

Анализ вещества**Substances analysis**

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-5-17

**ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ
В АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**© **Дмитрий Алексеевич Кацков**

Технологический Университет, Претория, ЮАР; e-mail: katskovda@tut.ac.za; dkatskov@gmail.com

*Статья поступила 23 марта 2018 г. Поступила после доработки 23 марта 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Обсуждение перспектив создания многоэлементного атомно-абсорбционного спектрометра приводит к выводу о целесообразности применения в этих целях спектральных приборов относительно низкого разрешения. Ранее проведенные исследования показали, что спектрометр с разрешением 0,12 нм, оснащенный линейным CCD (ПЗС)-детектором, позволяет регистрировать спектр поглощения в диапазоне длин волн 200 – 400 нм, использовать стабильные источники непрерывного спектра, такие как дейтериевая лампа или ксеноновая дуга малой мощности, и наблюдать динамику изменения спектров поглощения при импульсной атомизации пробы в графитовой печи. Потеря чувствительности за счет низкого разрешения компенсируется возможностью прямого определения нескольких элементов в единственной жидкой или порошкообразной пробе. Специфическими для многоэлементного анализа являются проблемы одновременной калибровки данных в широком диапазоне определяемых концентраций и обеспечения полноты атомизации при высоких содержаниях элементов в пробах. Эти вопросы рассмотрены в данной работе на примере новой технологии расчетов и ее применения при анализе стандартных образцов нитратных и галогенидных растворов. Показано, что при одновременном определении линейаризация градуировочных графиков для определения 10 – 15 элементов, не подверженных химическим влияниям, может осуществляться автоматически в интервалах концентраций до 4 – 5 порядков величины с 5 – 10 %-ным отклонением от пропорциональности на концах интервала. Для элементов, образующих устойчивые молекулярные соединения, требуется дальнейшее усовершенствование системы атомизации.

Ключевые слова: атомно-абсорбционный анализ с источником сплошного спектра; одновременное определение элементов; атомно-абсорбционный спектрометр низкого разрешения.

**SIMULTANEOUS MULTI-ELEMENT DETERMINATION
IN ELECTROTHERMAL ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETRY
WITH ELECTROTHERMAL ATOMIZATION**© **Dmitri A. Katskov**

Tshwane University of Technology, Pretoria, RSA; e-mail: katskovda@tut.ac.za, dkatskov@gmail.com

Received March 23, 2018. Revised March 23, 2018. Accepted November 25, 2018.

A discussion of the prospects for creating a multi-element atomic absorption (AA) spectrometer leads to the conclusion regarding the expediency of using spectral devices of relatively low resolution. Previous studies showed that the spectrometer with instrumental bandwidth 0.12 nm equipped with a CCD detector could provide the absorption measurements within a wavelength range of 200 – 400 nm using low-noise radiation sources, e.g., deuterium or low current xenon lamps. The rate of data acquisition was sufficient for vapour spectra monitoring during the pulse atomisation in graphite furnace atomizer. The loss in sensitivity due to low resolution is compensated by the possibility of direct determination of several elements in a single liquid or powder sample. Feasibility of multi-element simultaneous AA spectrometry depends on the efficiency of atomization technique and technology of data processing. The concurrent problems are discussed by the example of new calculation algorithm and its application to the analysis of multi-element nitrate and halogen containing reference materials. It is shown that linearization of the calibration curves for about 10 – 15 elements, which are not subject to chemical impacts, can be carried out

automatically in a concentration range up to 4 – 5 orders of magnitude with 5 – 10 % deviation from the linearity at the ends of the interval. For the elements forming stable molecular compounds further improvement of the atomization technique is required.

Keywords: continuum source atomic absorption spectrometry; simultaneous multi-element determination; low resolution atomic absorption spectrometer.

Развитие атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС с ЭТА) в 60 – 90-х годах прошлого века происходило на базе концепции Уолша, основанной на применении источников излучения с линейчатым спектром (Line Source) и регистрации атомного поглощения на резонансной линии определяемого элемента. В отличие от эмиссионного анализа простота спектров поглощения обеспечивала ААС большую свободу от спектральных помех и, соответственно, позволяла использовать недорогие спектральные приборы относительно низкого разрешения (Low Resolution) с полушириной аппаратного контура $\delta^{LR} = 0,2 - 2$ нм [1]. Практическим итогом означенного периода для аналитической химии стала доныне существующая «одноэлементная» методология последовательного определения элементов.

Современное состояние техники фоторегистрации позволяет по-новому взглянуть на потенциал ААС с ЭТА вне «одноэлементной» концепции и обсудить возможности создания многоэлементного атомно-абсорбционного спектрометра с источником непрерывного спектра (Continuum source). В идеале такой прибор должен обеспечивать визуализацию спектра поглощения пробы и быстрое определение группы выбранных элементов в широком интервале концентраций на основе простой единообразной методики калибровки получаемых данных. История разработки этой идеи, насчитывающая несколько десятилетий, отчасти представлена в книге [2] и обзорах [3 – 5]. Основные исследования в этом направлении были сосредоточены в группах О'Хавера и Харнли (США) и Беккер-Росса (Германия). В России тема ААС с источником сплошного спектра развивалась в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ РАН) в 70-х годах прошлого века. Ряд работ в этой области недавно был выполнен в Претории (ЮАР) под руководством автора данной статьи, а также в Новосибирске под руководством В. А. Лабусова.

Первичной целью исследований в рамках многоэлементного проекта было создание аппаратуры, которая за счет высокого разрешения (High Resolution) спектрального прибора могла бы обеспечить пределы обнаружения, сопоставимые с данными ААС с ЭТА с источником линейчатого спектра. Наиболее привлекательным в этом плане казалось создание атомно-аб-

сорбционного спектрометра высокого разрешения с ЭТА и источником непрерывного спектра на базе эшелле-спектрометра с 2-d CCD-детектором (Charge Coupled Device, прибор с зарядовой связью; в тексте эта международная аббревиатура используется вместо ПЗС) и электротермической атомизацией жидких и твердых проб [4]. Возможности решения этой задачи, однако, оказались связаны с целым рядом технических и теоретических проблем.

Для реализации потенциала ААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра в части пределов обнаружения требуется мощный и стабильный источник излучения в области 190 – 400 нм. Такие «малозумящие» источники, как водородная, дейтериевая или ксеноновая дуга небольшой мощности (30 – 70 Вт), не обладают яркостью, достаточной для работы с приборами высокого разрешения, а наиболее мощные — ксеноновые лампы высокого давления с коротким межэлектродным промежутком (300 – 450 Вт) — характеризуются высоким уровнем низкочастотного шума, связанного с блужданием разряда вдоль поверхности катода. Возможности использования в качестве источника излучения ксеноновой дуги с лазерным возбуждением, отмеченные недавно в работе [6], пока еще недостаточно исследованы.

Характеристики ААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра с 2-d CCD-матрицей в сочетании с атомизацией в пламени были подробно изучены Беккер-Россом с коллегами. В построенном ими приборе использовалась CCD-матрица 1024 × 1024 пикселей в спектральном интервале от 200 до 465 нм [7, 8]. Поскольку в измерениях было задействовано более 67 000 каналов, время однократного опроса матрицы составляло 2 с. Соответственно, прибор невозможно было использовать для регистрации импульсных сигналов абсорбции при электротермической атомизации.

Сократить число опрашиваемых каналов и реализовать возможность одновременного многоэлементного определения с ЭТА удалось Харнли в атомно-абсорбционном приборе на базе коммерческого эшелле-спектрометра с сегментированной двухкоординатной CCD-матрицей для эмиссионного анализа с возбуждением спектра в индуктивно-связанной плазме (ИСП) [9]. Матрица

была собрана из отдельных *CCD*-линеек таким образом, чтобы соответствовать расположению 114 выбранных линий в фокальной плоскости прибора. Такая матрица, однако, использует всего 5 % спектра [5], что исключает возможность получения обзорных данных о составе паров пробы. По-видимому, более перспективным решением проблемы сочетания высокого разрешения и адекватной скорости обработки данных в широком спектральном интервале является использование сборки нескольких *CCD*-линеек, опрос которых происходит параллельно [10, 11].

