

## Способ улучшения характеристик атомизатора «ГРАФИТ» для атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов

А.Н. Захария<sup>1</sup>, А.С. Журавлёв<sup>1</sup>, В.В. Калинин<sup>2</sup>, А.С. Черненко<sup>2</sup>, А.Н. Чеботарёв<sup>1</sup>

<sup>1</sup> кафедра аналитической химии, Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, 65026, г. Одесса, ул. Дворянская, 2, [A191047@i.ua](mailto:A191047@i.ua)

<sup>2</sup> кафедра теплофизики, Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,

Поступила: 21 января 2014 г

Принята к публикации: 17 февраля 2014 г.

*В данной работе представлена модель нагрева электротермической графитовой трубчатой печи, в том числе с графитовой «втулкой-фильтром» (ГВФ) атомизатора «ГРАФИТ-2», а также обоснованы операционные параметры ЭТ ААС определения Pb и Cd. Показано, что применение ГВФ позволяет увеличить, по сравнению с техникой испарения растворов со стенки печи, ее температуру на стадии озоления на ~ 100-150°C, ~ в 2.0-2.5 раза повысить чувствительность определения указанных элементов, а также полностью устранить влияние и неселективное поглощение света, обусловленные присутствием в исследуемых растворах до 0.5 г·дм<sup>-3</sup> NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>. Предлагается достаточно простая, высоко чувствительная и надежная методика прямого метода ЭТ ААС определения Pb и Cd в некоторых природных водах. При этом, нижняя граница определяемых концентраций Pb и Cd составила 0.0015 и 0.0001 мг·дм<sup>-3</sup>, соответственно, а величина относительного стандартного отклонения (S<sub>r</sub>) не превышает 7% относительных.*

**A.N. ZACHARIA, A.S. ZHURAVLEV, V.V. KALINCHAK, A.S. CHERNENKO, A.N. CHEBOTAREV, M.V. ARABADZHI.** WAYS TO IMPROVE THE ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF THE ATOMIZER "GRAPHITE" IN ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF SOME HEAVY METALS. *This paper presents the model of the heating rate electrothermal graphite tube furnace, including graphite «filter-furnace» atomizer «GRAPHITE-2», as well as the appropriate operating parameters of the ET AAS determination Pb and Cd. It is shown that the use of a graphite «filter-furnace» atomizer provides a ~ 2.0-2.5 fold improve the sensitivity of determination Pb and Cd, increase the temperature at pyrolysis stage by ~ 100 – 150 °C, as well as completely eliminate interference effects including background absorbance by the presence in analyzed solutions of 0.5 g·dm<sup>-3</sup> NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>. As the result, simple and effective method for the direct ET AAS determination of ≥ 0.0015; 00001 mg·dm<sup>-3</sup> Pb and Cd respectively, in natural waters are proposed. The relative standard deviation (S<sub>r</sub>) does not exceed 7%.*

**Ключевые слова:** модель нагрева печи, графитовая «втулка-фильтр», палладий(II), кадмий(II), атомно-абсорбционная спектрофотометрия, природные воды

**Keywords:** model of heating furnace, graphite «filter-furnace», palladium, cadmium, atomic absorption spectrophotometry, natural waters

Электротермическая атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ЭТ ААС) обусловила дальнейшее развитие и использование метода в широкой аналитической практике в т.ч. при определении малых количеств различных элементов в объектах сложного химического состава. Однако, несмотря на оптимистичные прогнозы, сделанные на начальном этапе ее развития в отношении «свободы результатов анализа от различного рода помех», в дальнейшем стала очевидной необходимость учёта т.н. «матричных влияний» и неселективного поглощения света на результаты соответствующего анализа. Для их устранения или снижения в настоящее время предлагаются различные способы и приёмы: коррекция неатомного поглощения по Зееману [1], использование химических модификаторов [2-4], испарение аналита с платформы Львова [5], концепция

STPF-техники [6,7], печи с ускоренным контролируемым и поперечным нагревом [8,9], а также устройства с разделёнными зонами испарения и атомизации [10]. При этом, одной из важных характеристик коммерческих ЭТ атомизаторов является их изотермичность, т.е. отсутствие градиента температуры печи при ее поперечном нагреве, а также скорость нагрева последней на стадии атомизации.

В целом, это в значительной степени определяет, как чувствительность ЭТ ААС метода, так и величину помех при анализе материалов сложного химического состава. Кроме перечисленных выше средств, в работах [11,12] отмечена перспективность использования в практике ЭТ ААС графитовой «втулки-фильтра» (ГВФ). Однако, вследствие ее недостаточной изученности, в особенности, при анализе объектов при-

родного и промышленного происхождения, до настоящего времени она не получила широкого распространения в практике.

Следует отметить, что в отличие от соответствующих устройств, выпускаемых ведущими мировыми фирмами, в атомизаторах типа «ГРАФИТ» (производство ОКБА НПО «Химавтоматика», Северодонецк, Украина) электротермические графитовые трубчатые печи нагреваются продольно, причем с нерегулируемой и не установленной скоростью на стадии атомизации. В результате определяемые элементы, в особенности легколетучие, испаряются из печи на начальном этапе атомизации без участия в формировании аналитического сигнала, а также осаждаются на ее охлаждаемых концах вместе с плохо минерализованными частицами исследуемого материала. Этим объясняется худшая, по сравнению с приборами ведущих мировых фирм, чувствительность определения элементов при работе с атомизаторами типа «ГРАФИТ» [13], а также значительная подверженность результатов анализа различного рода помехам. Тем не менее, несмотря на отмеченные недостатки в конструкции и аналитических характеристиках, атомизатор «ГРАФИТ» широко используется в аналитической практике отечественных лабораторий.

