

Анализ вещества

УДК 543.421

РАЗРАБОТКА И СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ¹

© М. Ю. Бурылин², С. Е. Малыхин³, Е. Ф. Галай²*Статья поступила 1 декабря 2014 г.*

Методом квантовой химии рассчитаны энергии хемосорбции атомов As, Se, Pb, Cd металлической поверхностью железа. Сделано предположение о возможности аналитического применения железосодержащего химического модификатора (ХМ) на основе активированного угля для ЭТААС определения легколетучих элементов. Методами термодинамического моделирования, термического анализа и ЭТААС обоснована процедура подготовки железосодержащего ХМ на основе активированного угля, которая обеспечивает формирование металлической фазы Fe⁰ и протекание низкотемпературной термостабилизации аналитов. С применением разработанного химического модификатора определено содержание As, Cd и Pb в суспензиях стандартного образца морских водорослей. Полученные результаты удовлетворительно совпадают с аттестованными значениями.

Ключевые слова: железо; активированный уголь; химический модификатор; атомно-абсорбционная спектроскопия; термодинамическое моделирование; квантовая химия; легколетучие элементы.

Химические модификаторы (ХМ) на основе металлов (элементов платиновой группы и никеля) нашли широкое применение при электротермическом атомно-абсорбционном спектральном (ЭТААС) определении легколетучих элементов (As, Se, Sb, Te, Pb и Cd) [1 – 3]. Их присутствие, индивидуально или в смеси с тугоплавкими карбидами [4, 5], нитратом магния [6, 7], активированным углем [8, 9], обеспечивает повышение термической стабильности аналитов в графитовой печи (ГП) электротермического атомизатора. Это позволяет использовать более высокие температуры термической обработки проб, исключая преждевременное испарение соединений определяемых элементов до стадии атомизации и измерения аналитических сигналов (АС). Существующие представления о природе действия таких модификаторов отображены в основном следующими подходами: стабилизация летучих элементов за счет формирования разбавленного конденсированного раствора аналита в модификаторе [8]; образование термически устойчивых интерметаллических соединений, таких как Pd₅As и другой пере-

менной стехиометрии (Pd_xAs_yO_m) [10]; хемосорбция аналитов на металлической поверхности ХМ [5, 11].

Последняя точка зрения была взята нами за основу при изучении *ab initio* термодинамики адсорбции атомарного мышьяка на поверхности Pd (111) [12]. Успехи, достигнутые в развитии современной вычислительной техники, позволяют в настоящее время получить при расчете свойств веществ точность, сопоставимую с точностью экспериментальных данных. На основании только базовых физических законов («первых принципов» — закона Кулона и закона движения электронов — уравнения Шредингера) эти методы способны прогнозировать поведение веществ в экстремальных условиях, которые пока недостижимы в лаборатории, а также теоретически исследовать опасные химические соединения и те, которые пока еще не синтезированы и/или не могут быть выделены.

Кроме того, расчеты «из первых принципов» позволяют лучше разобраться в сути физических явлений, происходящих в уже исследованных материалах. Результат квантово-химических расчетов энергии, необходимой для выхода атомарного мышьяка из адсорбированного состояния с поверхности Pd (111) (435 кДж/моль) [12], хорошо согласуется с экспериментальными данными по энергии активации для процесса атомизации As в присутствии палладиевого модификатора (439 кДж/моль) [13].

¹ Работа выполнена в рамках проектов Государственного задания Минобрнауки РФ (проект № 4.873.2014/к), РФФИ и Администрации Краснодарского края (гранты № 13-03-00392, 13-03-96500 р_юг_a) на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

² ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар, Россия; e-mail: burylin@chem.kubsu.ru

³ ФГБУН Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: s.e.malykhin@gmail.com

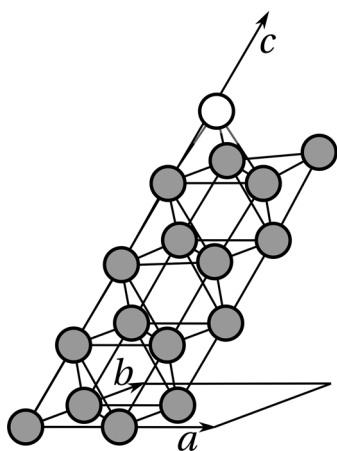


Рис. 1. Элементарная ячейка поверхности Fe (111) (атомы железа выделены темным цветом) с адсорбированным атомом (неокрашенный атом)

Цель настоящей работы — применение данного подхода, заключающегося в изучении свойств железосодержащего активированного угля в качестве ХМ, для ЭТААС определения легколетучих элементов. Для этого необходимо рассчитать методом квантовой химии энергию хемосорбции атомов легколетучих элементов (As, Cd, Pb, Se) на поверхности металлического железа. В том случае, если рассчитанные энергии адсорбции окажутся сопоставимы с аналогичными для палладиевого ХМ, с использованием термодинамического моделирования [14] предполагается оценить возможность формирования металлической фазы железа в графитовой печи электротермического атомизатора при дозировании растворов соединений железа индивидуально и в виде суспензии активированного угля в них. Планируется приготовить такие железосодержащие химические модификаторы и исследовать их свойства.

