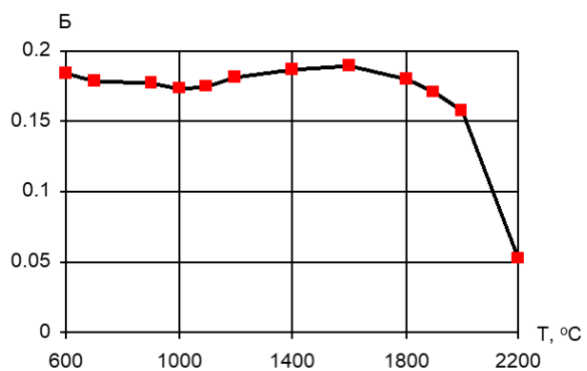


Рис.9. Кривая пиролиза молибдена в водном растворе ( $T_{\text{макс}}=1800^{\circ}\text{C}$ ). Температура атомизации  $2700^{\circ}\text{C}$ . Концентрация молибдена  $25 \text{ мкг/л}$  (аликвота  $5 \text{ мкл}$ ).

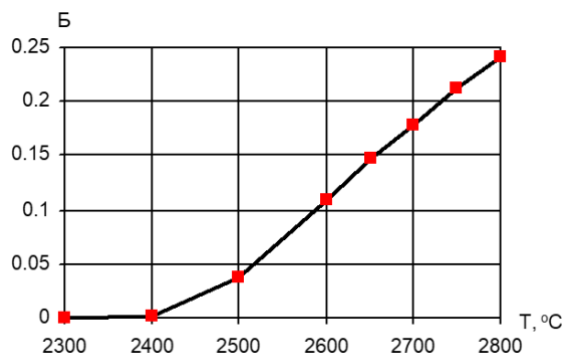


Рис. 10. Кривая атомизации молибдена в водном растворе. Температура пиролиза  $600^{\circ}\text{C}$ . Концентрация молибдена  $25 \text{ мкг/л}$  (аликвота  $5 \text{ мкл}$ ).

Таблица 1. Максимальная температура пиролиза и минимальная температура атомизации

Элемент	Максимальная температура пиролиза, °С	Минимальная температура атомизации, °С
Ag*	700	1900
Al	1300	2400
As**	1100	2500
Au*	900	2000
B	1500	2700
Ba	1500	2650
Be	1300	2500
Bi*	900	1900
Ca	1100	2300
Cd*	600	1600
Co	1100	2400
Cr	1300	2500
Cs	700	2100
Cu	1100	2100
Fe	1100	2100
K	500	1800
Li	800	2400
Mg	800	2100
Mn	900	2200
Mo	1600	2650
Na	500	1800
Ni	1200	2400
Pb*	900	2100
Pd	900	2300
Pt	1500	2650
Rh	1200	2650
Sb	900	2100
Se*	800	2300
Si	1100	2550
Sn	1000	2400
Sr	1250	2600
Te	1150	2000
Ti	1600	2750
Tl*	700	1900
V	1500	2650
Zn	500	1800

\* - палладиевый модификатор

\*\* - никелевый модификатор