Цель данного исследования заключалась в создании модели нагрева электротермической графитовой трубчатой печи и ГВФ атомизатора «ГРАФИТ-2», а также в обосновании операционных параметров (температура на стадии пиролиза и атомизации) и выборе условий позволяющих улучшить его аналитические характеристики и повысить чувствительность ЭТ ААС определения Pb и Cd в некоторых природных водах.

#### Приборы, реактивы, материалы.

Работу выполняли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн-4» с атомизатором «ГРАФИТ-2». Анализируемые растворы (20 мкл) с помощью автоматического дозирующего устройства (ПДП-5М) вносили на стенку электротермической графитовой трубчатой печи (далее печи) или ГВФ (производство «Государственного научно-исследовательского и проектного института титана», г. Запорожье, Украина). Печь располагали между двумя внешними графитовыми цилиндрическими держателями (далее держателями) атомизатора «ГРАФИТ-2» (внутренний диаметр  $d_0 = 9.75$  мм) и нагревали электрическим током (до 200 А) от понижающего трансформатора. Для предотвращения разрушения печи при высоких температурах её обдували аргоном марки ос.ч. при общем расходе  $V_t = 20$  дм<sup>3</sup>·ч<sup>-1</sup>. Температуру печи на стадии атомизации измеряли пирометрически в режиме газ-стоп, т.е. при отключенном потоке аргона. При этом, принимали, что температура держателей за время нагрева существенно не изменяется. Неселективное по-

глощение света регистрировали с помощью дейтериевого корректора фона (ДДС-30); источниками первичного излучения при измерении интегральных значений атомного поглощения ( $Q_a$ ) атомов Pb и Cd служили соответствующие спектральные лампы с полым катодом типа ЛК; аналитические спектральные линии Pb и Cd: 283.3 и 228.8 нм, соответственно; ширина щели монохроматора – 0.2 мм.

Температуру печи и ГВФ до 1600 К измеряли платинородиевой термопарой ПП-10 (погрешность измерений  $\pm 10$  К) со свободными концами и диаметром королька  $d \approx 1$  мм, а выше 1600 К – с помощью яркостного пирометра ОП-ПИР-09 ( $\pm 20$  К) на длине волны 650 нм. При этом, степень черноты графита ( $\epsilon$ ) принимали равной – 0.8 [14].

Силу тока, подаваемого на атомизатор «ГРАФИТ-2» от стабилизированного источника питания переменного тока через понижающий трансформатор, контролировали бесконтактным способом токоизмерительными клещами ВМ-161 (производство фирмы «Вгупен», Тайвань) с погрешностью  $\pm 1.5\%$ .

Серию калибровочных растворов, содержащих от 0.0001 до 0.05 мг·дм<sup>-3</sup> Pb и Cd готовили последовательным разбавлением бидистиллированной водой, содержащей 0.02% об. азотной кислоты (производство фирмы «Мерск», марки «suprapure»), соответствующих Государственных стандартных образцов раствора металла (ГСОРМ) с их концентрацией - 1 мг·дм<sup>-3</sup> (производство СКТЕ ФХИ НАН Украины, г. Одесса).

При изучении влияния указанных выше компонентов, пользовались растворами, содержащими до 1.0 г·дм<sup>-3</sup> NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и MgSO<sub>4</sub> (все марки «о.с.ч.»).

*Модель оценки скорости нагрева печи и ГВФ атомизатора «ГРАФИТ-2».* В основу предлагаемой модели оценки скорости нагрева печи и ГВФ атомизатора «ГРАФИТ-2» положены данные работ [15-20], в отличие от которых дополнительно принимали во внимание вклад теплопередачи от ее раскаленных стенок через слой защитного газа (аргона), заполняющего внутреннюю полость, а также ГВФ.

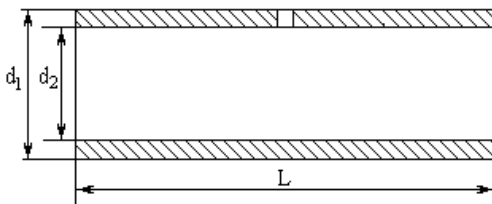
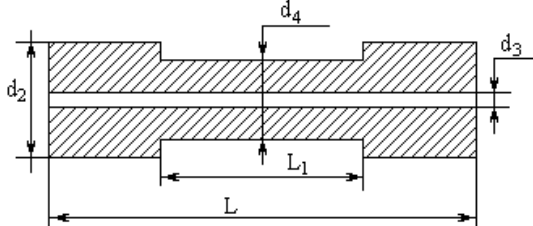
1) *Нагрев печи.* Считали, что внутренняя энергия печи с температурой  $T_0$  изменяется в единицу времени согласно уравнению теплового баланса:

$$cm_0 \frac{dT_0}{dt} = \dot{Q}_{j0} - \dot{Q}_{g0} - \dot{Q}_{w0},$$

$$T_0(t=0) = T_b \quad (1)$$

$$\text{где } c = c_{\max} (1 - \exp(-0.0016 \cdot T))$$

**Таблица 1.** Характеристики печи, ГВФ и соответствующие обозначения.

	Печь	ГВФ
Общий вид		
Масса, г	$m_0 = 0.853$	$m_w = 1.003$
Геометрические размеры, мм	$L = 28.0,$ $d_1 = 7.8, d_2 = 6.0$	$L_1 = 10.0,$ $d_2 = 6.0, d_3 = 2.5, d_4 = 4.0$
Обозначение	Характеристика	
$m_c, m_{wc}, m_r$	масса центральной части печи ( $m_c = 0.304$ г); центральной части ГВФ ( $m_{wc} = 0.154$ г) и контактирующих частей печи и ГВФ ( $m_r = 1.395$ г)	
$c_c, c_{wc}, c_r$	удельная теплоемкость графита ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) в центральной части печи ( $c_c$ ), ГВФ ( $c_{wc}$ ) и контактирующих частей печи и ГВФ ( $c_r$ )	
$d_0$	внутренний диаметр держателей печи атомизатора «ГРАФИТ-2», мм	
$T_{w0}$	температура держателей печи атомизатора «ГРАФИТ-2», К	
$T_0$	температура печи, К	
$T_c$	температура центральной части печи с установленной в нее ГВФ, К	
$T_w$	температура центральной части ГВФ, К	
$T_r$	температура контактирующих частей печи и ГВФ, К	
$T_b$	начальная (до стадии атомизации) температура печи, К	
$T_{w0}$	температура держателей печи атомизатора «ГРАФИТ-2», К	
$c$	удельная теплоемкость графита, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
$c_{\max}$	2230 $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , параметр в температурной зависимости удельной теплоемкости графита, [19]	
$I$	сила тока, А	
$\rho$	удельное сопротивление графита, Ом·м	
$\rho_0$	786·10 <sup>-8</sup> Ом·м – удельное сопротивление графита при 273 К [21]	
$\gamma$	1.3·10 <sup>-4</sup> К <sup>-1</sup> – температурный коэффициент удельного сопротивления графита [21]	
$S_0$	площадь внешней поверхности печи, м <sup>2</sup>	
$h$	толщина слоя, в пределах которого осуществляется перепад температур между центральной и контактирующей частью печи и ГВФ, м	
$\alpha_0,$	средний коэффициент теплообмена печи с аргоном через ее внешнюю поверхность	
$\alpha_c, \alpha_r$	коэффициенты теплообмена центральной ( $\alpha_c$ ) и контактирующих частей системы «печь-ГВФ» ( $\alpha_r$ ) с аргоном через их внешние поверхности.	
$\lambda_g$	теплопроводность аргона, $\text{Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
$\lambda_{g0}$	17.7·10 <sup>-3</sup> $\text{Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ – теплопроводность аргона при 273 К [14]	
$\lambda$	65 $\text{Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ – теплопроводности графита, при 1200 К [21]	
$Nu_0,$	число Нуссельта, характеризующие интенсивность молекулярно-конвективного теплообмена внешней поверхности печи с потоком аргона	
$Re$	число Рейнольдса, характеризующий отношение сил инерции к силам вязкого трения, определяет режим течения аргона (ламинарный или турбулентный).	
$V_t$	объемный расход аргона, $\text{дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$	
$Pr$	число Прандтля, характеризующие подобие молекулярного переноса теплоты и количества движения в потоке аргона	
$\nu_g$	кинематическая вязкость аргона, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	
$\nu_{g0}$	22.9·10 <sup>-6</sup> $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ – кинематическая вязкость аргона при 273 К [14]	
$\varepsilon$	0.8 – степень черноты графита [14]	
$\sigma$	5.67·10 <sup>-8</sup> $\text{Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ – коэффициент Стефана-Больцмана [14]	

$u$	средняя скорость потока аргона, $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$
$R_c, R_w, R_r$	сопротивление центральной части печи ( $R_c$ ), ГВФ ( $R_w$ ) и контактирующих частей системы «печь-ГВФ» ( $R_r$ ), Ом
$R$	общее сопротивление центральной части системы «печь-ГВФ», Ом
$\dot{Q}_{j0}$	Количество тепла, передаваемое печи в единицу времени (без ГВФ) за счет нагрева электрическим током, $\text{Дж}\cdot\text{с}^{-1}$
$\dot{Q}_{g0}$	Количество тепла, передаваемое в единицу времени внешней поверхностью печи (без ГВФ) аргону молекулярно-конвективным путём, $\text{Дж}\cdot\text{с}^{-1}$
$\dot{Q}_{w0}$	Количество тепла, передаваемое в единицу времени держателям внешней поверхности печи (без ГВФ) за счет радиационного излучения, $\text{Дж}\cdot\text{с}^{-1}$
$\dot{Q}_{jc}, \dot{Q}_{jw}, \dot{Q}_{jr}$	Количество тепла за счет нагрева электрическим током, передаваемое в единицу времени центральной части печи ( $\dot{Q}_{jc}$ ), ГВФ ( $\dot{Q}_{jw}$ ) и контактирующим частям системы «печь-ГВФ» ( $\dot{Q}_{jr}$ ), $\text{Дж}\cdot\text{с}^{-1}$
$\dot{Q}_{cw0}, \dot{Q}_{rw0}$	Количество тепла, передаваемое в единицу времени держателям от центральной части печи ( $\dot{Q}_{cw0}$ ) и контактирующих частей системы «печь-ГВФ» ( $\dot{Q}_{rw0}$ ) за счет радиационного излучения, $\text{Дж}\cdot\text{с}^{-1}$
$\dot{Q}_{cw}$	Количество тепла, передаваемое в единицу времени центральной части ГВФ от центральной части печи за счет радиационного излучения, $\text{Дж}\cdot\text{с}^{-1}$
$\dot{Q}_{cg}, \dot{Q}_{rg}$	Количество тепла, передаваемое в единицу времени аргону от внешней поверхности центральной части печи ( $\dot{Q}_{cg}$ ) и контактирующих частей системы «печь-ГВФ» ( $\dot{Q}_{rg}$ ) молекулярно-конвективным путём, $\text{Дж}\cdot\text{с}^{-1}$

Количество тепла, передаваемое печи в единицу времени за счёт нагрева электрическим током определяли в соответствии с законом Джоуля-Ленца [14]:

$$\dot{Q}_{j0} = \frac{4I^2\rho L}{\pi(d_1^2 - d_2^2)}, \quad (2)$$

где  $\rho = \rho_0(1 + \gamma(T - 273))$ .