Квантово-химические расчеты. Металлическая поверхность ХМ представляет собой набор различных граней, ребер и углов. Низкокоординированные атомы ребер и углов лучше связывают адсорбированные атомы, чем регулярная поверхность. Таким образом, рассчитываемая энергия взаимодействия адсорбата с регулярной гранью является оценкой снизу энергии адсорбции. Наибольшую площадь, очевидно, занимает самая устойчивая грань. Кристаллическая решетка железа — гранецентрированная кубическая (ГЦК), группа симметрии $Fm-3m$ [15]. Самая устойчивая грань, имеющая наибольшую площадь, — 111. Именно для нее мы оценивали энергию взаимодействия с атомами As, Se, Cd, Pb. В качестве модели грани Fe (111) была выбрана кристаллическая ячейка с параметрами $a = b = 5,1053 \text{ \AA}$, $c = 12,7534 \text{ \AA}$ и углами

между этими трансляциями $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ (рис. 1). Данная ячейка при трансляции образует бесконечный набор металлических пленок с поверхностями, соответствующими грани 111 и разделенными слоями вакуума достаточной величины, чтобы влияние пленок друг на друга было незначительным. Позиции атомов двух первых слоев пленки «заморожены», их координаты оставлены такими же, как в кристалле железа. Остальные координаты атомов, в том числе и адсорбированного атома анализата, представляют собой оптимизируемые параметры. Разность полных энергий при оптимальном расположении атомов металла с адсорбированным атомом и без него за вычетом энергии свободного атома адсорбата представляет собой искомую энергию адсорбции. Аналогичная модель была применена нами ранее для расчета адсорбции атомов As, Se, Pb, Cd на поверхности Pd (111) [12].

Полную энергию системы, включающую в себя кинетическую и потенциальную энергии электронов и энергию кулоновского отталкивания ядер, мы вычисляли с использованием методов квантовой химии. Суть используемых при этом приближений описана в обзоре [16]. Квантово-химические расчеты проведены в рамках теории функционала плотности с функционалом PBE [17] и псевдопотенциалом остова [18]. Используемый базис — плоские волны с верхней границей кинетической энергии 25 Ридбергов и зарядовой плотности 300 Ридбергов. Интегрирование в обратном пространстве проведено по сетке $8 \times 8 \times 1$. В работе использован программный пакет Quantum ESPRESSO 5.02 [19].

Несмотря на широкий диапазон рассчитанных энергий адсорбции исследуемых элементов на поверхности металлического железа — от 150 до 500 кДж/моль (табл. 1) видно, что эти значения хорошо коррелируют с полученными при расчете адсорбции на поверхности палладиевого модификатора (рис. 2). Из приведенной зависимости следует очевидный вывод: поведение металлического железа как химического модификатора, сорбирующего атомы анализата, должно быть полностью аналогично действию палладиевого модификатора. Это наблюдение позволяет предположить, что при определенных условиях эксперимента, ведущих к образованию фазы металлического железа, последнее будет обладать модифицирующим действием, не уступающим палладию.

Термодинамическое моделирование процессов формирования железосодержащего ХМ на основе активированного угля. Теоретический расчет термодинамических процессов, протекающих в ГП с участием исходных соединений железосодержащих модификаторов, проведен методом термодинамического моделирования [14, 20]. Этот метод был вполне успешно применен для определения температурной зависимости эффективности атомизации элементов в ГП [21] и теоретической оценки температуры стадии пиролиза [22]. Цель термодинамических расчетов — установить

Таблица 1. Рассчитанные энергии адсорбции (кДж/моль) ряда легколетучих элементов поверхностями Fe (111) и Pd (111)

Поверхность	Элемент			
	As	Se	Pb	Cd
Pd (111) [12]	435	386	324	148
Fe (111)	444	478	342	134