Помимо низких пределов обнаружения, многоэлементный атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения с ЭТА и источником непрерывного спектра должен был обеспечивать одновременную калибровку разнящихся по кинетике и амплитуде импульсных сигналов абсорбции разных элементов. В принципе, ААС с источником непрерывного спектра может предоставить такую возможность: при больших концентрациях определяемого элемента происходит полное поглощение резонансного излучения в центре линии, а дальнейшее увеличение со временем t интегральной по контуру линии абсорбции $S(t)$ происходит за счет крыльев. При этом, однако, зависимость $S(t)$ от концентрации атомов $N(t)$ в объеме поглощения становится нелинейной, постепенно изменяясь от $S(t) \propto N(t)$ до $S(t) \propto \sqrt{N(t)}$. На рис. 1 трансформация контура линии показана условно в виде перехода от треугольной к трапециевидальной форме. В логарифмических координатах обобщенный график функции $S(t) = f[N(t)]$ на рис. 1 представляет собой комбинацию двух прямых с точкой пересечения, зависящей от определяемого элемента и условий опыта. Для того, чтобы использовать весь рабочий диапазон измерений при интегрировании сигналов абсорбции, необходима линеаризация функции $S(t) = f[N(t)]$. Несмотря на определенные усилия, предпринятые в этом направлении [12, 13], единый алгоритм обработки сигналов при одновременном многоэлементном определении с использованием спектрометра высокого разрешения с источником непрерывного спектра пока не создан. Соответственно, все подобные измерения атомной абсорбции ограничены нижним участком (а) графика (см. рис. 1).

В качестве замены одновременному многоэлементному определению Беккер-Росс с коллегами предложили кардинальное усовершенствование «одноэлементного» атомно-абсорбционного метода. Их двойной эшелле-монокроматор с полушириной инструментального контура $\delta^{HR} = 2,7 - 6,7$ пм, снабженный *CCD*-линейкой, выделял спектральный интервал около 1 нм

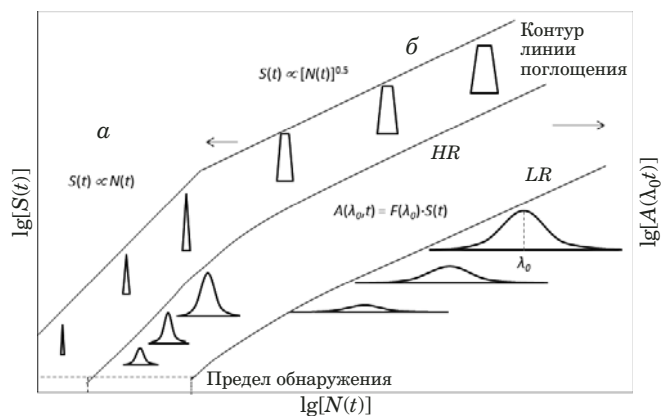


Рис. 1. Схема зависимости площади и высоты инструментальных контуров абсорбции, полученных при использовании спектрометров высокого (*HR*) и низкого (*LR*) разрешения, от содержания атомного пара в поглощающем объеме при малых (*а*) и больших (*б*) концентрациях

вблизи аналитической линии и позволял быстро перестраивать длину волны в пределах 190 – 600 нм [2]. Излучение ксеноновой дуги высокого давления стабилизировали с помощью системы подвижных зеркал, управляемых сигналом обратной связи от специального датчика. Благодаря высокой яркости источника и совершенной системе регистрации пределы обнаружения практически всех элементов оказывались ниже, чем при анализе методом ААС с ЭТА и источником линейного спектра. Это позволяло несколько расширить диапазон определения в пределах линейной части (а) градуировочных графиков. На основе этого прототипа компания Analytik Jena выпустила в 2004 г. первый коммерческий атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения с источником непрерывного спектра для последовательного определения элементов в пламени, ContrAA 300, а в дальнейшем укомплектовала подобные приборы электротермическим атомизатором (ContrAA 600). Аналитические применения и ограничения этого прибора рассмотрены в обзорах [3, 14].

Отдавая должное техническим и программным решениям, заложенным в конструкцию спектрометра ContrAA 600, следует отметить, что улучшение аналитических характеристик метода при последовательном определении элементов было достигнуто за счет существенного усложнения конструкции по сравнению с атомно-абсорбционными приборами с источником линейчатого спектра. При этом сохранились недостатки «одноэлементного» анализа, а именно, невозможность наблюдения обзорного спектра, отражающего общий состав паров пробы, и недостаточно широкий интервал зависимости $S(t) \propto N(t)$, обеспечивающий инвариантность интегральной

абсорбции по отношению к кинетике испарения пробы.

Альтернативным по отношению к этой концепции является метод одновременного определения элементов, разработанный автором данной статьи вместе с коллегами из России и ЮАР [15 – 19]. Основой метода служит апробированное в атомно-абсорбционном анализе положение о том, что для разделения основных линий поглощения разных элементов за редким исключением можно использовать спектральные приборы относительно низкого разрешения. В этом случае применение источника непрерывного спектра и быстродействующей *CCD*-линейки дает возможность расширить диапазон длин волн, доступных для одновременной регистрации. При этом, однако, по сравнению с приборами высокого разрешения уменьшается амплитуда сигналов атомного поглощения, т.е. рабочий диапазон определения оказывается сдвинут в сторону больших концентраций (см. рис. 1). Возможности одновременного определения ряда элементов, особенно в уникальных объектах или веществах, требующих длительной и трудоемкой пробоподготовки, а также при массовом рутинном анализе, должны отчасти компенсировать этот недостаток.

Обоснованность предложений относительно перспектив метода ААС низкого разрешения была подтверждена работами [17 – 19] по анализу многоэлементных растворов и суспензий. Для создания соответствующего серийного прибора требуется ясное представление о теоретических, технических и методических проблемах, сопряженных с одновременным определением группы элементов в широком диапазоне концентраций в пробах различной химической и физической природы. Эти вопросы рассматриваются в данной работе на примере разработки и применения алгоритма линеаризации градуировочных графиков.

Основы теории. При атомно-абсорбционном анализе с ЭТА содержание определяемого элемента в пробе M определяется количеством атомного пара, прошедшего через зону поглощения за время испарения пробы:

$$M \propto \int N(t)u(t)dt, \quad (1)$$

где $u(t)$ — скорость массопереноса. При этом поток испарения и скорость транспорта паров зависят от пространственно-временного распределения температуры и потоков газа в атомизаторе.

На стадии атомизации пробы скорость массопереноса определяют механизмы конвекции и концентрационной диффузии. Соответственно,

для трубчатой печи длиной L в приближении стационарной диффузии

$$v(t) \approx kL/273 + 8D/L, \quad (2)$$

где k (К/с) — скорость возрастания температуры, $D = D_0(T/T_0)^\alpha$ — коэффициент диффузии паров металла в аргоне при температуре T [20 – 22], D_0 и α — постоянные [23, 24].