Количество тепла, передаваемое в единицу времени от нагретой печи ( $T_0$ ) к потоку аргона ( $T_g$ ), на ее внешней поверхности оценивали по закону Ньютона-Рихмана [14]:

$$\dot{Q}_{g0} = \alpha_0 S_0 (T_0 - T_g), \quad (3)$$

Для расчета среднего коэффициента теплообмена ( $\alpha_0$ ) печи с аргоном через ее внешнюю поверхность пользовались выражением [14]:

$$\alpha_0 = \frac{\lambda_g Nu_0}{d_1}, \quad (4)$$

где  $\lambda_g = \lambda_{g0} \left( \frac{T_0 + T_g}{2 \cdot 273} \right)^{0.75}$ .

Площадь внешней поверхности печи рассчитывали по формуле:

$$S_0 = \pi d_1 L. \quad (5)$$

При вычислении числа Нуссельта ( $Nu_0$ ), являющегося функцией числа Рейнольдса ( $Re$ ), полагали, что общий поток аргона равномерно распределяется по внешней поверхности печи. В результате его средняя скорость ( $u$ ) при  $V_t = 20 \text{ дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$  составляет:

$$u = \frac{4V_t}{\pi(d_0^2 - d_1^2)} = 0.3 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1} \quad (6)$$

Число Рейнольдса ( $Re$ ) оценивали по следующей формуле:

$$Re = \frac{ud_1}{v_g}, \quad (7)$$

где  $v_g = v_{g0} \left( \frac{T_0 + T_g}{2 \cdot 273} \right)^{1.75}$ .

Расчеты показали, что  $Re < 1000$ , т.е. поток аргона обдуваемый стенку печи является ламинарным [14].

В связи с тем, что критерий Прандтля ( $Pr$ ) для аргона равен 0.7, в соответствии с данными [14], число Нуссельта определяли по уравнению:

$$Nu_0 = 4.36 \left( 1 + 0.032 \frac{2d_1}{L} Re Pr^{5/6} \right)^{2/5} \quad (8)$$

Количество тепла, передаваемое в единицу времени за счёт излучения между нагретой печью  $T_0$  и ее держателями  $T_{w0}$  оценивали по закону Кирхгофа и Стефана-Больцмана [14]:

$$\dot{Q}_{w0} = \varepsilon \sigma S_0 (T_0^4 - T_{w0}^4) \quad (9)$$

Решение задачи, представленной уравнением (1) проводили методом Рунге-Кутты 4-го порядка [22]. Расчетные данные скорости нагрева печи, полученные с помощью предлагаемой модели (1), удовлетворительно коррелируют с экспериментальными (рис. 2).

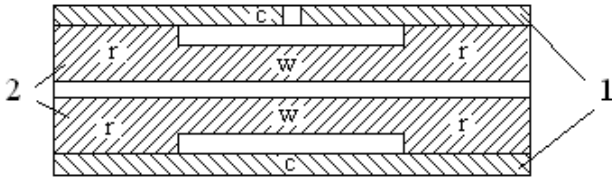


Рис.1 Печь(1) и ГВФ(2)

При этом, для температур выше 1500 К ее теплотери за счет обмена с аргоном не превышают 10% и основную роль в этом процессе играет радиационное излучение.

2) *Нагрев ГВФ.* Считали, что температура внешней и внутренней поверхности ГВФ равны, а при пропускании электрического тока в системе «печь-ГВФ» на контактирующих частях ее можно

$$\begin{cases} c_c m_c \frac{dT_c}{dt} = \dot{Q}_{jc} - \dot{Q}_{cg} - \dot{Q}_{cw0} - \dot{Q}_{cw} - 2\dot{Q}_{cr}, \\ c_w m_w \frac{dT_w}{dt} = \dot{Q}_{jw} + \dot{Q}_{cw} - 2\dot{Q}_{wr}, \\ c_r m_r \frac{dT_r}{dt} = \dot{Q}_{jr} - \dot{Q}_{rg} - \dot{Q}_{rw0} + 2\dot{Q}_{wr} + 2\dot{Q}_{cr}, \end{cases}$$