наиболее вероятное направление процессов при низкотемпературной обработке в ГП соединений железа и их смеси с восстановителем. Выводы, сделанные по этим данным, предполагается использовать при разработке схемы синтеза композиционного ХМ, обеспечивающей низкотемпературное (практически сразу после стадии высушивания в ГП) формирование металлической формы железа. Расчеты выполнены профессором А. А. Пупышевым в УГТУ-УПИ (г. Екатеринбург). Термодинамическое моделирование термических процессов на стадии высушивания и термической обработки химического модификатора проведено полностью в соответствии с рекомендациями по заданию исходного состава систем [14]. Особенности термодинамического моделирования процессов с участием активированного угля описаны нами ранее [23]. Расчеты проведены при давлении инертного газа (Ar) 1 атм в диапазоне температур от 0 до 1000 °С с шагом 50 – 100 °С с помощью программы HSC (HSC Chemistry® 6.0. Outokumpu research, Finland, 2006), имеющей собственный банк данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ. Расчеты проведены для трех систем в графитовой печи: солянокислого раствора железа (0,3 мкмоль FeCl_3); азотнокислого раствора железа (0,05 мкмоль Fe_2O_3 , и 0,4 мкмоль HNO_3); водной суспензии смеси оксида железа (III) и активированного угля (0,0225 мкмоль Fe_2O_3 ; 18,6 мкмоль O; 16,5 мкмоль C).

Результаты расчетов. Термическая обработка в ГП раствора хлорида железа (III). Расчеты предсказывают образование оксида железа (III) на стадии высушивания за счет гидролиза водного раствора FeCl_3 и последующей термической диссоциации соли при температуре выше 100 °С. Оксид железа (III) восстанавливается углеродом до металла при температуре от 300 °С и выше. Для верхнего слоя исследуемой системы, не контактирующей с углеродом стенки графитовой трубки, термодинамическое моделирование предусматривает существование одновременно оксида железа и железа металлического.

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

Термическая обработка в ГП водной суспензии смеси оксида железа (III) и активированного угля. После удаления воды при 100 °С исследуемая система представляет собой идеальную смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв})$, угле-

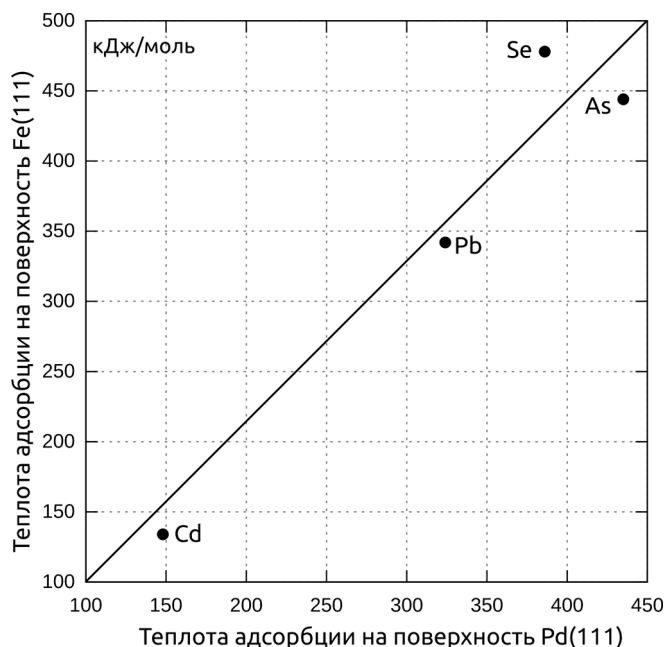


Рис. 2. Корреляция теплот адсорбции атомов на поверхностях Fe (111) и Pd (111)

рода активированного угля и аргона. Таким образом, термодинамические расчеты предсказывают образование железосодержащего модификатора при температуре от 300 °С и выше в виде идеальной смеси восстановленного металла и активированного угля.

Отсюда можно сделать вывод о целесообразности введения в состав модификатора карбонизованной основы — активированного угля, что должно способствовать восстановлению аналитов и металлической составляющей ХМ на самых ранних стадиях температурной программы электротермического атомизатора. В дальнейшем применены две процедуры подготовки железосодержащих модификаторов: смешивание оксида железа (III) и активированного угля в необходимых пропорциях; пропитка активированного угля растворами ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} необходимой концентрации с последующим высушиванием на воздухе при 110 °С, как это было сделано при подготовке никельсодержащего активированного угля [24]. Во втором случае следует ожидать проникновения ионов железа в поры частиц активированного угля и равномерного распределения железа на всей доступной поверхности материала с высокими восстановительными свойствами.