Для малых концентраций паров полуширина резонансных линий поглощения, δ^λ , меньше полуширины инструментальных контуров, полученных с использованием атомно-абсорбционных спектрометров высокого или низкого разрешения с источником непрерывного спектра: $\delta^\lambda \ll \delta^{HR}$, δ^{LR} . Тогда абсорбция в центре инструментального контура $F(\lambda)$ описывается выражением:

$$A(\lambda_0, t) \propto F(\lambda_0)S(t). \quad (3)$$

Характер зависимости $A(\lambda_0, t) = f[N(t)]$ показан на рис. 1 для низких (а) и высоких (б) концентраций атомного пара. На участке (а) $F(\lambda_0)^{LR}/F(\lambda_0)^{HR} \approx \delta^{HR}/\delta^{LR}$ и, соответственно, с учетом приведенных значений δ^{HR} и δ^{LR} чувствительность спектрометра низкого разрешения при измерениях в центре инструментального контура оказывается меньше, чем для прибора высокого разрешения, в 30 – 50 раз. На участке (б) при одинаковом для обоих приборов уровне флуктуаций сигнала часть рабочего диапазона для прибора низкого разрешения оказывается в области зависимости $S(t) \propto \sqrt{N(t)}$, как показано на рис. 1 штриховой линией. Если весь диапазон измерений расположен в этой области, то для любой точки аппаратного контура

$$A^*(\lambda, t) = [A(\lambda, t)]^2 \propto N(t), \quad (4)$$

а градуировочный график можно представить с помощью линеаризованных для центра или площади контура функций $A^*(\lambda_0, t)$ и $\int A^*(\lambda, t)d\lambda$ соответственно:

$$M \propto \int [A(\lambda_0, t)]^2 u(t)dt \quad (5)$$

или

$$M \propto \iint [A(\lambda, t)]^2 u(t)d\lambda dt. \quad (6)$$

Эксперимент. Верификацию функций (5) и (6) проводили на примере анализа стандартных образцов многоэлементных растворов. Экспериментальная установка была построена на базе малогабаритного спектрометра Ocean Optics HR-4000 с шириной инструментального контура $\delta^{LR} \approx 0,12$ нм в диапазоне длин волн 200 – 410 нм [18]. Линейный *CCD*-детектор (3600 пикселей) обеспечивал измерение интенсивности излучения источника непрерывного спектра, проходя-

щего через атомизатор, с частотой 100 с^{-1} . Комбинация дейтериевой и ксеноновой ламп малой мощности (75 Вт) (Hamamatsu L2174 и L9519 соответственно) позволяла использовать практически весь спектральный диапазон прибора. Измерения проводили с продольно нагреваемыми графитовыми печами Varian Partitioned (секционная печь, Sectioned Furnace) и Varian Omega (печь с платформой, Platform Furnace) длиной 28 мм и внутренним диаметром 5 мм (рис. 2, а, б). Атомизаторы с коллектором и с графитовым фильтром, применявшиеся ранее в работах [16 – 19] для многоэлементного определения, показаны на рис. 2, в, г как возможная альтернатива секционным печам и печам с платформой.

Жидкие пробы объемом 20 мкл вводили в печи и подвергали термообработке. Программа нагрева печей включала стадии сушки раствора, пиролиза при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, атомизации и очистки. На стадии атомизации в течение 2 с осуществляли нагрев от 500 до $2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ с максимально возможной для выбранной печи скоростью и стабилизацией конечной температуры.

Сбор спектральных данных в виде файлов *.txt* осуществляли с помощью штатной программы Spectra Suite спектрометра, а все расчеты и визуализацию спектров поглощения — на базе программ Excel и Origin. Результатом каждого измерения являлась матрица данных $I(p, n)$, где p и n — номера пикселя и опроса детектора, соответствующие усредненным в интервалах 55 нм и 10 мс длинам волн и промежуткам времени для 200 спектров. Для расчетов абсорбции паров пробы, A_v (v — vapor),

$$A_v(p, n) = \lg \frac{I_0(p, n)}{I(p, n)} \quad (7)$$

использовали значения $I_0(p, n)$, зарегистрированные в холостом опыте без нагрева или с нагревом печи непосредственно перед измерением $I(p, n)$. Алгоритм первичной обработки сигналов включал расчет абсорбции $A_v(p, n)$ для каждого CCD-элемента и представление этих данных в виде матрицы, состоящей из 3600×200 ячеек.

Градуировочные растворы. В экспериментах использовали стандартные растворы, содержащие по 29 металлов: Spectrapure Standards (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) и Perkin-Elmer Pure Plus (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) с концентрацией соответственно 100 и 10 мг/л каждого элемента в 5 %-ной HNO_3 , а также растворы 20 металлов: Spectrascan (Al, B, Ca, Co, Cr3, Cu, Fe, K, Mg, Mn,

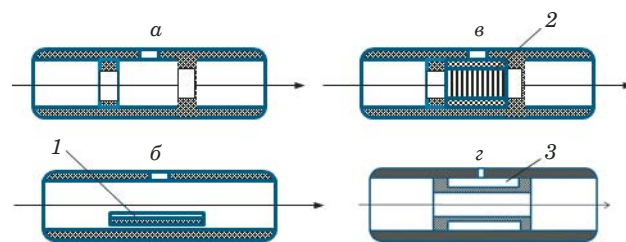


Рис. 2. Коммерческие (а, б) и экспериментальные (в, г) [16 – 19] графитовые печи — атомизаторы: 1 — платформа; 2 — коллектор из углеграфитового волокна; 3 — графитовый фильтр

Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Zr) с концентрацией 50 мг/л каждого элемента в 15 %-ной HCl , содержащей также следы HF . Для построения градуировочных графиков в широком интервале концентраций использовали наборы растворов, полученных последовательным 5-кратным разбавлением исходных проб 5 %-ной HNO_3 .

Соответствующие серии, включающие головные и разбавленные растворы, обозначены в тексте как М1, М2 и М3. При идентификации линий поглощения и калибровке данных использовали также наборы одноэлементных стандартных растворов (Merk и Spectrascan) в 5 %-ной HNO_3 , обозначенные в тексте символом элемента. Палладий в растворах 100 и 20 мг/л использовали в экспериментах по химической модификации проб и при термометрических измерениях.

Особенности спектров. Нижний предел абсорбции, измеряемой в холостом опыте, A^{bl} (blank), определяется дробовым шумом прибора, зависящим от характеристик детектора и потока излучения источника непрерывного спектра. Верхняя граница амплитуды измеряемых сигналов определяется наличием рассеянного света в спектральном приборе [2, 13]. При заданной конфигурации оптической схемы $|A^{bl}| \approx 0,03 - 0,002$ при длинах волн от 200 до 400 нм, а значение максимума абсорбции вблизи 300 нм близко к 1,8. Таким образом, для данного прибора диапазон вариации амплитуды измеряемых сигналов абсорбции составляет от 1,7 до 2,9 порядка.

Визуализация данных (7) в виде спектров $A_v(p, n)$ для n -го опроса CCD-линейки, интегральных спектров $\sum_n v(p, n)$ для полного периода времени испарения, а также сигналов $A_v(p_0, n)$ для выбранной линии с центром λ_0 позволяет оценить спектральное распределение помех, особенности атомизации отдельных элементов и эффективность пробоподготовки. Пример интегральных спектров $\sum_n A_v(p, n)$ для головных растворов М1 и М3 приведен на рис. 3.