Количество тепла за счет нагрева электрическим током, передаваемое в единицу времени центральной части печи ( $\dot{Q}_{jc}$ ), центральной части ГВФ ( $\dot{Q}_{jw}$ ) и контактирующим частям системы «печь-ГВФ» ( $\dot{Q}_{jr}$ ) определяли по закону Джоуля-Ленца:

$$\dot{Q}_{jc} = I^2 \frac{R^2}{R_c}, (11); \quad \dot{Q}_{jw} = I^2 \frac{R^2}{R_w}, (12); \quad \dot{Q}_{jr} = I^2 R_r, (13)$$

$$\text{где } R_c = \frac{4\rho L_1}{\pi(d_1^2 - d_2^2)}, (14);$$

$$R_w = \frac{4\rho L_1}{\pi(d_4^2 - d_3^2)}, (15)$$

$$R_r = \frac{4\rho(L - L_1)}{\pi(d_1^2 - d_3^2)}, (16);$$

$$R = \frac{R_c R_w}{R_c + R_w}. (17)$$

Количество тепла, передаваемое в единицу времени внешней поверхностью центральной части печи ( $\dot{Q}_{cw0}$ ) и контактирующих частей системы «печь-ГВФ» ( $\dot{Q}_{rw0}$ ) с поверхностью держателя определяли по уравнениям Кирхгофа и Стефана-Больцмана:

$$\dot{Q}_{cw0} = \pi d_1 L_1 \left( \frac{\varepsilon}{1 + (1 - \varepsilon) d_1 / d_0} \right) \sigma (T_c^4 - T_{w0}^4), (18)$$

$$\dot{Q}_{rw0} = \pi d_1 (L - L_1) \left( \frac{\varepsilon}{1 + (1 - \varepsilon) d_1 / d_0} \right) \sigma (T_r^4 - T_{w0}^4), (19)$$

представить как параллельное сопротивление и сплошное тело (рис.1). Как и в работе [20] для оценки изменения температуры отдельных составляющих такой системы ее разделили на 3 основных части: центральную часть печи (с) с температурой  $T_c$ , центральную часть ГВФ (w) с температурой  $T_w$  и контактирующие части системы «печь-ГВФ» (r) с температурой  $T_r$ .

Согласно [20] принимали, что все части системы «печь-ГВФ» нагреваются отдельно и обмениваются между собой теплом. В результате изменение температуры во времени каждой из них может быть описано системой следующих уравнений:

$$\begin{cases} T_c(t=0) = T_b \\ T_w(t=0) = T_b \\ T_r(t=0) = T_b \end{cases}. (10)$$

$$\dot{Q}_{cw} = \pi d_2 L_1 \left( \frac{\varepsilon}{1 + (1 - \varepsilon) d_2 / d_4} \right) \sigma (T_c^4 - T_w^4). (20)$$

Количество тепла, передаваемое в единицу времени между внешней поверхностью печи и потоком аргона оценивали по закону Ньютона-Рихмана:

$$\dot{Q}_{cg} = \pi d_1 L_1 \alpha_c (T_c - T_{w0}), (21)$$

$$\dot{Q}_{rg} = \pi d_1 (L - L_1) \alpha_r (T_r - T_g). (22)$$

Поскольку температуры центральной части печи и контактирующей части системы «печь-ГВФ» различаются, полагали, что теплообмен между ними осуществляется за счёт контакта между соответствующими поверхностями и количество тепла, передаваемое в единицу времени можно приближенно описать законом Фурье [14]:

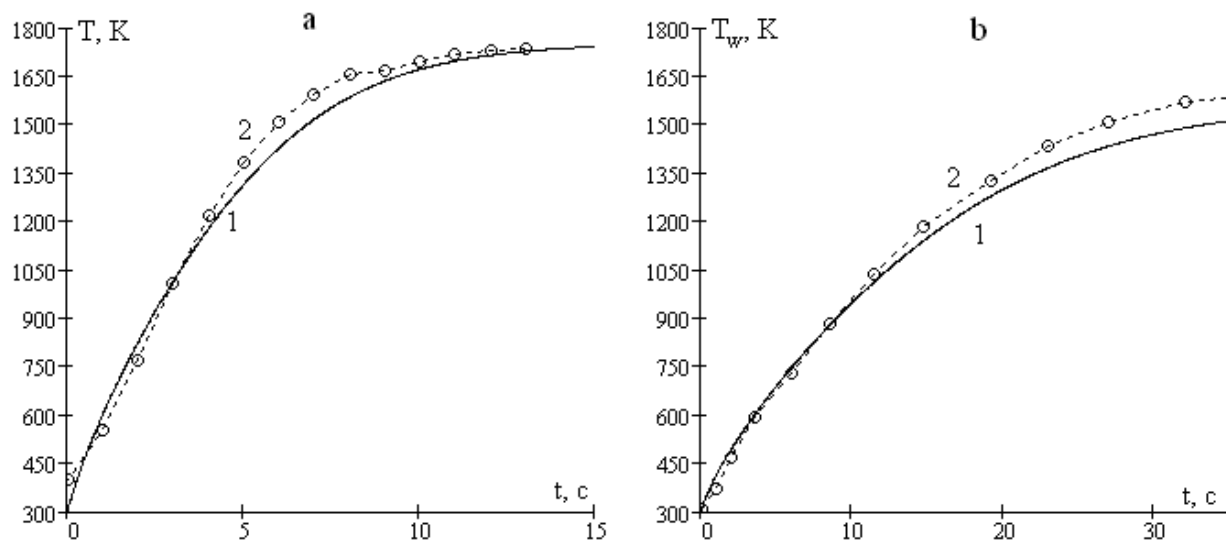
$$\dot{Q}_{cr} = \frac{\pi}{4} (d_1^2 - d_2^2) \lambda \frac{T_c - T_r}{h} (23)$$

$$\dot{Q}_{wr} = \frac{\pi}{4} (d_4^2 - d_3^2) \lambda \frac{T_w - T_r}{h}. (24)$$