Предполагается изучить приготовленные железосодержащие модификаторы методом термического анализа и затем оценить их термостабилизирующую эффективность при ЭТААС определении As, Se, Pb, Cd в чистых стандартных растворах элементов и в суспензии реального растительного образца, для чего планируется также разработать и апробировать схему анализа растительных материалов, содержащих органические и неорганические компоненты примерно в равных количествах.

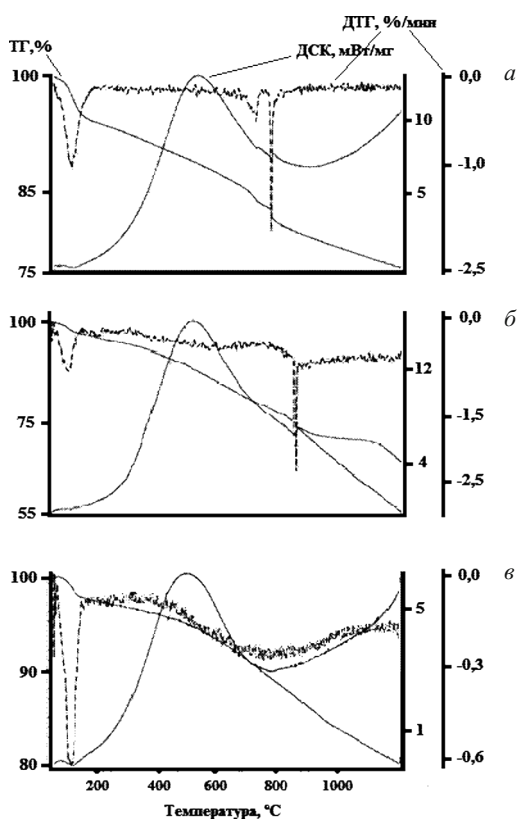


Рис. 3. Термограммы железосодержащих химических модификаторов, приготовленных механическим смешиванием активированного угля и оксида железа (а); пропиткой/высушиванием смеси раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и активированного угля (б); пропиткой/высушиванием смеси солянокислого раствора формиата $\text{Fe}(\text{II})$ и активированного угля (в)

В работе использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр AA-6800 с дейтериевой коррекцией неселективного поглощения, блоком электротермической атомизации GFA-EX7 и автодозатором ASC-6100 (Shimadzu, Япония); графитовые трубки с пиропокрывом (VEB, Elektrokohle, Lichtenberg, Германия); лампы с полым катодом на As, Cd, Pb, Se (Shimadzu, Япония) в качестве источников резонансного излучения при рекомендованных производителем рабочих токах; весы аналитические WA-34 (Польша), погрешность взвешивания не более $\pm 0,00005$ г. Режим работы спектрометра приведен ниже:

Длина волны, нм 193,7 (As); 228,8 (Cd); 283,3 (Pb); 196,0 (Se)
Спектральная щель, нм 0,5 (As); 0,5 (Cd); 0,5 (Pb); 1,0 (Se)

Режим работы блока электротермической атомизации представлен в табл. 2. В качестве защитного газа используют аргон повышенной чистоты: объемная доля аргона не менее 99,998 %, объемная доля кислорода не более 0,0003 %.

Для приготовления ХМ на основе железа использовали: кокосовый активированный уголь (Филиппины), порошок железный (содержание Fe не менее 98,5 %); формиат железа (II) ч; азотную и хлороводо-

Таблица 2. Режим работы электротермического атомизатора

Стадия	Время стадии, с	Температура стадии, °C	Скорость защитного газа, л/мин
Высушивание	65	105	0,5
Пиролиз	20	Оптимизировали	0,2
Атомизация	3	Оптимизировали	0
Отчистка печи	2	2600	2,0

родную кислоты квалификации осч; воду бидистиллированную.

Подготовка образцов модификаторов. Исходную смесь активированного угля и оксида железа (III) тщательно гомогенизировали с применением лабораторной шаровой мельницы Fritsch (Германия) в течение 20 мин при 200 мин⁻¹. Соотношение компонентов в смеси обеспечивает содержание железа (в пересчете на металл) на уровне 2 % масс. Два других образца железосодержащего ХМ подготовлены пропиткой навески активированного угля азотнокислым раствором железа (III) и солянокислым раствором формиата железа (II) и последующим высушиванием при 100 – 110 °C (далее по тексту пропитка/высушивание). Содержание железа в пересчете на металл также составило 2 % масс.