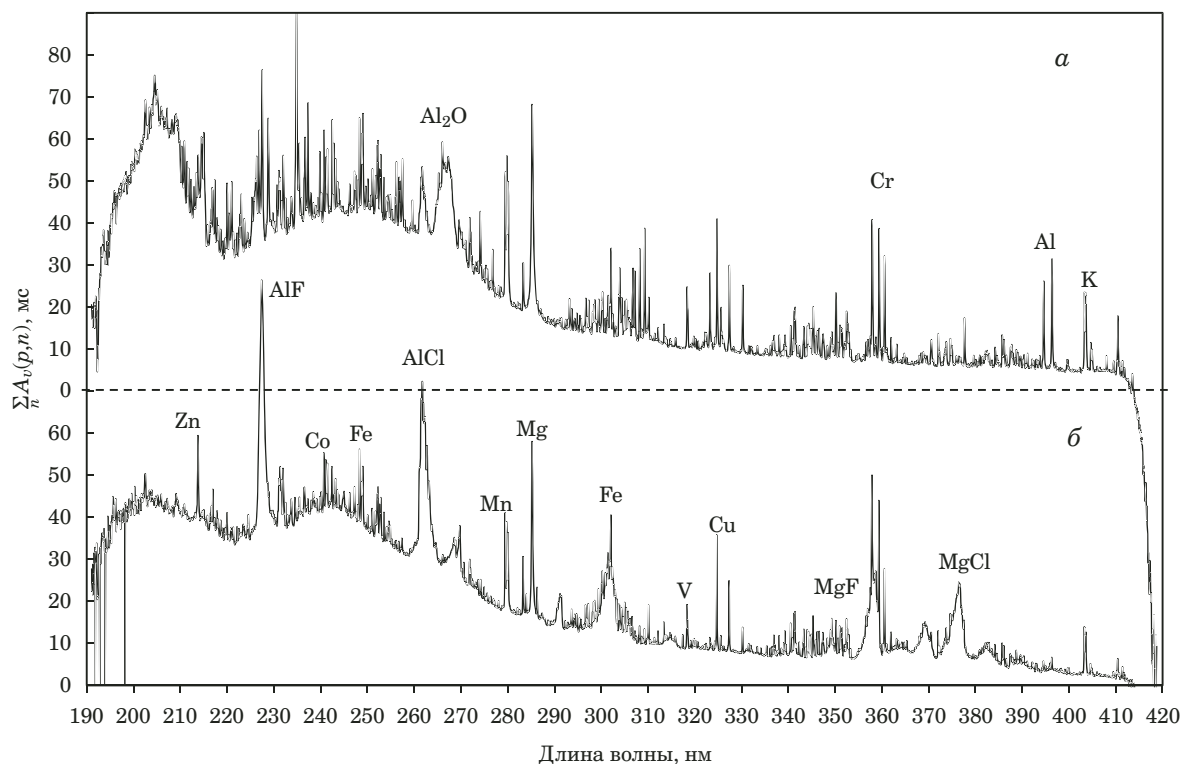


Рис. 3. Интегральные спектры поглощения $\sum_n A_v(p, n)$ при испарении проб: а — М1 (100 мг/л); б — М3 (50 мг/л)

Сопоставление спектров поглощения проб М1 и одноэлементных растворов показывает, что для основных линий поглощения большинства металлов, отстоящих друг от друга более чем на 0,3 нм, взаимные влияния практически отсутствуют, по крайней мере для концентраций <20 – 100 мг/л. Спектр образцов М3 на рис. 3 показывает, что при атомизации галогенидсодержащих растворов, наряду с узкими линиями атомного поглощения, могут возникать диффузные и структурированные молекулярные полосы хлоридов и фторидов металлов, что свидетельствует о неполноте атомизации соответствующих элементов. Среди других источников помех можно назвать воздействие термического расширения печи и излучения стенок на спектральное

распределение $I(p, n)$ или молекулярного поглощения, не связанного с составом пробы (например, на полосе CN с максимумом при 388,5 нм). Нельзя исключать также появление сигналов «памяти» для тугоплавких и карбидообразующих элементов, прочно внедряющихся в подложку. Часть систематических ошибок, связанных с перечисленными помехами, может быть устранена при использовании значений $I_0(p, n)$, полученных в холостом опыте с нагревом печи, для устранения других требуется усовершенствование алгоритма обработки сигналов, приемов пробоподготовки и техники атомизации.

Коррекция неатомного поглощения. Для устранения широкополосных спектральных помех предлагается использовать функцию

$$A(p, n) = A_v(p, n) - \frac{\min[A_v(p - \sigma, n); A_v(p, n)] + \min[A_v(p, n); A_v(p + \sigma, n)]}{2 - U | \text{average}[A^f(p - \sigma, n); A^f(p + \sigma, n)]|}, \quad (8)$$

где величина неатомного поглощения в интервале длин волн от $(p - \sigma)$ до $(p + \sigma)$ определена средним для минимальных значений абсорбции справа и слева от пикселя p с поправкой на постоянный вклад дробового шума A^f в том же спектральном интервале. Матрицу спектрального распределения дробового шума в зависимости от времени и коэффициент U можно найти

из данных холостого опыта и использовать многократно:

$$A^f(p, n) = A^{bl}(p, n) - \text{average}[A^{bl}(p \pm 1, n)], \quad (9)$$

$$\sum_p \sum_n A^{bl}(p, n) \rightarrow 0. \quad (10)$$

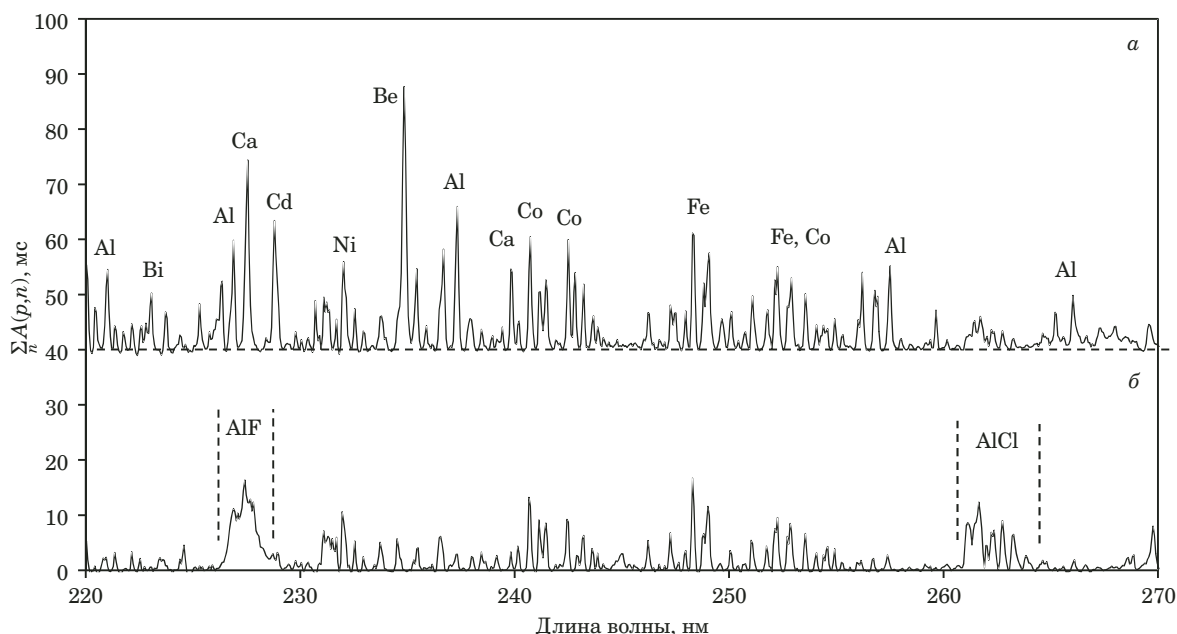


Рис. 4. Интегральные спектры $\sum_n A(p, n)$ паров проб М1 (а) и М3 (б) (см. рис. 3) после коррекции неатомного поглощения

Выбор алгоритма (8) и параметра $\sigma = 5 - 7$ позволяет расчетным путем устранить широкополосные спектральные помехи, сохраняя структуру составляющих атомных спектров и отдельных линий.

Пример коррекции неатомного поглощения в спектрах образцов М1 и М3 (см. рис. 3) показан на рис. 4 для участка длин волн от 220 до 270 нм. Спектр пробы М3 (см. рис. 4, б) демонстрирует ограничения предложенного метода коррекции для молекулярных полос AlF и AlCl с резким кантом. По-видимому, в этом случае имеет смысл воспользоваться методом коррекции с помощью спектров известных газообразных соединений, заранее введенных в память прибора [25, 26].

Линеаризация градуировочных графиков. При достаточно высоких спектральном разрешении и быстродействии детектора концентрация атомов в газовой фазе в момент n -го опроса CCD -линейки описывается выражением (4), тогда

$$N(n) \propto A^*(p, n) = [A(p, n)]^2 \approx [A(\lambda, t)]^2. \quad (11)$$

Некоторого расширения диапазона измерений $N(n)$ в область низких концентраций можно добиться за счет повышения отношения сигнала к шуму путем замены функции (11) на произведение

$$N(n) \propto A^*(p, n) \approx [A^F(p, n)][A^F(p, n + 1)], \quad (12)$$

в котором близкие по значению множители можно рассматривать как данные независимых

измерений. Для больших концентраций результаты применения формул (11) и (12) практически идентичны. Для малых концентраций возможности повышения отношения сигнал/шум за счет соотношения (12) показаны на рис. 5.

