

УДК 543.42

ОПЫТ КОНСТРУИРОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ТИГЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИХ АТОМИЗАТОРОВ ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ

© 2014 г. В. Н. Орешкин*, Г. И. Цизин**

*Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук
142290 Московская обл., Пущино

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Поступила в редакцию 11.07.2013 г.

Для решения задач по определению следов редких и рассеянных элементов в природных объектах методами атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектроскопии возможно конструирование более совершенных графитовых электротермических атомизаторов твердых образцов на базе однокамерного тигля (и стержня). Двух/трехкамерные модели атомизаторов состоят из отдельных вертикально расположенных и независимо нагреваемых графитовых блоков: тиглей, стержней, цилиндров и ячеек (блочно-модельный принцип построения). Атомизаторы многофункциональны и специализированы для решения аналитических задач благодаря подавлению влияния матричных компонентов и отделению/концентрированию определяемых элементов непосредственно в рабочем объеме.

Ключевые слова: атомно-абсорбционный анализ, тигельный электротермический атомизатор.

DOI: 10.7868/S0044450214030141

В атомно-абсорбционном (АА) и атомно-флуоресцентном (АФ) анализе твердых образцов применяются электротермические атомизаторы различных типов — графитовые кюветы, печи, тигли, чашки, стержни, капсулы, камерные электроды и др. [1–10]. Простым техническим решением является графитовый тигель-испаритель в форме стаканчика. На дно тигля помещают анализируемый твердый образец (обычно разбавленный графитовым порошком). Положение просвечиваемой аналитической зоны может быть различным: над тиглем, т.е. над зоной испарения-атомизации, непосредственно в тигле, над образцом (в окне, проходящим через стенки), а также под тиглем с пористым дном. Графитовые тигли, нагреваемые при прохождении электрического тока, впервые были применены в атомно-эмиссионном (АЭ) анализе для фракционного испарения твердых образцов [11–13]. Позднее, с развитием АА- и АФ-методов, они были успешно использованы в этих методах для определения малых количеств элементов (Ag, Bi, Cu, Hg, Mn, Pb, Zn и др.) в чистых веществах, материалах редкометаллической промышленности, горных породах, объектах окружающей среды [14–20]. Тигель изначально являлся атомизатором с поперечным нагревом, был прост в изготовлении и эксплуатации и спе-

циализирован для анализа твердых образцов массой до 10–30 мг и более. Однако опыт использования тигля в аналитической практике показал существенные его недостатки: отсутствие разделения и независимой регулировки нагрева зон испарения и атомизации, неизотермичность аналитической зоны, проблемы неселективных помех и матричных влияний, слабую локализацию паров и невысокую абсолютную чувствительность. Вследствие значительного влияния состава образца аналитические задачи не всегда могли быть решены, поскольку не обеспечивались нужные метрологические характеристики, в частности, затруднялось достижение низких относительных пределов обнаружения (10^{-7} – 10^{-6} %) редких и рассеянных элементов в природных объектах. Все эти недостатки в равной степени относятся и к графитовому стержневому атомизатору, на торец которого помещали или конденсировали малые количества анализируемого вещества.

Таким образом, ситуация была неоднозначной. Достоинства тигля как атомизатора-испарителя больших навесок твердых образцов были очевидны. Соответственно, возникал вопрос о совершенствовании конструкции этого атомиза-

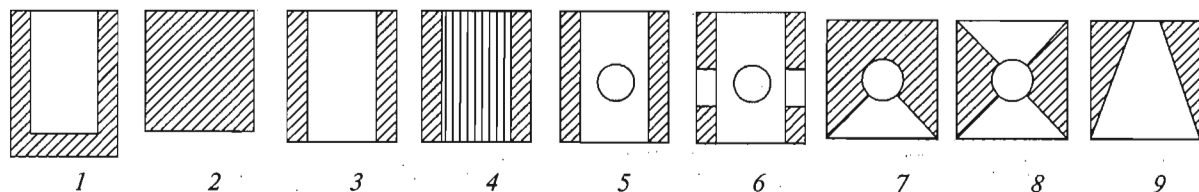


Рис. 1. Графитовые блоки для конструирования электротермических двух/трехкамерных тигельных и стержневых атомизаторов: 1 — тигель; 2 — стержень; 3 — цилиндр; 4 — цилиндр с микроотверстиями; 5 — цилиндр с просвечиваемым отверстием; 6 — цилиндр с двумя просвечиваемыми отверстиями; 7 — ячейка с просвечиваемым отверстием и конусной зоной; 8 — ячейка с просвечиваемым отверстием и двумя конусными зонами; 9 — ячейка с конусной зоной.

тора, прежде всего с целью обеспечить независимую раздельную регулировку нагрева различных зон и испарения образца в нагретую изотермичную аналитическую зону. Применяемый однокамерный тигель, помещенный между одной парой держателей-электроконтактов, имел только одну нагреваемую зону испарения-атомизации. В графитовой кювете Львова, первом электротермическом атомизаторе, зоны испарения и атомизации разделены. Образец помещают на независимо нагреваемый подставной электрод.