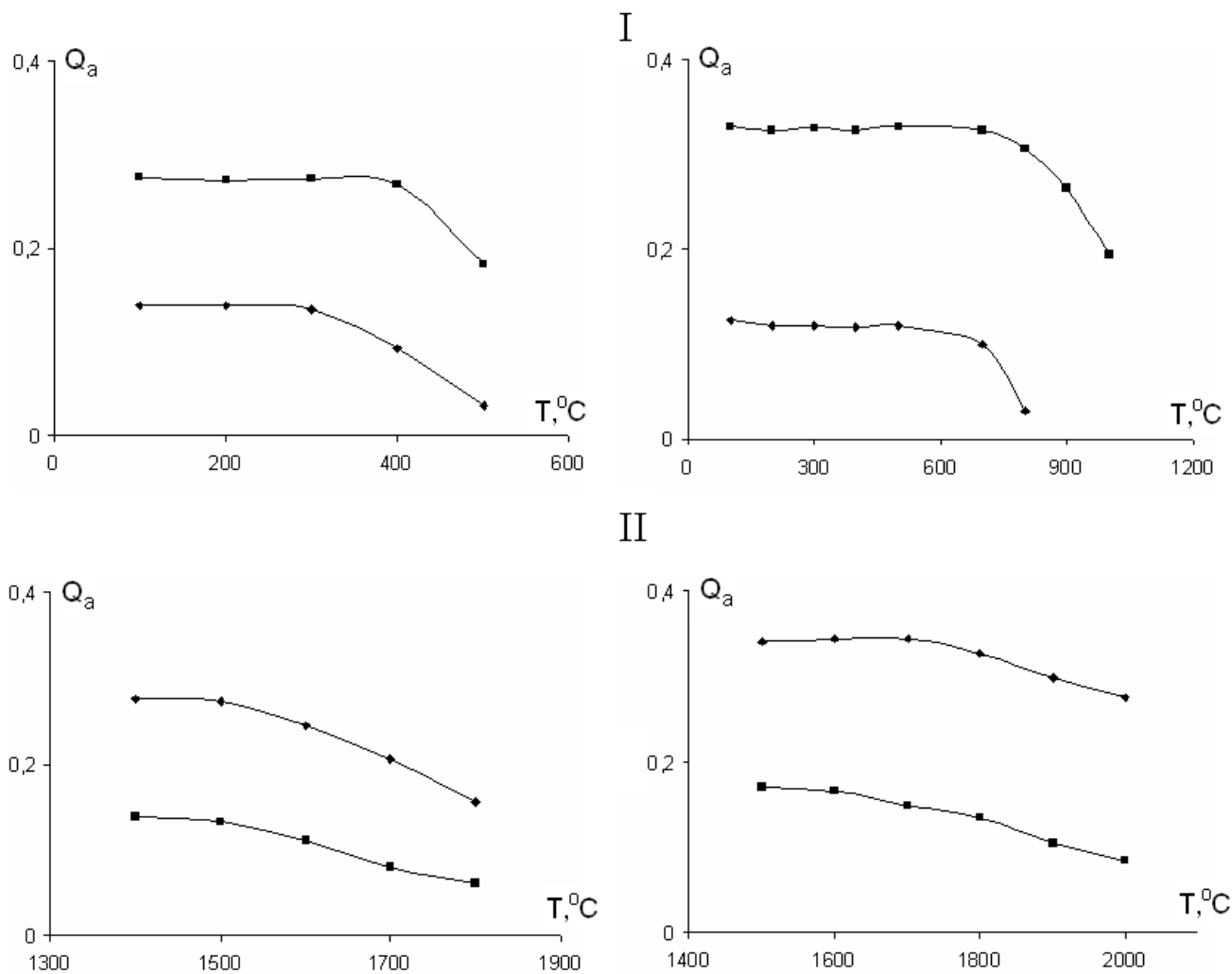
В связи с тем, что площадь поперечного сечения центральной и контактирующей части системы «печь-ГВФ» различаются почти в 2 раза, толщину слоя (h), в пределах которого возникает градиент температур, оценивали по формуле:

$$h \approx L_1 / 2 (25)$$

Как и в предыдущем случае, сравнение зависимости температуры ГВФ от времени, рассчитанное по предлагаемой модели (10), с соответствующими экспериментальными данными, показало их удовлетворительную сходимость (рис. 2).



**Рис.2.** Скорость нагрева печи (а) и ГВФ (б) атомизатора «ГРАФИТ-2»: 1 – расчетная, 2 – экспериментально установленная.



**Рис. 3** Влияние температуры печи атомизатора «ГРАФИТ-2» ( $T^{\circ}\text{C}$ ) на стадии озолоения (I) и атомизации (II) на величину атомного поглощения ( $Q_a$ ) Cd (а) и Pb (б) при испарении их микроколичеств:  $2.5 \cdot 10^{-11}$  и  $2.0 \cdot 10^{-10}$  г, соответственно, со стенки печи (1) и ГВФ (2)

**Таблица 2.** Операционные параметры нагрева печи атомизатора «ГРАФИТ-2» и аналитические характеристики ЭТ ААС определения Cd и Pb при их испарении со стенки печи и ГВФ

Стадия программированного нагрева	Температура, Т°С		Время нагрева, с	Расход аргона, дм <sup>3</sup> ·ч <sup>-1</sup>
	Pb	Cd		
Высушивание	100	100	15	20
Озоление (плавный)	350	250	30	20
Озоление (постоянный)	650	350	30	20
Предатомизация	650	350	3	0
Атомизация	1900	1600	10	0
Очистка	2300	2300	2	30
Аналитические характеристики определения	Pb		Cd	
	стенка	ГВФ	стенка	ГВФ
Интервал определяемых концентраций, мкг·дм <sup>-3</sup>	3.5-35	1.5-15	0.2-2.0	0.1-1.0
$C_{хар}^a$ , мкг·дм <sup>-3</sup>	0.3	0.13	0.018	0.009
Интервал значений $S_r^b$ , %	3-6		4-7	

*Примечания.* <sup>a</sup> $C_{хар}$  - характеристическая концентрация элемента, соответствующая 0.00434 единиц атомного поглощения; <sup>b</sup> $S_r$  - относительное стандартное отклонение.