При расчетах содержания элементов в анализируемых растворах по данным матриц $A(p, n)$ и $A^{bl}(p, n)$ в работах [15, 18] использовали формулу (8) и допущение о постоянстве скорости массопереноса, $v = \text{const}$. При этом оказалось, что для большинства элементов результаты соответствуют аппроксимации градуировочных графиков линейным уравнением

$$\lg M = a \lg \sum_n A^*(p_0, n) + b, \quad (13)$$

при этом значения параметра a , характеризующие в логарифмических координатах наклон градуировочных графиков (13), а в линейных — отклонение от пропорциональности функции $M = f\left(\sum_n A^*(p_0, n)\right)$, в основном не превышали

0,8 – 0,9 при требуемом для полной линеаризации графика значения $a = 1$. Причиной отклонения от теории могло быть, с одной стороны, нарушение соотношения (3) вследствие возрастания ширины линии поглощения при высоких концентрациях элементов, с другой — изменение характера переноса паров через зону поглощения с увеличением массы пробы.

Уменьшить ошибку, связанную с изменением контура линии поглощения (см. рис. 1), можно, заменив расчет абсорбции $A^*(p_0, n)$ в центре ли-

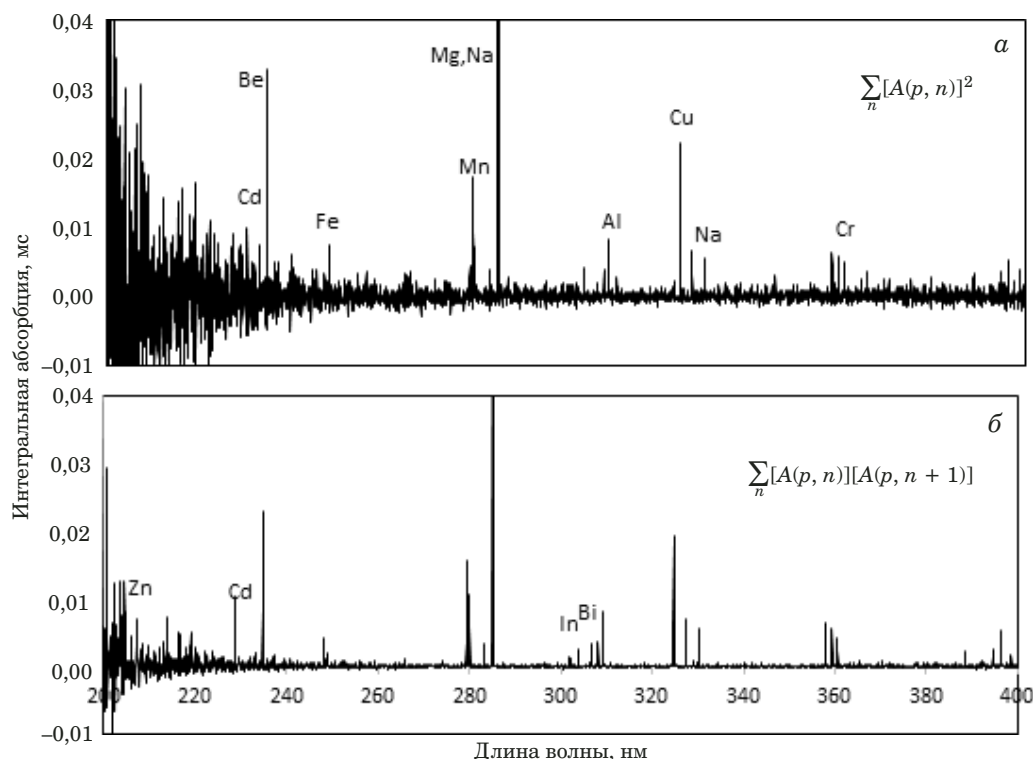


Рис. 5. Интегральные спектры поглощения паров пробы М1 с концентрацией элементов 0,032 мг/л, рассчитанные на основе алгоритмов (11) (а) и (12) (б)

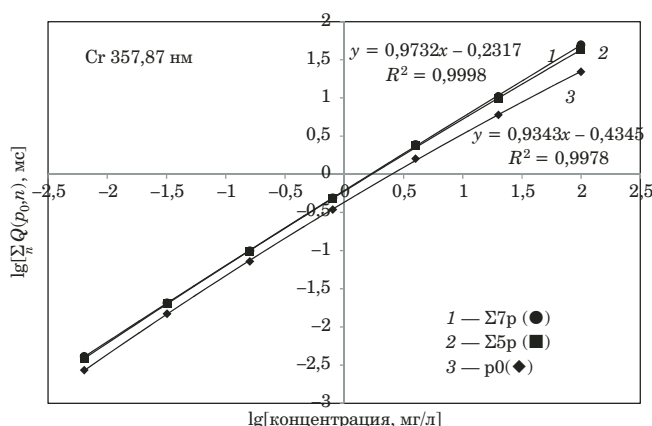


Рис. 6. Градуировочные графики для определения хрома по линии 357,87 нм в серии проб М1 по данным для центра аппаратного контура линии (1) и суммы пяти (2) и семи (3) CCD-пикселей вокруг центра

нии на инвариантную по отношению к профилю исходной линии величину $\sum_{p_0-w}^{p_0+w} A^*(p, n)$ при суммировании в пределах инструментального контура $p_0 \pm w$. Тогда градуировочный график при $v = \text{const}$ можно представить в обобщенном виде

$$M \propto \sum_n Q(p_0, n) = \sum_n \sum_{p_0-w}^{p_0+w} A^*(p, n) \quad (14)$$

или в логарифмических координатах

$$\lg M = a \lg \sum_n Q(p_0, n) + c. \quad (15)$$

Пример зависимости градуировочного графика (15) от интервала суммирования $p_0 \pm w$ при определении хрома в серии растворов М1 показан на рис. 6. При малом интервале суммирования кривизна графика возрастает в области высоких концентраций элемента. При изменении интервала суммирования от $p_0 \pm 1$ до $p_0 \pm 3$ значения коэффициента a в уравнении (15) возрастают от 0,93 до 0,97 и в исследуемом интервале концентраций более не увеличиваются. Соответственно, в дальнейшем при всех расчетах по формулам (8) и (14) использовали значения параметров $\sigma = 7$ и $w = 3$.

При выяснении характера взаимных влияний спектров поглощения пробы сопоставляли градуировочные графики для наиболее интенсивных линий 15 металлов, содержащихся в одноэлементных и многоэлементных растворах нитратов М1 и М2, а также в серии растворов М3, содержащих HCl, HF и HNO₃ в различных соотношениях. Диапазон концентраций, учитываемых при построении уравнения регрессии (15) для каждой линии, ограничивали таким образом, чтобы при количестве экспериментальных точек >10 коэффициент корреляции R^2 принимал максимальное значение. В качестве критерия

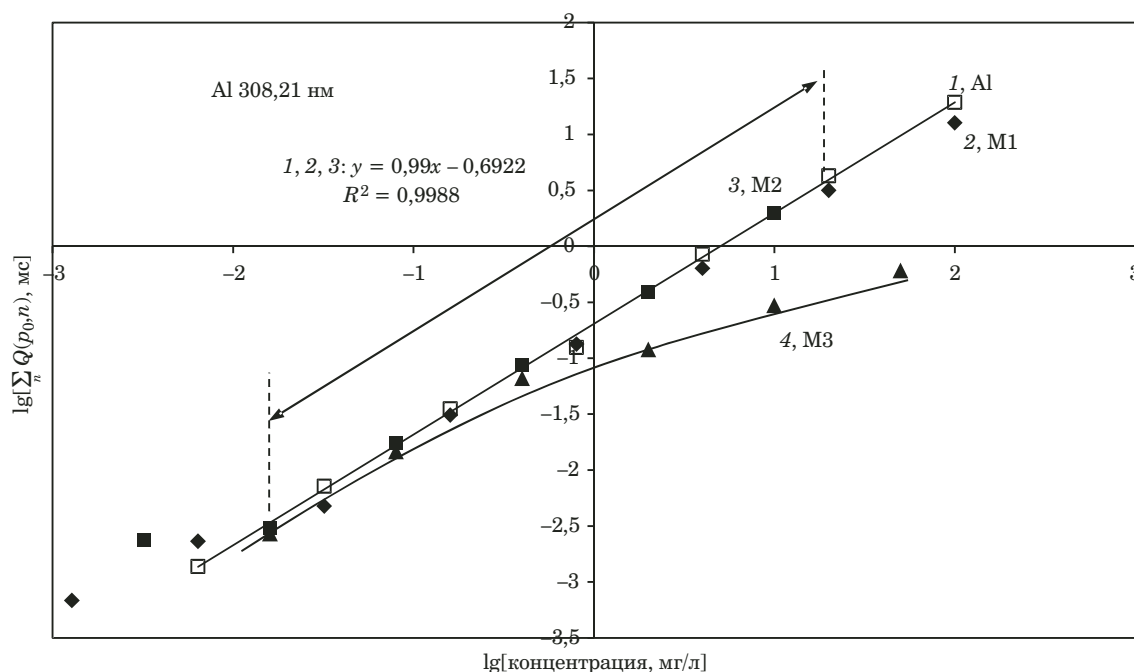


Рис. 7. Градуировочные графики для определения Al в одноэлементном (1) и многоэлементных растворах M1 (2), M2 (3) и M3 (4), полученных последовательным 5-кратным разбавлением 5 %-ной азотной кислотой