Необходимо отметить, что разработка или совершенствование уже существующих конструкций электротермических атомизаторов является важным и признанным направлением исследований в АА спектрометрии [1–3, 8–10, 21–23].

Подходы к усовершенствованию электротермических тигельных атомизаторов

Задача конструирования на базе тигля более совершенных атомизаторов твердых образцов упростится, если принять во внимание следующие соображения.

Рабочий объем тигля (цилиндрическая колонка) удобен не только для дозирования твердых образцов, но и для осуществления предварительной их подготовки (термообработка, модификация матрицы, в том числе с применением реагентов, отделение и концентрирование элементов), что и было неоднократно использовано в АЭ-, АА- и АФ-анализе. Тигель, как известно, составная часть систем для предварительного фракционного испарения твердых образцов и конденсации элементов [11–13]. Более того, цилиндрические тигельные микроколонки с твердым сорбентом имеют “идеальную” форму для динамического концентрирования элементов из вод и растворов [24, 25]. Тигель является не только испарителем твердого образца; его функции в аналитическом цикле шире.

Другая особенность этого атомизатора обусловлена формированием облака паров элементов при нагревании образца. Тигель (и стержень) относится к атомизаторам открытого типа [26]; в этом случае пары элементов вследствие диффу-

зии и конвекции распространяются преимущественно в вертикальном направлении. Тигельную колонку, следовательно, можно разделить на секции-цилиндры или “достроить” специальными блоками-графитовыми цилиндрическими ячейками, имеющими собственные держатели-электроконтакты для нагревания от независимых источников питания.

Можно было предполагать, что подобные достаточно несложные усовершенствования позволят, с одной стороны, не изменять геометрические особенности тигля (или стержня) и сохранять его функции на стадиях предварительной подготовки образца, а с другой — получать в дополнительных вертикально расположенных секциях или ячейках пространственно разделенные и независимо нагреваемые зоны. Таким образом, можно исключить основной недостаток однокамерного тигля. Наличие же этих зон принципиально важно: атомизаторы могут быть специализированы для решения аналитических задач с применением различных приемов, способствующих уменьшению влияния состава образца. Существенно также, что такой, назовем условно, блочно-модульный принцип построения позволит изменять структуру тигельного атомизатора, т.е. вертикальное расположение зон относительно друг друга в зависимости от функции в процессе анализа. Эти подходы и были реализованы в конструкциях двух/трехкамерных тигельных и стержневых атомизаторов. Эти атомизаторы состоят из отдельных сменных графитовых блоков: тиглей, стержней и цилиндрических секций, а также ячеек различной конфигурации (рис. 1), фиксированных друг над другом (без зазора или на расстоянии ≤ 1 мм). Применяли тигли, стержни, цилиндры и ячейки с внешним диаметром 5–10 мм, внутренним 3–8 мм. Высота тигля составляла 5–15 мм. Просвечиваемая аналитическая зона в цилиндрах и ячейках имела диаметр 2.5–5 мм. Всего при АА- и АФ-анализе геолого-геохимических образцов и объектов окружающей среды было испытано более 20 модификаций атомизаторов [20, 24, 25, 27–31 и другие публикации авторов]. Атомизаторы устанавливали в экспериментальном блоке атомиза-

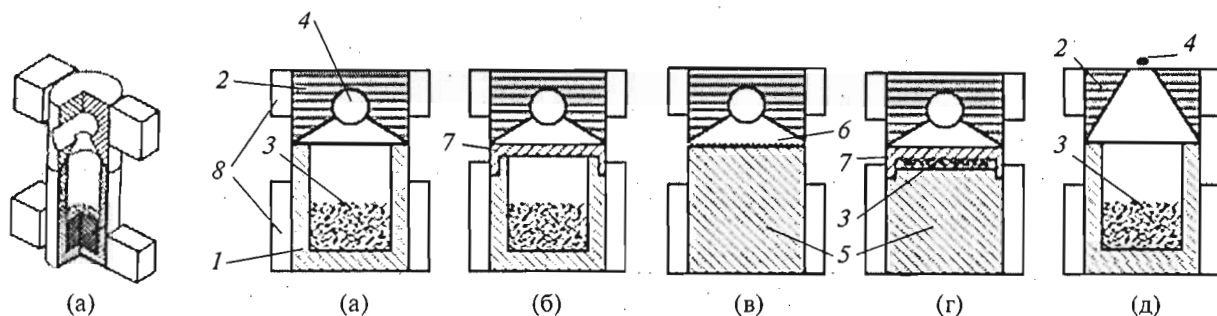


Рис. 2. Блочно-модульные схемы двухкамерных графитовых атомизаторов твердых образцов "тигель-ячейка" и "стержень-ячейка": а – "тигель-ячейка"; б – "тигель-ячейка" с графитовым фильтром; в – "стержень-ячейка"; г – "стержень-ячейка" с графитовым фильтром; д – "тигель-ячейка" с аналитической зоной над ячейкой (АА-, АФ-анализ); 1 – тигель (зона испарения); 2 – ячейка (зона атомизации); 3 – твердый образец; 4 – просвечиваемая аналитическая зона; 5 – стержень; 6 – конденсат (концентрат); 7 – графитовая диафрагма-фильтр; 8 – сменные независимые графитовые держатели-электроконтакты.