Исследования железосодержащих химических модификаторов проведены методом синхронного термического анализа (STA) с использованием прибора STA 409 PC Luxx. (тип держателя S). Условия проведения анализа: нагрев в диапазоне 30 – 1400 °C со скоростью 10 °C/мин в динамической атмосфере аргона (60 мл/мин для пробы, 20 мл/мин для весов) в корундовых тиглях.

Термолиз образца механической смеси оксида железа (III) и активированного угля (12,254 мг) в инертной атмосфере позволил зарегистрировать протекание эндотермических процессов при 30 – 165, 669 – 725 и 734 – 797 °C (кривая ДСК на рис. 3, а). В первом температурном диапазоне происходит удаление влаги и кристаллизационной воды. Другие два взаимодействия характерны для последовательного восстановления оксида железа (III) активированным углем. Следует отметить, что в присутствии активированного угля процесс восстановления Fe_2O_3 до металлического состояния протекает при меньших (почти на 100 °C) температурах, чем в присутствии графита [25]. Для образца, полученного пропиткой/высушиванием активированного угля азотнокислым раствором Fe^{3+} (навеска 9,724 мг), имеют место только два эндоэффекта (кривая ДСК на рис. 3, б), характерных для удаления влаги из системы (температурный диапазон 30 – 126 °C) и восстановления металла при 835 – 853 °C. Исходя из этого можно предположить, что в ГП электротермического атомизатора отсутствует низкотемпературное взаимодействие определяемых элементов с Fe^0 модификатора, приготовленного механическим смешиванием исходных компонентов и

пропиткой/высушиванием активированного угля раствором ионов Fe^{3+} . Повышение температуры восстановления оксида железа в последнем случае, по-видимому, обусловлено присутствием воды на стадии подготовки ХМ и ухудшением восстановительных свойств углеродной основы.

Термограмма образца после пропитки/высушивания активированного угля солянокислым раствором формиата Fe (II) (навеска 13,026 мг) включает только один явно выраженный эндоэффект в диапазоне 30 – 150° С. Последующее плавное изменение массы (кривая ДТГ на рис. 3, в) при температурах от 350 до 850 °С может быть обусловлено выгоранием углерода активированного угля при взаимодействии с кислородом, входящим в его состав, — экзоэффект с максимумом в диапазоне 450 – 500 °С, характерный для всех исследуемых материалов на основе активированного угля (кривая ДСК на рис. 3). По-видимому, металлическая форма железа формируется практически сразу после высушивания исходной смеси.

Термостабилизирующую эффективность полученных ХМ изучили методом построения кривых пиролиза и атомизации. Для этого использовали стандартные растворы, приготовленные из ГСО состава растворов ионов (ЭАА Экоаналитика, Москва), и суспензии образца водорослей морских (ламинарии) ОСО 10-183-2012 (ГНУ ВНИИА имени Д. Н. Прянишникова, Москва). Данный образец включает в себя клетчатку (5,92 %), крахмал (58,22 %), золу (24,15 %), а также мышьяк, кадмий и свинец. Эффективность модификатора при термостабилизации Se и Sb изучена при дозировании суспензий ОСО в стандартных растворах этих элементов. Полученные таким образом данные будут характеризовать только закономерности формирования аналитических сигналов этих элементов «в присутствии» матрицы растительного материала и не будут учитывать влияние химической формы элементов, характерной для данного исследуемого материала. Дозируемые суспензии предварительно высушенного при 105 °С стандартного образца водорослей приготовлены смешиванием навески массой 3 – 10 мг с 1 мл раствора исследуемого аналита. Перед каждым дозированием суспензию тщательно гомогенизировали вручную с помощью микродозатора на 100 мкл.

Максимально допустимые температуры стадии пиролиза (табл. 3) при дозировании в ГП стандартных растворов элементов без модификатора и в присутствии активированного угля невысоки и различаются только для селена и свинца. По-видимому, карбонизованная основа способствует формированию легкоиспаряемых соединений селена (при 200 °С) и препятствует образованию летучих оксидов свинца при температуре ниже 600 °С. Наиболее высокие значения допустимых температур стадии термической обработки достигнуты в присутствии железосодержащего ХМ, приготовленного пропиткой и высушиванием активированного угля раствором Fe^{2+} . Активированный уголь при формировании металлического железа и восстановлении определяемых элементов [23] обеспечивает предсказанные квантово-химическими расчетами хемосорбционные взаимодействия в системе «металл – модификатор – аналит». Весьма высокая термическая стабильность селена сохраняется до 1300 °С. В присутствии твердой органической матрицы стандартного образца растительного материала несколько понижаются значения максимально допустимых температур пиролиза (см. табл. 3). Вместе с тем железосодержащий ХМ практически не уступает модификаторам на основе палладия [26]. Невысокие допустимые температуры стабилизации Pb и Cd подтвердили прогноз, сделанный по результатам квантово-химических расчетов (см. табл. 1) и термодинамического моделирования свойств углеродсодержащих модификаторов [23]. По аналогии с химическим модификатором из смеси растворов $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ [26] вполне возможно повысить эффективность разработанного ХМ добавкой других химических соединений. Значения характеристических масс (m_x , пг), рассчитанные по аналитическим сигналам (высота пика) исследуемых элементов при атомизации в присутствии нового железосодержащего ХМ, незначительно отличаются для дозировки растворов и суспензий образца растительного материала (см. табл. 3). Это позволяет сделать вывод о возможности применения суспензий железосодержащего ХМ в стандартных растворах элементов для построения градуировочных зависимостей и анализа суспензий проб растительного происхождения.