рия отсутствия химических или спектральных помех принимали совпадение градуировочных зависимостей для одно- и многоэлементных растворов, при котором для обобщенного уравнения регрессии коэффициент корреляции $R^2 > 0,99$. Пример применения этого критерия показан на рис. 7. Градуировочные графики для определения Al указывают на тесную корреляцию данных для нитратных проб Al (1), M1 (2) и M2 (3) и на их отклонение от линейной регрессии для галогенидного раствора M3 (4), связанное с химической формой соединения металла.

Результаты исследования отражены в таблице. Здесь для каждого элемента указаны исходные растворы, а для каждой линии — диапазон концентраций, в котором обобщенный градуировочный график в логарифмических координатах с указанной точностью при заданном количестве экспериментальных точек (от 14 до 23) аппроксимируется линейным уравнением (15).

Для большинства линий в таблице верхняя граница измерений соответствует концентрации элементов в исходном растворе M1, 100 ppm. Для легколетучих металлов Cd, Pb и Zn верхняя граница снижена до 20 ppm в связи с появлением при больших концентрациях интенсивного спектрального континуума в области 200 – 300 нм. Кроме того, при измерениях в коротковолновой области спектра, например, по линиям Zn 213,86 или Pb 217,00 нм, дисперсия результатов возрастает за счет дробового шума. Для Be верхняя граница определена высокой чувствительностью линии Be 234,86 нм и, соответственно, полным по-

глощением в центре инструментального контура линии при больших концентрациях. Для центральной линии триплета Mn 279,48; 279,82; 280,11 нм ограничение связано с суперпозицией контуров соседних линий.

Представленные в таблице данные показывают, что уравнения линейной регрессии, описывающие экспериментальные данные при одновременном определении элементов, удовлетворяют критерию $R^2 \geq 0,995$ для 24 из 31 линий разной чувствительности независимо от состава растворов. Для этих линий среднее значение параметра $a = 0,98 \pm 0,05$. Это означает, что в линейных координатах отклонение от пропорциональной зависимости $\sum_n Q(p_0, n) = f(M)$ на краях диапазона концентраций 3 – 5 порядков составляет 1 – 5 %.

С другой стороны, для некоторых линий Cu, Ca и Al, несмотря на соответствие аппроксимирующего уравнения критерию $R^2 > 0,99$, отклонение коэффициента a от единицы больше среднего и составляет 8 – 12 %. В линейных координатах это соответствует отклонению функции $\sum_n Q(p_0, n) = f(M)$ от пропорциональности на 20 – 30 %. Для других элементов, приведенных в таблице, а также щелочных металлов, индия и галлия достоверность линейной аппроксимации уменьшена ($R^2 < 0,99$) в основном из-за расхождения экспериментальных данных для одно- и многоэлементных растворов. Вероятными

Параметры аппроксимации градуировочных графиков для секционной печи при одновременном определении элементов в одно- и многоэлементных растворах

Раствор	Элемент, длина волны, нм	Диапазон концентраций*, мг/л	$\lg(M, \text{мг/л}) = a \lg \left[\sum_n Q(p_0, n), \text{мг} \right] + c$		$R^2 (**)$
			a	c	
Ag, M2	Ag 328,07	100 – 0,000256	1,03	–0,134	0,997 (16)
	Ag 338,29	10 – 0,00064	0,996	–0,469	0,997 (15)
Al, M1, M2	Al 308,21	20 – 0,0064	0,988	–0,741	0,997 (17)
M1, M2	Be 234,86	20 – 0,00128	0,994	0,185	0,998 (12)
Bi, M1, M2	Bi 223,06	100 – 0,032	0,995	–1,116	0,986 (15)
	Bi 306,77	20 – 0,032	0,999	–0,614	0,975 (13)
Ca, M1, M2	Ca 220,07	100 – 0,08	1,011	–1,571	0,991 (13)
	Ca 227,55	100 – 0,08	1,283	–1,125	0,993 (10)
	Ca 239,86	100 – 0,08	1,085	–1,646	0,996 (14)
Cd, M1, M2	Cd 228,8	20 – 0,00128	1,03	–0,041	0,997 (19)
Co, M1, M2, M3	Co 240,72	100 – 0,016	0,984	–1,068	0,997 (16)
	Co 241,47	100 – 0,08	0,992	–1,245	0,995 (13)
	Co 242,49	100 – 0,032	1,01	–1,29	0,996 (15)
Cr, M1, M2, M3	Cr 357,87	100 – 0,0064	1,001	–0,398	0,995(24)
	Cr 359,35	100 – 0,0064	0,998	–0,448	0,995(24)
	Cr 360,36	100 – 0,0064	0,952	–0,617	0,995(24)
Cu, M1, M2, M3	Cu 324,75	100 – 0,0032	0,873	–0,24	0,997(25)
	Cu 327,9	100 – 0,0032	0,887	–0,234	0,995(27)
Fe, M1, M2, M3	Fe 248,32	100 – 0,0032	0,923	–0,797	0,998(24)
	Fe 249,06	100 – 0,00128	0,943	–0,804	0,998(25)
	Fe 252,28	100 – 0,0032	0,918	–1,098	0,998(22)
	Fe 302,06	100 – 0,032	0,975	–0,901	0,991(24)
Mn, M1, M2, M3	Mn 279,48	100 – 0,00128	0,927	–0,1673	0,996(28)
	Mn 279,82	20 – 0,000256	0,959	–0,3886	0,998(29)
	Mn 280,11	100 – 0,000256	0,966	–0,3912	0,997(29)
Ni, M1, M2, M3	Ni 232,00	100 – 0,032	1,028	–1,1438	0,997(23)
	Ni 300,25	100 – 0,016	1,024	–1,191	0,993(21)
	Ni 341,48	100 – 0,0032	1,07	–1,602	0,996(22)
Pb, M1, M2, M3	Pb 217,00	20 – 0,032	1,142	–0,962	0,990 (13)
	Pb 283,31	20 – 0,00064	0,972	–0,714	0,997 (15)
Zn, M1, M2, M3	Zn 213,86	20 – 0,0064	1,039	–0,264	0,990 (17)

* Соответствующий линейной аппроксимации с коэффициентом корреляции $R^2 > 0,99$.

** Число точек на графике при расчете коэффициента корреляции.

источниками ошибок являются допущения о постоянной скорости массопереноса и полноте атомизации.

Учет скорости массопереноса. Если испарение и транспорт паров определяемого элемента происходят при определенной температуре печи независимо от состава пробы, введение функции (2) в алгоритм расчета не влияет на кривизну градуировочного графика. Практика, однако, показывает, что для большинства элементов температура, соответствующая пику абсорбции, зави-

сит от массы пробы, как показано на рис. 8 для меди. Соответственно, можно ожидать различий в характере градуировочных графиков для определения отдельных элементов в соответствии с их летучестью и физическими свойствами.