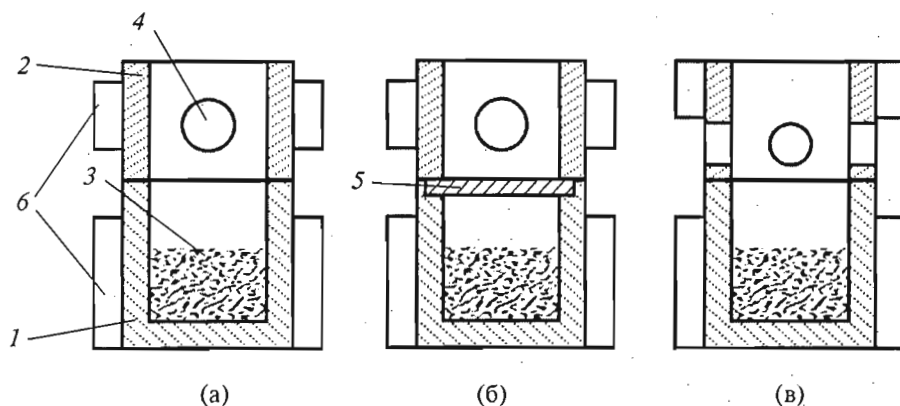


Рис. 3. Блочно-модульные схемы двухкамерных графитовых атомизаторов твердых образцов "тигель с разделенными зонами": а – "тигель с разделенными зонами"; б – "тигель с разделенными зонами" с графитовым фильтром; в – "тигель с разделенными зонами" с двумя просвечиваемыми отверстиями (АА-, АФ-анализ); 1 – тигель (зона испарения); 2 – цилиндр (зона атомизации); 3 – твердый образец; 4 – просвечиваемая аналитическая зона; 5 – графитовая диафрагма-фильтр; 6 – сменные независимые графитовые держатели-электроконтакты.

ции с несколькими парами охлаждаемых графитовых держателей электроконтактов. Базовая модель конструкции блока рассмотрена в работе [20]. В экспериментах использовали АА-спектрофотометр "Сатурн-2", лабораторные многоканальные АА, АФ установки на основе полихроматора и другие приборы [16, 17, 20, 25, 28].

Основные модели двухкамерных тигельных и стержневых атомизаторов

Двухкамерные модели атомизаторов разделены на два типа: "тигель с разделенными зонами" и "тигель-ячейка", "стержень-ячейка" (рис. 2, 3). Эти модели помимо тигля или стержня с анализируемым образцом (зона испарения) имеют дополнительные секции или ячейки (зона атомизации), которые установлены над тиглем или стержнем.

Тигли, стержни, секции-цилиндры и ячейки имеют собственные охлаждаемые держатели-электроконтакты и нагреваются от независимых источников питания. Таким образом, возможна раздельная независимая регулировка и оптимизация режима нагрева зоны испарения и зоны атомизации. Следовательно, в таких атомизаторах достигается испарение элементов в нагретую изотермическую аналитическую зону в ячейках или цилиндрах, нагреваемых с опережением (важнейший принцип графитовой кюветы Львова), и влияние помех уменьшается. Атомизаторы "тигель с разделенными зонами" и "тигель-ячейка" использованы для анализа образцов массой до 5–30 мг и более, атомизаторы "стержень-ячейка" – для анализа микрообразцов, например, водных взвесей и концентратов на

мембранных фильтрах, а также конденсатов паров элементов.

Наиболее простыми являются модели атомизаторов “тигель с разделенными зонами”. Они представляют собой тигель, как бы разрезанный на две цилиндрические части (секции) — зону испарения с анализируемым образцом и зону атомизации с одним или двумя просвечиваемыми отверстиями, т.е. аналитической зоной. В атомизаторах “тигель—ячейка”, “стержень—ячейка” зона атомизации находится в ячейке более сложной конфигурации. Она выполнена в виде цилиндра с конической полостью внутри и просвечиваемым отверстием (аналитической зоной), находящимся в вершине конуса полости [20, 27, 28]. Вследствие локализации паров элементов в ограниченной по размерам аналитической зоне эти атомизаторы по пределам обнаружения превосходят атомизаторы типа “тигель с разделенными зонами”.

Две модели (рис. 2д и рис. 3в) специализированы для одновременного прямого определения одного и того же элемента методами АА и АФ на многоканальной установке с одновременной регистрацией аналитических сигналов [20]. Решение такой задачи расширяет интервал определяемых содержаний в сторону более низких значений, уменьшает расход ценных образцов, дает возможность сравнивать результаты анализа обоими методами. Однако использование в двухкамерных атомизаторах только независимого нагревания зон испарения и атомизации недостаточно для определения ультрамалых количеств редких и рассеянных элементов (Ag, Bi, Cd, Tl и др.) в природных образцах, содержащих минеральные и органические компоненты и характеризующихся значительным неселективным поглощением (>0.5 ед.) и матричными эффектами. Эти помехи обусловлены влиянием продуктов термического разложения компонентов образца, поступающих в аналитическую зону. Применение известных способов коррекции фона недостаточно; также существенна проблема матричных влияний. Модели атомизаторов (рис. 2а, 2в, 2д; рис. 3а, 3в) часто не решают задачу определения элементов в таких образцах на уровне ниже кларковых значений. Необходимо применение и других приемов подавления помех.