Таблица 3. Термическая стабильность определяемых элементов в графитовой печи

Модификатор/проба	Максимальные температуры пиролиза, °С, при ЭТААС определении				
	As	Se	Sb	Pb	Cd
Без модификатора/ст. раствор элемента	800	600	600	400	400
Активированный уголь/ст. раствор элемента	800	200	600	600	400
Смесь активированного угля и Fe_2O_3 /ст. раствор элемента	1000	200	1000	600	200
Пропитка активированного угля раствором Fe (III)/ст. раствор элемента	1200	200	1000	800	550
Пропитка активированного угля раствором Fe (II)/ст. раствор элемента	1400	1300	1000	700	550
Пропитка активированного угля раствором Fe (II)/суспензия ОСО	$m_x = 4,7$ пг	$m_x = 22$ пг	$m_x = 9$ пг	$m_x = 6$ пг	$m_x = 0,20$ пг
Пропитка активированного угля раствором Fe (II)/суспензия ОСО	1200	1100	1000	600	550
Пропитка активированного угля раствором Fe (II)/суспензия ОСО	$m_x = 5,1$ пг	$m_x = 18$ пг	$m_x = 11$ пг	$m_x = 8$ пг	$m_x = 0,23$ пг

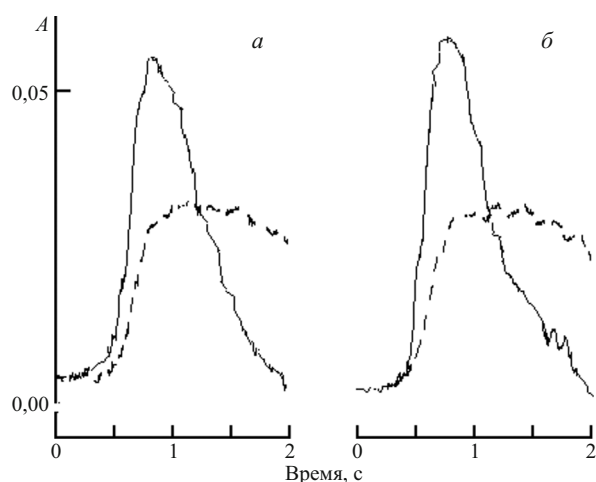


Рис. 4. Аналитические сигналы Sb (25 нг/мл; объем дозировки 10 мкл; сплошная линия — селективный АС, пунктирная линия — фоновый сигнал), измеренные по оптимизированной программе атомизатора со стадией пиролиза при 800 °С (а) и с дополнительной обработкой при 180 °С (б)

Для оценки кинетических ограничений, которые вполне могут проявиться при низкотемпературном формировании модификатора и взаимодействии его с аналитами в ГП, АС измерили при дозировании стандартных растворов всех элементов с использованием двух температурных программ, за основу которых взята программа из табл. 2. Первая — со стадией пиролиза при экспериментально определенных максимально допустимых значениях температуры, вторая — с дополнительным шагом прогрева при 180 °С в течение 60 с. Кроме того, для одного элемента (свинца) такие измерения проведены с применением в каждом случае новой графитовой трубки. Как показали результаты проведенных исследований, количественные характеристики измеренных аналитических сигналов незначительно отличаются для обоих вариантов измерений. Так, значения атомной абсорбции для сурьмы (рис. 4) составили 0,060 и 0,064, интегральная атомная абсорбция — 0,040 и 0,042. Полученные данные подтверждают теоретический прогноз о формировании металлической формы железа, входящего в состав разработанного модификатора, практически сразу после стадии высушивания. Время протекания такого термохимического процесса в полной мере укладывается в параметры оптимизированной температурной программы электротермического атомизатора (см. табл. 2). В противном случае дополнительная терми-

ческая обработка системы модификатор — аналит при 180 °С неизбежно способствовала бы увеличению аналитических сигналов.