При испарении и транспортировке паров в условиях переменной температуры печи учет составляющих процесса массопереноса (2) приводит к преобразованию формулы (14):

$$\lg M \propto \lg Q =$$

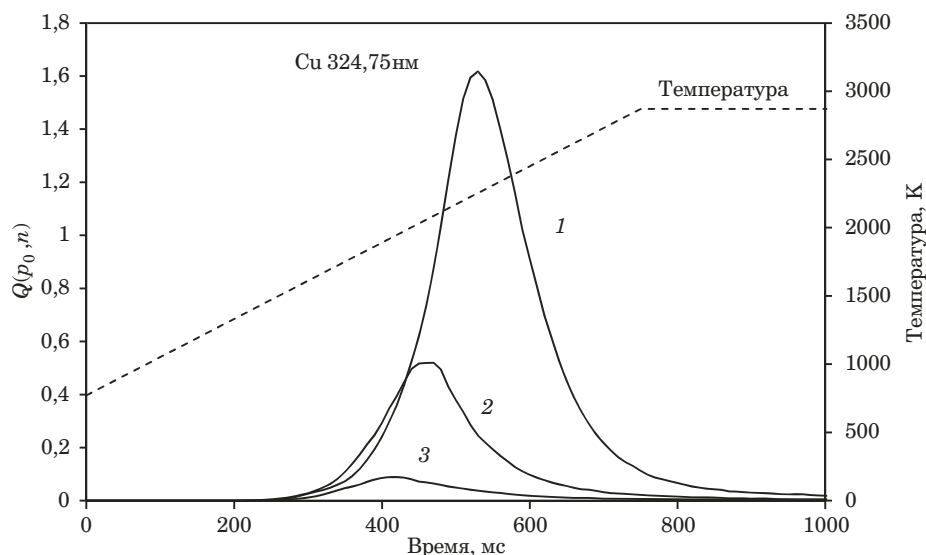


Рис. 8. Сигналы интегральной (по контуру линии) абсорбции $Q(p_0, n)$ для меди в растворах серии М1 различной концентрации: 1 — 100; 2 — 20; 3 — 4 мг/л

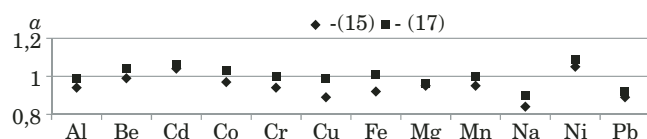


Рис. 9. Параметр α из уравнений (13) и (15), характеризующий соответствие калибровочных графиков линейной аппроксимации для элементов, содержащихся в растворах серии М1

$$= a \lg \sum_n Q(p_0, n) \left[\frac{kL}{273} + \frac{8D_0(T(n)/T_0)^\alpha}{L} \right] + d, \quad (16)$$

где температура, соответствующая программе нагрева,

$$T(n) \approx T(t) = (kt + T_0) - [kt - (T_{st} - T_0)] \times \{ \text{sign}[kt - (T_{st} - T_0)] + 1 \} / 2 \quad (17)$$

зависит от начальной и конечной установок $T_0 = 773 \text{ К}$ и $T_{st} = 2873 \text{ К}$ и скорости нагрева k . Функция sign равна +1 или -1 в зависимости от знака аргумента и, соответственно, $T = kt + T_0$ и $T = T_{st}$ до и после момента t_{st} достижения уровня стабилизации [22, 27].

Скорость нагрева секционной печи и печи с платформой оценивали по методу [16] в опытах по одновременному измерению абсорбции Pd на линиях поглощения Pd 244,79 и Pd 324,27 нм, принадлежащих основному и возбужденному (0,81 эВ) энергетическим подуровням. Поскольку заселенность возбужденного подуровня зависит от температуры, отношение $Q(p_{324}, n)/Q(p_{244}, n)$ растет вплоть до момента времени установления температуры T_{st} . Определив моменты t_{st} для печей обоих типов, находили значения $k = 2,8(\text{SF})$;

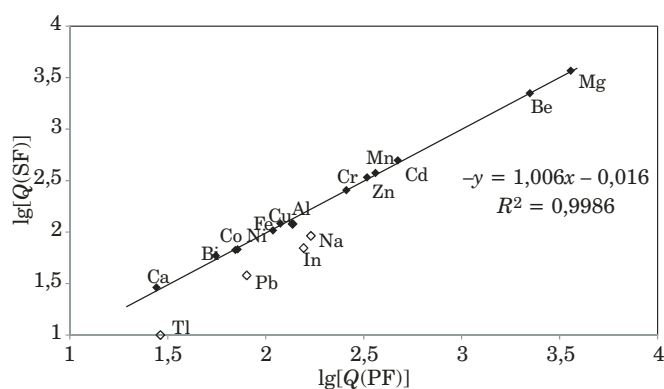


Рис. 10. Корреляция интегральной абсорбции при определении элементов в пробе М1 (20 мг/л каждого элемента) с использованием печи с платформой (PF) и секционной печи (SF)

2,4(PF) К/с в приближении линейного нарастания температуры.

Коррекцию градуировочных графиков (18) проводили для серии растворов М1 с учетом расчетных параметров D_0 и α из работы [21]. Результаты оценки (рис. 9) показывают, что при введении поправки для части элементов может быть достигнута полная линейаризация градуировочных графиков ($\alpha \rightarrow 1$). Вариации коэффициента α могут быть связаны с недостаточной адекватностью расчета температуры по формуле (17) или параметров диффузии атомов металла в аргоне на основе молекулярно-кинетической теории. Наличие этих источников неопределенности, однако, не оказывает радикального воздействия на характер градуировочных графиков: согласно рис. 9 поправки на массоперенос в среднем составляют 5 %, (8 и 6 % для Cu и Fe). Превышение $\alpha > 1$ для Cd (1,06) и Ni (1,09) не связано с транспортировкой паров пробы. Уточнение параметров массопереноса для отдельных

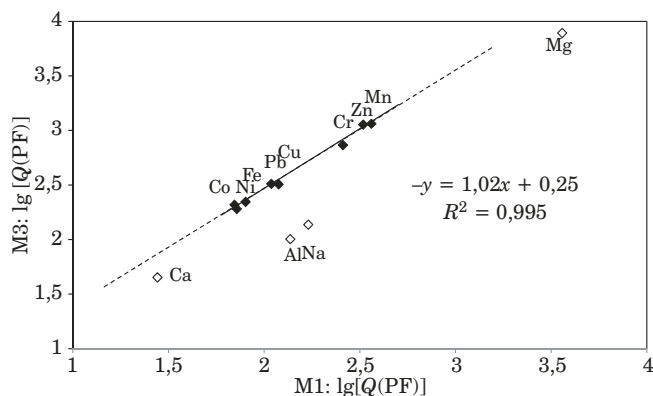


Рис. 11. Корреляция интегральной абсорбции при определении элементов в растворах МЗ (50 мг/л) и М1 (20 мг/л) для печи с платформой

элементов имеет смысл только при подтверждении для них полноты атомизации.

Степень атомизации. В аналитической практике ААС с ЭТА наибольшее распространение получила техника атомизации пробы в печи с платформой, гарантирующая повышенную по сравнению с простой трубчатой печью степень диссоциации молекулярных паров. Сопоставление результатов расчетов интегральной абсорбции (18) $Q(SF)$ и $Q(PF)$ для секционной печи и печи с платформой при высоких концентрациях элементов в растворах нитратов М1 (20 мг/л) и галогенидов МЗ (50 мг/л) позволяет выявить элементы, наиболее подверженные химическим влияниям.

При сравнении результатов для двух печей (рис. 10) оказалось, что для большинства элементов, находящихся в растворе М1 в виде нитратов, величины $Q(SF)$ и $Q(PF)$ совпадают, т.е. степень атомизации не зависит от типа печи. Исключение составляют In, Na, Pb, Tl и, до некоторой степени, Al: в секционной печи эти элементы поступают в зону поглощения частично в виде оксидов и субоксидов [28 – 30]. Для них более полную атомизацию обеспечивает применение печи с платформой.