Как видно из рисунков, двухкамерные атомизаторы могут иметь пористые графитовые фильтры. Эксперименты показали простоту их использования в предлагаемых специализированных моделях (рис. 2, 3). Пары элементов поступают в изотермичную аналитическую зону после фильтрации через графитовые диафрагмы (рис. 2, 3), пористое дно тигля или стенки графитовой трубки (для анализа больших навесок летучих матриц) [20, 25, 28–30]. Фильтрация паров образца через графитовые фильтры или пористые стенки атомизатора —

эффективный прием подавления влияния матричного состава при определении следов элементов в АЭ-, АА- и АФ-методах анализа [9, 10, 15, 16, 20, 25, 28, 31–35]. В результате в аналитическую зону не попадают частицы и аэрозоли, возрастает степень атомизации компонентов образца, уменьшаются неселективные помехи и матричные влияния. С применением фильтрации паров элементов в специализированных двухкамерных атомизаторах решены некоторые задачи прямого определения малых количеств элементов в донных осадках, конкрециях, морских и речных взвешях, концентратах вод, обогащенных биогенными компонентами, оксидами и гидроксидами железа и марганца, легко-растворимыми солями [20, 24–31].

Однако возможности двухкамерных атомизаторов, как оказалось, ограничены при использовании в аналитическом цикле другого эффективного приема уменьшения влияния матричных компонентов: фракционного испарения образца — конденсации элементов с последующим независимым анализом конденсата (концентрата) на вспомогательной поверхности-приемнике. Этот способ селективного концентрирования [36], давно предложенный в АЭ-методе [11–13], успешно применяют и в АА-, АФ-анализе образцов сложного состава [16, 25, 28–30, 37–47]. Можно было ожидать, что применение этого способа упростит задачу прямого определения ультраследов элементов в природных образцах, содержащих значительные количества минеральных биогенных и аморфных компонентов и органического вещества. В двухкамерных атомизаторах после фракционного испарения образца (ячейка-приемник конденсата) продукты конденсации испаряются с поверхности ячейки в фазе нарастания температуры в неизотермичную аналитическую зону, и помехи возрастают из-за частичного присутствия матричных компонентов в конденсате. Двухкамерный атомизатор не имеет промежуточной и независимо нагреваемой зоны конденсации, ячейка, в которой находится аналитическая зона, установлена либо над тиглем, либо над стержнем. Поэтому предпочтительно проводить предварительное фракционное испарение-конденсацию в системах типа “тигель (испаритель)—электрод или стержень (приемник) [11–13] или “стержень (испаритель) стержень” (приемник) с дальнейшим анализом конденсата на стержне в двухкамерном атомизаторе “стержень—ячейка” с изотермичной аналитической зоной (рис. 2). Необходимо отметить и другую особенность аналитического цикла. В работах [30, 45] для решения аналитических задач предложено проводить две независимые последовательные стадии фракционного испарения образцов — низкотемпературную и высокотемпературную или только одну низкотемпературную, особенно при определении элементов в образцах, содержащих органическое вещество. Но такие

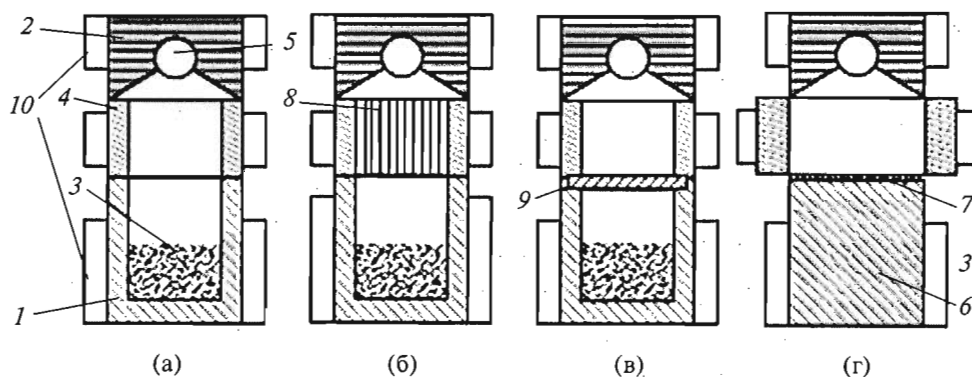


Рис. 4. Блочно-модульные схемы трехкамерных графитовых атомизаторов твердых образцов “тигель—цилиндр—ячейка” и “стержень—цилиндр—ячейка”: а — “тигель—цилиндр—ячейка”; б — “тигель—цилиндр—ячейка” с микроотверстиями в цилиндре; в — “тигель—цилиндр—ячейка” с графитовым фильтром”; г — “стержень—цилиндр—ячейка”; 1 — тигель (зона испарения); 2 — ячейка (зона атомизации); 3 — твердый образец; 4 — цилиндр (зона конденсации или диффузии); 5 — просвечиваемая аналитическая зона; 6 — стержень; 7 — конденсат (концентрат); 8 — микроотверстия; 9 — графитовая диафрагма-фильтр; 10 — сменные независимые графитовые держатели-электроконтакты.