Разработанный новый железосодержащий ХМ апробирован при анализе образца водорослей морских (ламинарии) ОСО 10-183-2012 (ГНУ ВНИИА им. Д. Н. Прянишникова, Москва). Из-за чрезвычайно низкого содержания свинца и кадмия в исследуемом материале при их определении применили предварительную карбонизацию образца. Для этого использовали печь муфельную типа СНОЛ-1,6,2,5.1/9-ИЗ (Россия) и кварцевые тигли объемом 25 см³, как это описано в работах [27, 28].

Навески суспензий стандартного образца 3 – 6 мг помещали в пластиковые стаканчики автодозатора и приливали 1 – 1,5 мл 0,5 %-ного (по объему) раствора азотной кислоты. Приготовленные суспензии гомогенизировали перед каждым дозированием в ГП. Объем дозировки суспензий и стандартных растворов всегда составлял 10 мкл. Для градуировки использовали суспензии разработанного ХМ в стандартных растворах элементов (0,5 % раствор HNO₃). Рабочие концентрационные диапазоны составили (нг/мл): 3,0 – 20,0 для Pb, 0,5 – 2,0 для Cd и 10,0 – 100,0 для As. Температуры стадии пиролиза (°С): 600 — Pb, 550 — Cd и 1200 — As. Температуры стадии атомизации в режиме «газ – стоп» (°С): 1400 — Pb и Cd, 2300 — As. Время выдержки на стадии атомизации всегда составляло 3 с, измеряемый аналитический сигнал — абсорбционность (высота пика). Результаты определения, приведенные в табл. 4, удовлетворительно согласуются с аттестованными значениями содержаний элементов, что свидетельствует об эффективности разработанного железосодержащего ХМ на основе активированного угля. Относительная погрешность не превышает 10 % (максимальная для мышьяка), значение относительного стандартного отклонения составляет не более 0,14.

В настоящей работе показана возможность применения методов квантовой химии и термодинамического моделирования для решения задачи теоретического обоснования эффективности химических модификаторов в ЭТААС и схемы их синтеза. Оценка энергий десорбции определяемых элементов с металлической поверхности ХМ, по-видимому, корректна, учитывая совпадение экспериментальной энергии активации атомизации As с палладиевого модификатора [13] и ее теоретической оценки, выполненной нами ранее [12]. Косвенным подтверждением теоретических оценок являются достигнутые температуры стадии пиролиза. Все это свидетельствует в пользу представлений о хемосорбционной природе стабилизации легколетучих элементов. Вместе с тем посторонние вещества могут заметно ухудшить контакт поверхности металла и аналитов. В зависимости от природы металла-модификатора может меняться характер его распределения в частице активированного угля и соотношение хими-

Таблица 4. Результаты определения элементов в стандартном образце водорослей морских (ламинарии) ОСО 10-183-2012 ($n = 5$; $P = 0,95$)

Элемент	Аттестованное содержание, мгл ⁻¹	Определено с химическим модификатором на основе железа, мгл ⁻¹
As	32,71 ± 0,18	36 ± 2
Pb	0,43 ± 0,01	0,43 ± 0,06
Cd	0,108 ± 0,001	0,101 ± 0,002

ческих форм (восстановленный металл или окисленный). Эти особенности могут внести определенные коррективы в результаты ЭТААС измерений. Применение веществ, способствующих восстановлению соединений металла-модификатора, необходимо для формирования активной металлической формы ХМ. Благодаря своим специфическим текстурным характеристикам и химическим свойствам активированный уголь оказался наиболее эффективным реагентом для этой цели. Термодинамические расчеты с применением введенных нами ранее [23, 28] параметров, характеризующих свойства активированного угля, обосновали возможность низкотемпературного восстановления железа до Fe⁰. Последующие эксперименты не выявили каких-либо кинетических ограничений для этого процесса. Именно высокая скорость восстановления с участием активированного угля при подготовке модификатора и взаимодействиях с определяемыми элементами, по нашему мнению, стимулирует разработку и применение ХМ на его основе.