Сравнение данных для галогенидного (МЗ) и нитратного (М1) многоэлементных растворов при использовании печи с платформой (рис. 11) показывает, что степень атомизации Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn не зависит от исходной формы соединения. В то же время оказывается, что для атомизации устойчивых хлоридов/фторидов Al, Ca, Na и, возможно, некоторых других элементов применение такой печи недостаточно эффективно. Степень атомизации можно несколько увеличить за счет разбавления галогенидсодержащей пробы раствором азотной кислоты, как показано на рис. 7 для Al, однако такой прием сужает диапазон определяемых концентраций.

Попытка модификации хлоридов и фторидов Al, Ca и Na в печи с платформой путем добавления к пробе МЗ раствора Pd (100 мкг/л) к желаемому результату не привела. Более того, присутствие Pd вызвало существенное уменьшение сигналов других элементов. Причиной несоответствия этих данных аналитической практике «одноэлементного» метода скорее всего является существенно бóльшая концентрация определяемых элементов. Можно предположить, что присутствие на поверхности испарения избытка Pd частично блокирует реакцию восстановления металлов углеродом платформы. Доминирующая роль процессов восстановления при ЭТА была выявлена при регистрации динамики развития спектров атомизации оксидов [31, 32] с помощью прототипа атомно-абсорбционного спектрометра низкого разрешения с ЭТА и источником непрерывного спектра.

Приведенные на рис. 10 и 11 результаты показывают, что дальнейший прогресс одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа с ЭТА должен быть связан с усовершенствованием техники атомизации анализируемых веществ. Среди возможных вариантов, уже опробованных в многоэлементном анализе, но пока недостаточно изученных, можно назвать печь с коллектором [16, 17] и печь с графитовым фильтром [19, 33] (см. рис. 2, в, з).

Заключение. Разработанный прототип прибора в сочетании с новым алгоритмом обработки спектра поглощения позволил проводить одновременное атомно-абсорбционное определение до 10 – 15 элементов в диапазоне концентраций от сотых долей до 20 – 100 мг/л. Соответствующий коммерческий спектрометр может заменить в аналитических лабораториях атомно-абсорбционные спектрометры с атомизацией в пламени и, отчасти, эмиссионные приборы с ИСП. Простота оптической схемы, возможность прямого анализа твердых проб и органических жидкостей, простота градуировки, быстрота определения, отказ от использования горючих газов и малый расход аргона предоставляют ряд дополнительных преимуществ перед существующими приборами и методами элементного анализа веществ. Визуализация спектров поглощения позволяет получить уникальную информацию для разработки более совершенных приемов пробоподготовки. Наряду с усовершенствованием атомизатора, составление каталога молекулярных спектров и соответствующая доработка алгоритма расчетов позволят улучшить коррекцию помех и расширить круг определяемых элементов за счет неметаллов, а дополнительные исследования процессов атомизации и транспорта паров — осуществ-

лять долгосрочную градуировку прибора при определении большой группы элементов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Welz B., Sperling M.** Atomic Absorption Spectrometry. 3rd edition. — Weinheim: Wiley-VCH, 1999. — 941 p.
2. **Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U.** High-Resolution Continuum Source AAS. — Weinheim: Wiley-VCH, 2005. — 295 p.
3. **Welz B., Vale M. G. R., Pereira E. R., et al.** Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects — A Critical Review / *J. Braz. Chem. Soc.* 2014. Vol. 25. N 5. P. 799 – 821.
4. **Harnly J. M.** The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector / *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. Vol. 14. P. 137 – 146.
5. **Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., et al.** Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. Vol. 61. P. 1015 – 1030.
6. **Geisler S., Okruss M., Becker-Ross H., et al.** Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-element determination by graphite furnace absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2015. Vol. 107. P. 11 – 16.
7. **Becker-Ross H., Okruss M., Florek S., et al.** Echelle-spectrograph as a tool for studies of structured background in flame atomic absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. Vol. 57. P. 1493 – 1504.
8. **Welz B., Lepria F. G., Araujo R. G. O., et al.** Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces — A review / *Anal. Chim. Acta.* 2009. Vol. 647. P. 137 – 148.
9. **Harnly J. M., Smith C. M. M., Wichems D. N., et al.** Use of a segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization / *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. Vol. 12. P. 617 – 627.
10. **Boldova S. S., Put'makov A. N., Labusov V. A., et al.** Regarding the designing of the high-resolution continuum source spectrometer for simultaneous multi-element atomic absorption analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 148 – 153 [in Russian].
11. **Vaschenko P. V., Boldova C. C., Labusov V. A.** The calculation algorithm for processing of the sequence of continuum source atomic-absorption spectra / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 153 – 157 [in Russian].
12. **Harnly J. M., O'Haver T. C.** Extension of analytical calibration curves in atomic absorption spectrometry / *Anal. Chem.* 1981. Vol. 53. P. 1291 – 1298.
13. **Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S.** High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2012. Vol. 71 – 72. P. 14 – 23.
14. **Resano M., Flyrez M. R., García-Ruiz E.** High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2013. Vol. 88. P. 85 – 97.
15. **Katskov D., Khanye G. E.** Simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Verification of the concept / *S. Afr. J. Chem.* 2010. Vol. 63. P. 45 – 57.
16. **Katskov D., Sadagov Yu.** Design considerations regarding the atomizer for multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2011. Vol. 66. P. 451 – 460.
17. **Katskov D.** The considerations regarding application of low resolution continuum source atomic absorption spectrometry for simultaneous multi-element determination / *Trends Appl. Spectrosc.* 2012. Vol. 9. P. 17 – 40.
18. **Katskov D.** Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2015. Vol. 105. P. 25 – 37.
19. **Jim G., Katskov D.** Simultaneous determination of metals in coal with low resolution continuum source atomic absorption spectrometer and filter furnace atomizer / *S. Afr. J. Chem.* 2011. Vol. 64. P. 79 – 87.
20. **Katskov D., Darangwa N.** Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 1. The model and calculation algorithm / *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. Vol. 25. P. 1079 – 1090.
21. **Katskov D., Darangwa N., Heitmann U.** Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 2. Verification of the methodology and investigation of atomization of Ag and Cu / *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. Vol. 25. P. 1091 – 1101.
22. **Darangwa N., Katskov D. A., Heitmann U.** Making ET AAS determination less dependent on vaporization kinetics of the analytes / *S. Afr. J. Chem.* 2013. Vol. 66. P. 207 – 215.
23. **Sadagoff Y. M.** Measurement of the diffusion coefficients of metal vapors in graphite furnaces / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. Vol. 55. P. 907 – 915.
24. **L'vov B. V., Nikolaev V. G.** Calculation of diffusion coefficients for metal vapors for electrothermal atomic-absorption spectrometry / *J. Appl. Spectrosc.* 1987. Vol. 46. N 1. P. 1 – 5.
25. **Katskov D. A.** Fast heated ballast furnace atomizer for atomic absorption spectrometry. Part 1. Theoretical evaluation of atomization efficiency / *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. Vol. 20. P. 220 – 226.
26. **Katskov D. A., Shtepan A. M., Grinshtein I. L., Pupyshv A. A.** Atomization of aluminium oxide in electrothermal atomic absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. Vol. 47. P. 1023 – 1041.
27. **Mofolo R. M., Katskov D. A., Tittarelli P., Grotti M.** Vaporization of indium nitrate in the graphite tube atomizer in the presence of chemical modifiers / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. Vol. 56. P. 375 – 391.
28. **Mofolo R. M., Canario C. M., Katskov D. A., Tittarelli P.** Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 5: gallium, indium and thallium nitrates and chlorides / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. Vol. 57. P. 423 – 438.
29. **Katskov D. A., Daminelli G., Tittarelli P.** Effect of magnesium nitrate vaporization on gas temperature in the graphite furnace / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. Vol. 54. P. 1045 – 1062.
30. **Katskov D. A., Mofolo R. M., Tittarelli P.** Effect of beryllium nitrate vaporization on surface temperature in the pyrocoated graphite furnace / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. Vol. 54. P. 1801 – 1811.
31. **Katskov D. A.** Graphite filter atomizer in atomic absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. Vol. 62. P. 897 – 917.