подходы возможны только при условии последующего одновременного анализа двух пространственно разделенных матриц: либо термомодифицированного образца и конденсата, либо двух конденсатов на разных поверхностях-приемниках. Очевидно, двухкамерные атомизаторы не годятся для этих целей. Необходимо применение других специализированных моделей тигельных и стержневых атомизаторов. Конструктивное решение может заключаться, например, в увеличении числа независимо нагреваемых блоков.

Основные модели трехкамерных тигельных и стержневых атомизаторов

Сменные блоки (рис. 1), использованные для конструирования трехкамерных и двухкамерных атомизаторов, являются общими, за исключением специальной модели графитовой ячейки с локализацией паров в аналитической зоне и пригодной для одновременного анализа двух образцов или продуктов конденсации. Трехкамерные атомизаторы специализированы для решения задач определения ультрамалых количеств элементов в образцах, характеризующихся наиболее значительными неселективными помехами и матричными влияниями (осадочные породы, современные донные осадки, морские и речные взвеси и концентраты вод). Эти атомизаторы по своим конструктивным особенностям можно разделить на два типа (рис. 4, 5). К первому типу отнесены модели “тигель—цилиндр—ячейка” (для анализа навесок до 5–30 мг и более) и “стержень—цилиндр—ячейка” (для анализа микрообразцов). Они представляют собой модификации двухкамерных атомизаторов “тигель—ячейка” и “стержень—ячейка”, в которых между тиглем или стержнем и ячейкой, т.е. между зонами испарения и атомизации, введена

промежуточная зона конденсации (диффузии) паров элементов в графитовом цилиндре. Цилиндр имеет собственные держатели-электроконтакты, и режим его нагрева регулируется независимо [25, 28, 29]. В трехкамерных атомизаторах первого типа при нагревании тигля или стержня пары образца (без фильтрации или с фильтрацией через графитовые диафрагмы или пористое дно тигля) конденсируются на холодной поверхности цилиндра (для анализа летучих матриц эффективнее использование цилиндра с микроотверстиями). На заключительной стадии аналитического цикла конденсаты нефильтрованных или фильтрованных паров элементов испаряются в изотермичную аналитическую зону в ячейке, нагреваемой с опережением [25, 28].

В работе [29] определяли Ag, Cd, Pb, Tl в концентратах природных вод. Для решения аналитической задачи цилиндр, т.е. зону конденсации разделяли на два цилиндра и, чтобы уменьшить влияние матричных компонентов в аналитической зоне, проводили две последовательные стадии фракционного испарения (испарение образца—конденсация—испарение конденсата—конденсация) с независимой атомизацией “вторичного” конденсата. Впервые эффективность двухстадийного фракционного испарения была показана в АЭ-анализе [13].

Эти модели атомизаторов использованы и для прямого анализа твердых образцов без стадии фракционного испарения-конденсации [28]. Наличие промежуточной и независимо нагреваемой зоны диффузии позволяет, в частности, увеличить температуру зоны испарения и, соответственно, степень атомизации фаз образца и решить задачу определения кларковых содержаний элементов в некоторых типах горных пород и донных осадков [28].

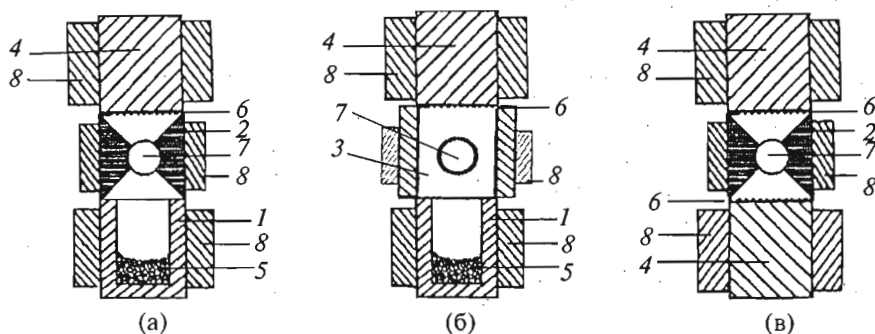


Рис. 5. Блочно-модульные схемы трехкамерных графитовых атомизаторов твердых образцов с двумя зонами испарения и общей аналитической зоной: а — “тигель—ячейка—стержень”; б — “тигель—цилиндр—стержень”; в — “стержень—ячейка—стержень”; 1 — тигель (зона испарения); 2 — ячейка (зона атомизации); 3 — цилиндр (зона атомизации); 4 — стержень (зона испарения); 5 — термомодифицированный твердый образец; 6 — конденсат (концентрат); 7 — просвечиваемая аналитическая зона; 8 — сменные независимые графитовые держатели-электроконтакты.