Благодарим профессора А. А. Пупышева за любезно предоставленные результаты термодинамического моделирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М: Техносфера, 2009. С. 380 – 452.
2. Dedina J., Frech W., Cedergren A. et al. Determination of Selenium by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. Part 2. Role of Nickel for Analyte Stability / J. Anal. Atom. Spectrom. 1987. Vol. 2. N 8. P. 435 – 439.
3. Fisher J. L., Rademeyer C. J. Kinetics of selenium atomization in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS). Part 2: selenium with palladium modifiers / Spectrochim. Acta. Part B. 1998. Vol. 53. N 4. P. 549 – 567.
4. Volynsky A. B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2000. Vol. 55. N 2. P. 103 – 150.
5. L'vov B. Mechanism of action of a palladium modifier / Spectrochim. Acta. Part B. 2000. Vol. 55. N 11. P. 1665.
6. Ortner H. M., Bulska E., Rohr U., et al. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry-mechanisms of action (A tutorial review) / Spectrochim. Acta. Part B. 2002. Vol. 57. N 12. P. 1835 – 1853.
7. Вольтский А. Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 10. С. 1015 – 1032.
8. Пупышев А. А. Механизм действия неорганических химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / Украинский хим. журн. 2005. Т. 71. № 9 – 10. С. 17 – 25.
9. Volynsky A. B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects / Spectrochim. Acta. Part B. 1998. Vol. 53. P. 1607 – 1645.
10. Styris D. L., Prell L. J., Redfield D. A., et al. Mechanisms of palladium-induced stabilization of arsenic in electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy / Anal. Chem. 1991. Vol. 63. N 5. P. 503 – 517.
11. L'vov B. Method of absolute reaction rates supports the desorption mechanism of the release of sub-nanogram masses of analytes from graphite and platinum group modifier surfaces / Spectrochim. Acta. Part B. 2000. Vol. 55. N 12. P. 1915.
12. Малыхин С. Е., Бурылин М. Ю., Бурылин С. Ю., Зильберберг И. Л. Энергетика адсорбции атома As на поверхности Pd (111) по данным теории функционала плотности / Журн. структурной химии. 2011. Т. 52. № 6. С. 1137 – 1140.
13. Sturgeon R. E., Willi S. N., Sproule G. I., et al. Sequestration of volatile element hydrides by platinum group elements for graphite furnace atomic absorption / Spectrochim. Acta. Part B. 1989. Vol. 44. N 7. P. 667 – 682.
14. Пупышев А. А., Музгин В. Н. Методические вопросы термодинамического моделирования атомизации элементов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 5. С. 774 – 794.
15. Ridley N., Stuart H. Partial molar volumes from high-temperature lattice parameters of iron-carbon austenite / Metal Sci. J. 1970. Vol. 4. P. 219 – 222.
16. Кон В. Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности. Нобелевская лекция. Стокгольм, 28 января 1999 г. / Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 336 – 348.
17. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple / Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865 – 3868.
18. Vanderbilt D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism / Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. P. 7892.
19. Giannozzi P., et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / J. Phys. Condens. Matter 2009. Vol. 21. P. 395502.
20. Пупышев А. А. Использование термодинамики для описания, изучения и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров: дисс. ... докт. хим. наук. — Екатеринбург, 1994. — 551 с.
21. Пупышев А. А., Васильева Н. Л., Каленичкова Н. В., Музгин В. Н. Экспериментальное и теоретическое изучение температурной зависимости эффективности атомизации элементов в графитовой печи / Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 10. С. 1083 – 1091.
22. Пупышев А. А. Теоретическая оценка температуры стадии пиролиза при электротермической атомизации проб / Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 8. С. 790 – 798.
23. Бурылин М. Ю., Темердашев З. А., Пупышев А. А. и др. Термодинамическое моделирование термостабилизирующей эффективности металлосодержащих модификаторов на основе активированного угля в методе электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / Журн. прикл. спектроскопии. 2006. Т. 73. № 5. С. 676 – 682.
24. Бурылин М. Ю., Внукова А. А., Темердашев З. А. Определение гидридообразующих элементов в водах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием никельсодержащих химических модификаторов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 3 – 8.
25. Пупышев А. А., Нагдаев В. К. Атомизация нитратов железа, никеля, кобальта, марганца и кальция на поверхности графитовых атомизаторов / Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. Вып. 2. С. 227 – 232.
26. Schlemmer G., Welz B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 1986. Vol. 41. N 11. P. 1157 – 1165.
27. Бурылин М. Ю., Темердашев З. А. Физико-химические исследования карбонизованных органических проб для атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов / Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 4. С. 391 – 397.
28. Бурылин М. Ю., Темердашев З. А., Бурылин С. Ю. Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия методом дозирования суспензий карбонизованных образцов с применением Pd-содержащего активированного угля в качестве модификатора / Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 1. С. 42 – 49.