*Оптимизация операционных параметров атомизатора «ГРАФИТ-2» при ЭТ ААС определении Pb и Cd.* Оценивали влияние на формирование величины атомного поглощения ( $Q_a$ ) Pb и Cd температуры на стадии озоления и атомизации при установленной скорости нагрева атомизатора «ГРАФИТ-2» в случае их испарении с поверхности печи и ГВФ.

Установлено (Рис. 3), что по сравнению с техникой испарения аналита со стенки печи, ГВФ позволяет в 2-2.5 раза повысить чувствительность определения Pb и Cd, а также на ~ 100-150°С увеличить температуру на стадии озоления, не оказывая существенного влияния на ее величину на стадии атомизации.

В оптимизированных условиях (Табл. 2) рассматривали соответствующие основные аналитические зависимости, устанавливали интервалы определяемых концентраций Cd и Pb, а также величину относительного стандартного отклонения результатов соответствующих измерений ( $S_r$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставление профилей атомного поглощения Pb и Cd с соответствующими кривыми скорости нагрева печи и ГВФ на стадии атомизации показало, что при работе с последними элементами поступают в относительно изотермичную зону формирования аналитического сигнала с более высокой (на ~ 500 °С) температурой, при которой степень их атомизации, а соответственно и величина атомного поглощения Pb и Cd ~ в 2-2.5 раза выше (рис. 4).

Неизотермичность и невысокая скорость нагрева (~ 400°С·с<sup>-1</sup>) печи атомизатора «ГРАФИТ-2», по сравнению с ~ 2000-3000°С·с<sup>-1</sup> для подоб-

ных устройств типа HGA, приводит к тому, что легколетучие Pb и Cd, неэффективно испаряются из нее на начальном этапе атомизации без участия в формировании аналитического сигнала и т.о. служат причиной относительно невысокой чувствительности их ЭТ ААС определения.

Как было отмечено выше, рассматривали влияние до 1.0 г·дм<sup>-3</sup> NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и MgSO<sub>4</sub> на относительную величину атомного (Табл. 3) и неселективного поглощения света (Рис. 5) Pb и Cd. Установлено, что применение ГВФ при ЭТ ААС определении Pb и Cd позволяет существенно понизить влияние до ~ 0.5 г·дм<sup>-3</sup> перечисленных веществ (Табл. 3), а также практически полностью устранить неселективное поглощение света (Рис. 5).

Раздвоение в профилях атомного поглощения Pb при его испарении в присутствии NaCl и CaCl<sub>2</sub> (Рис. 5), по-видимому, обусловлено образованием высоко летучих молекул PbCl, что в частности, отмечено в статье [23].

Результаты исследования положены в основу методики прямого ЭТ ААС определения Pb и Cd в некоторых природных водах умеренной минерализации ( $\leq 0.5$  г·дм<sup>-3</sup>).

Точность полученных результатов подтверждали их сравнением с данными стандартного метода [24] и обрабатывали в соответствии с основными правилами математической статистики по парному *t*-тесту [25].

Согласно парному тесту Стьюдента результаты показали удовлетворительное соответствие значений, полученных с использованием предлагаемого и стандартного методов, поскольку расчетное значение  $t_{расч} \approx 1.18$  меньше табличного  $t_{табл.} = 2.26$  при уровне доверительной вероятности 95%.

**Таблица 3.** Влияние NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> на относительную величину атомного поглощения (Q/Q<sub>0</sub>)<sup>1</sup> Cd и Pb при их испарении со стенки печи и ГВФ

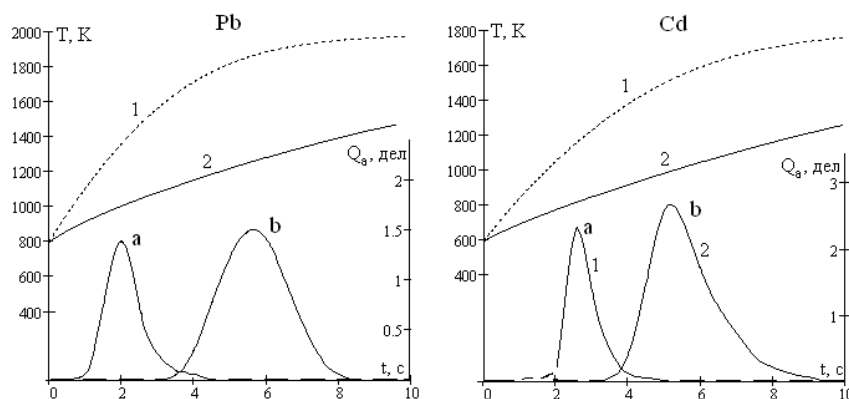
Изучаемый компонент	концентрация С, г·л <sup>-1</sup>	Q/Q <sub>0</sub>			
		Cd		Pb	
		Стенка	ГВФ	Стенка	ГВФ
NaCl	0.1	0.94	0.95	0.95	0.96
	0.2	0.96	0.97	0.97	0.98
	0.5	0.67	0.78	0.86	0.92
	1.0	0.46	0.64	0.63	0.87
CaCl <sub>2</sub>	0.1	0.96	0.98	0.98	1.0
	0.2	0.61	0.94	0.71	0.97
	0.5	0.53	0.85	0.59	0.92
	1.0	0.39	0.71	0.47	0.85
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	0.94	0.96	0.95	0.97
	0.2	0.41	0.80	0.46	0.86
	0.5	0.34	0.74	0.37	0.82
	1.0	0.17	0.41	0.28	0.64
MgSO <sub>4</sub>	0.1	0.96	0.96	0.97	0.99
	0.2	0.56	0.91	0.60	0.96
	0.5	0.37	0.74	0.45	0.89
	1.0	0.25	0.61	0.31	0.75