Трехкамерные атомизаторы второго типа “тигель—ячейка—стержень”, “стержень—ячейка—стержень” существенно отличаются от атомизаторов первого типа. Основная особенность заключается в том, что они имеют две зоны испарения (тигель, стержень) и общую зону атомизации (аналитическую) в ячейке с независимым нагревом каждой из них [30, 45]. Следовательно, в трехкамерных атомизаторах второго типа возможен одновременный анализ двух пространственно разделенных образцов с испарением элементов в общую изотермичную аналитическую зону, что значительно расширяет возможности применения в аналитическом цикле различных вариантов фракционного селективного концентрирования элементов для решения аналитических задач. В моделях атомизаторов (рис. 5а, 5в) использована цилиндрическая локализирующая ячейка (рис. 1) с двумя конусными полостями для одновременного поступления паров образца из двух зон испарения в общую аналитическую зону, а в модели (рис. 5б) — более простая ячейка (рис. 1) в виде открытого цилиндра с просвечиваемым отверстием. Ячейки фиксируются одновременно относительно тигля и стержня или двух стержней.

В трехкамерных атомизаторах второго типа одновременно анализировали термомодифицированный образец и конденсат (рис. 5а, 5б) или два конденсата (рис. 5в) после стадии низкотемпературного или двух независимых стадий низкотемпературного и высокотемпературного фракционного испарения исходного твердого образца в специальных тигельных и стержневых системах, которые рассмотрены ниже. Такие подходы с различными вариантами фракционного испарения предложены для решения задач определения элементов в образцах, содержащих значительные количества органического вещества (морские и речные взвеси, ДЭТАТА-концентраты + взвесь, дон-

ные осадки). В частности, показана возможность одновременного АА-определения ртути и других, менее летучих кадмия и свинца в одной навеске твердого образца [30, 45].

Тигельные и стержневые системы для селективного концентрирования элементов

Аналитический цикл с применением трехкамерных и двухкамерных атомизаторов второго типа включает предварительные стадии селективного фракционного испарения твердых образцов — конденсации элементов. Эти стадии осуществляли в различных системах (рис. 6), но состоящих из тех же самых блоков, что и атомизаторы (рис. 1). Тигли, стержни, цилиндры в этих системах играют роль либо испарителей образца, либо приемников конденсата. После стадии фракционного испарения-конденсации, они становятся независимо нагреваемыми зонами испарения в двух/трехкамерных атомизаторах (рис. 2–5). Эти системы позволяют проводить накопление конденсата на поверхности-приемнике при последовательном испарении элементов из нескольких сменных тиглей с навесками образца. Таким образом, аналитическая масса образца может быть увеличена до 300–500 мг и более.

Известные и достаточно простые системы “тигель (испаритель)—электрод—стержень (приемник)” и “тигель (испаритель)—тигель (приемник)” были предложены в АЭ-методе [11, 13], а затем применены в АА-, АФ-анализе твердых образцов [16, 20, 44]. Эти системы эффективны не только для одностадийного, но и для двухстадийного фракционного испарения: сначала образец испаряли в системе “тигель—тигель”, а затем конденсат в системе “тигель—электрод (стержень)” [13].

В работах [16, 30, 44, 47] предложено несколько модификаций подобных тигельных и стержневых

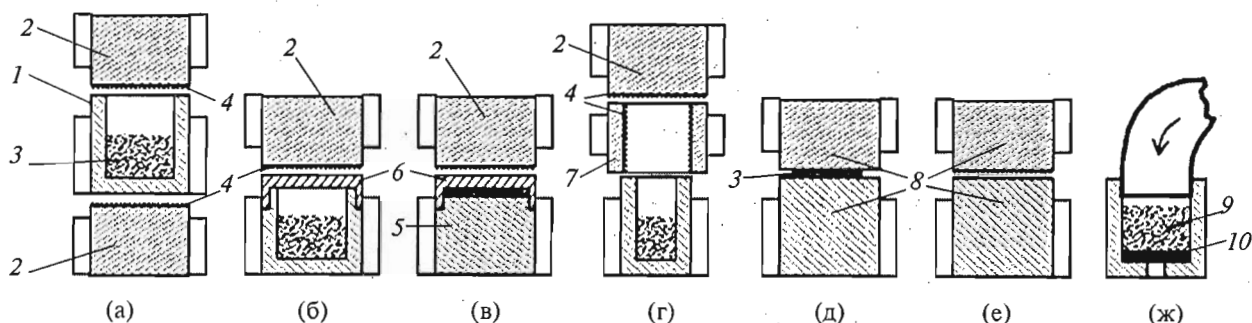


Рис. 6. Графитовые тигельные и стержневые системы для селективного концентрирования элементов: а-г — системы для фракционного испарения твердых образцов — конденсации элементов; а — “стержень—тигель—стержень”; б — “тигель—стержень” с графитовым фильтром; в — “стержень—стержень” с графитовым фильтром; г — “тигель—цилиндр—стержень”; д-е — “системы стержень—стержень” для термического разложения (озоления) малых количеств твердых образцов (д) и последующего низкотемпературного или высокотемпературного фракционного испарения (е); ж — тигель-микроколонка с твердым сорбентом для динамического концентрирования элементов из вод и растворов; 1 — тигель (испаритель); 2 — стержень (приемник); 3 — твердый образец; 4 — конденсат (концентрат); 5 — стержень (испаритель); 6 — графитовая диафрагма-фильтр; 7 — цилиндр (приемник); 8 — стержень (испаритель-приемник); 9 — ДЭТАТА-сорбент; 10 — пористый графитовый или графитовый и мембранный фильтры.

вых систем (рис. 6). Так, в системах “тигель с диафрагмой—стержень”, “стержень с диафрагмой—стержень” получали конденсат фильтрованных через пористую графитовую диафрагму паров элементов, что нередко эффективнее (для уменьшения помех) приема переиспарения конденсата. В системе “стержень—тигель—стержень” с двумя зонами конденсации одновременно выделяли конденсат фильтрованных (через пористое дно тигля) и нефилтрованных паров элементов. Такой подход позволил в одном цикле анализа получить результаты определения микроэлемента с использованием двух различных приемов подавления влияния состава образца. Система “тигель—цилиндр—стержень” также имеет две зоны конденсации. Ее особенность состоит в том, что первая зона конденсации в цилиндре является нагретой, а вторая на поверхности стержня “холодной”. Эта система позволяет не только уменьшить трудно контролируемые потери летучих элементов, но и повысить температуру испарения образца в тигле, т.е. достичь большей степени атомизации компонентов. Нагретая промежуточная зона конденсации способствует более полному разложению летучих металлоорганических соединений, а также аэрозоля. Система “стержень—стержень” применяется для низкотемпературного термического разложения (озоления) малых количеств образцов морских и речных взвесей и ДЭТАТА-концентратов (с использованием полистирольных сорбентов с конформационно подвижными аминокислотными группировками) на мембранных фильтрах с последующим частичным или полным фракционным испарением элементов. Таким образом, возможны оптимизация термического разложения образцов и уменьшение выброса ча-

стиц и аэрозолей из зоны разложения и потерь аналита.

На рис. 6 приведена также модификация тигля для использования в комбинированных сорбционно-АА/АФ-методах при определении ультрамалых количеств растворенных и взвешенных форм элементов в морских и речных водах. В тигель-микроколонке с графитовым или графитовым и мембранным фильтрами, наполненной ДЭТАТА-сорбентом, с помощью жидкостной магистрали проводили динамическое концентрирование элементов и выделение взвеси из нефилтрованных образцов воды, фильтратов и растворов после разложения взвеси. Полученную в тигле матрицу (концентрат или концентрат + взвесь) анализировали, как и другие твердые образцы в двух/трехкамерных атомизаторах. Такой подход позволил упростить пробоподготовку вод, уменьшить риски загрязнений образцов и потерь элементов, увеличить $K_{\text{конц}}$, снизить пределы обнаружения и решить задачу определения растворенных и взвешенных форм элементов в морских и речных водах [24, 25].

Развитие методов прямого АА-, АФ-анализа твердых образцов неизменно связано с совершенствованием конструкций электротермических атомизаторов. Графитовый тигель является атомизатором, специализированным именно для анализа больших навесок твердых образцов. Перспективно также использование тигля в качестве микроколоники для динамического концентрирования элементов на твердом сорбенте из вод и растворов не только в лабораторных, но и в полевых условиях сразу же после отбора образца. Однако однокамерный тигель имеет существенные недостатки, в

основном, из-за отсутствия отдельного независимого нагрева зон испарения и атомизации.

На базе однокамерного тигля (и стержня) предложены двух/трехкамерные электротермические атомизаторы с несколькими независимо нагреваемыми зонами. Атомизаторы состоят из отдельных вертикально расположенных и независимо нагреваемых графитовых блоков: тиглей, стержней, цилиндров и ячеек с просвечиваемой аналитической зоной (блочно-модульный принцип построения). Эти же блоки являются составными частями систем для фракционного испарения твердых образцов – конденсации элементов. Атомизаторы многофункциональны и специализированы для решения аналитических задач благодаря подавлению влияния матричных компонентов и отделению/концентрированию определяемых элементов непосредственно в рабочем объеме.

В результате улучшены метрологические характеристики прямого и сорбционно-АА/АФ-определения Ag, Bi, Cd, Hg, In, Pb и Tl в геолого-геохимических образцах и объектах окружающей среды [20, 24, 25, 27–31]. Пределы обнаружения элементов в твердых образцах (горные породы, почвы, донные отложения, взвеси морских и речных вод и др.) и ДЭТАТА-концентратах (после динамического сорбционного концентрирования из вод в тигле-микроколонке) составили $n \times 10^{-7}$ – $n \times 10^{-6}\%$, т.е. на уровне кларковых содержаний и ниже. Относительное стандартное отклонение результатов определения обычно находится в пределах 0.1–0.3, что вполне удовлетворительно при определении следов элементов. Для контроля правильности определения элементов использовали ряд приемов, включая анализ международных геохимических стандартных образцов состава. Методы АА-, АФ-анализа с тигельными и стержневыми атомизаторами применены в экологическом контроле, геохимии, океанологии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-05-00714.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L'vov B.V. // *Talanta*. 1976. V. 23. № 2. P. 109.
2. Львов Б.В. // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60. № 4. С. 434.
3. Кацков Д.А. // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1980. Т. 33. № 2. С. 205.
4. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия. 1983. 144 с.
5. Langtyhr F.J., Wibetoe G. // *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.* 1985. V. 8. P. 193.
6. Ганеев А.А., Вергизова В.С., Дробышев А.И., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е. // *Журн. аналит. химии*. 1999. Т. 54. № 1. С. 69.
7. Horning M., Krivan V. // *Spectrochim. Acta*. 1999. Part B. V. 54. P. 1177.
8. Большов М.А. // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2004. Т. 70. № 9. С. 3.
9. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
10. Волынский А.Б. // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 11. С. 1164.
11. Мандалыштам С.Л., Семенов Н.Н., Туровцева З.М. // *Журн. аналит. химии*. 1956. Т. 11. № 1. С. 9.
12. Зайдель А.Н., Калитеевский Н.И., Липис Л.В., Чайка М.П., Беляев Ю.И. // *Журн. аналит. химии*. 1956. Т. 11. № 1. С. 21.
13. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Зильберштейна Х.И. Л.: Химия, 1971. 416 с.
14. Беляев Ю.И., Ковешникова Т.А., Костин Б.И. // *Журн. аналит. химии*. 1973. Т. 28. № 11. С. 2111.
15. Гузев И.Д., Блинова Е.С., Майоров И.А., Недлер В.В. // *Заводск. лаборатория*. 1973. Т. 39. № 2. С. 165.
16. Беляев Ю.И., Орешкин В.Н., Внуковская Г.Л. // *Журн. аналит. химии*. 1975. Т. 30. № 3. С. 503.
17. Орешкин В.Н., Беляев Ю.И., Тацкий Ю.Г., Внуковская Г.Л. // *Океанология*. 1980. Т. 20. № 4. С. 736.
18. Большов М.А., Горнушкин И.Б., Зильберштейн Х.И., Зыбин А.В., Киселев Ю.Б., Смиреникина И.И. // *Журн. аналит. химии*. 1987. Т. 42. № 2. С. 312.
19. Блинова Э.С., Гузев И.Д., Мискарьянц В.Г. // *Заводск. лаборатория*. 1988. Т. 54. № 8. С. 27.
20. Орешкин В.Н., Беляев Ю.И., Внуковская Г.Л. // *Заводск. лаборатория*. 1990. Т. 56. № 12. С. 50.
21. Кацков Д.А., Орлов Н.А. Атомно-абсорбционный анализ геологических образцов. Электротермическая атомизация. Кольский научный центр АН СССР. 1990. 105 с.
22. Садагов Ю.М. // *Измерительная техника*. 2002. № 3. С. 3.
23. Hermann G., Trenin A., Matz R., Gafurov M., Gilmutdinov A.Kh., Nagulin K.Y., Frech W., Bjorn E., Grinshtein I.L., Vasilieva L.A. // *Spectrochim. Acta*. 2004. Part B. V. 59. № 5. P. 737.
24. Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Внуковская Г.Л. // *Журн. аналит. химии*. 1999. Т. 54. № 11. С. 1163.
25. Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // *Журн. аналит. химии*. 2002. Т. 57. № 9. С. 923.
26. Львов Б.В., Ползик Л.К. // *Журн. аналит. химии*. 1978. Т. 33. № 8. С. 1461.
27. Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Внуковская Г.Л. // *Журн. аналит. химии*. 1994. Т. 49. № 7. С. 755.
28. Орешкин В.Н., Внуковская Г.Л., Цизин Г.И. // *Геохимия*. 1998. № 1. С. 108.
29. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т. 59. № 9. С. 988.
30. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. № 10. Т. 76. С. 14.
31. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 10. С. 1069.
32. Певцов Г.А., Красильщик В.З. // *Журн. аналит. химии*. 1966. Т. 21. № 7. С. 863.
33. Кацков Д.А., Кругликова Л.П., Львов Б.В., Ползик Л.К. // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1974. Т. 20. № 4. С. 739.

34. *Разумов В.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1976. Т. 24. № 6. С. 1117.
35. *Васильева Л.А., Гринштейн И.Л., Кацков Д.А.* // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 8. С. 1345.
36. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 286 с.
37. *Рчеулишвили А.Н.* // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 10. С. 1889.
38. *Алексеевко А.Н., Гулецкий Н.Н., Коренной Е.П., Туркин Ю.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 41. № 3. С. 377.
39. *Rettberg T.M., Holcombe J.A.* // Spectrochim. Acta. 1984. V. 39B. № 2/3. P. 249.
40. *Hocquillet P.* // Spectrochim. Acta. 1992. V. 47B. № 5. P. 719.
41. *Grinshtein I.L., Vilpan Y.A., Saraev A.V., Vasilieva L.A.* // Spectrochim. Acta. 2001. V. 56B. № 3. P. 261.
42. *Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х., Гришин Л.Ф.* // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 4. С. 439.
43. *Захаров Ю.А., Гильмутдинов А.Х.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2004. Т. 71. № 1. С. 109.
44. *Орешкин В.Н., Цизин Г.И.* // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 4. С. 360.
45. *Орешкин В.Н., Цизин Г.И.* // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 11. С. 1164.
46. *Захаров Ю.А., Кокорина О.Е., Лысогогорский Ю.В., Староверов А.Е.* // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 8. С. 790.
47. *Орешкин В.Н., Цизин Г.И.* // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 925.