Примечания. <sup>1</sup>Q<sub>0</sub> и Q – величина атомного поглощения Cd и Pb в растворе без и в присутствии компонента, влияние которого изучается, соответственно.

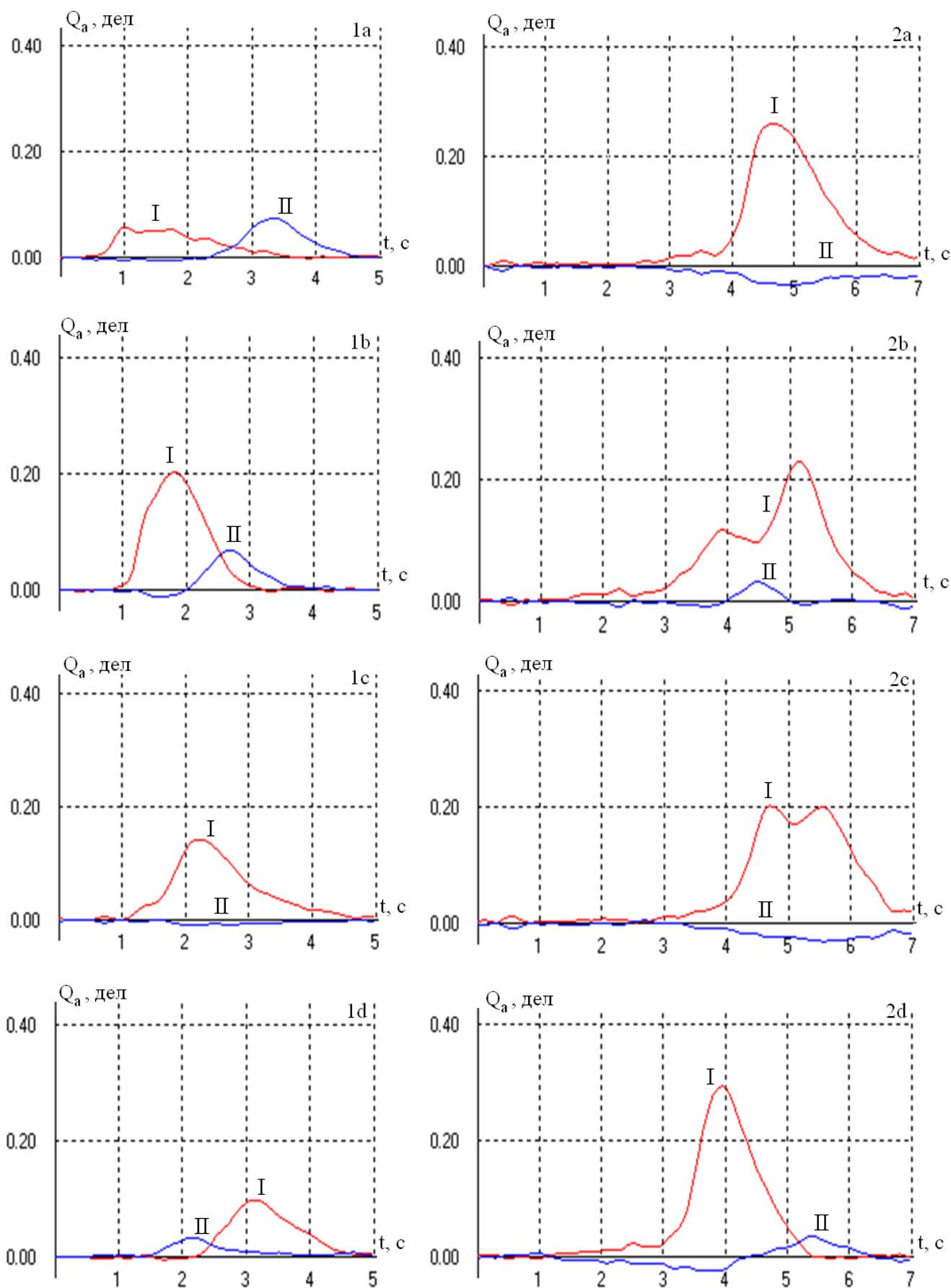
**Таблица 4.** Результаты ЭТ ААС определения Cd и Pb в некоторых природных водах (n<sub>1</sub>=n<sub>2</sub>=3; P=95%)

Анализируемый образец	Элемент	Найденное содержание элемента (C <sub>ср</sub> ±ΔC), мкг·дм <sup>-3</sup>	
		Предлагаемая методика (S <sub>r1</sub> , %)	
		Предлагаемая методика (S <sub>r1</sub> , %)	Стандартный метод [24] (S <sub>r2</sub> , %)
Вода минеральная "Куяльник"	Pb	4.1±0.5 (4.8)	4.3±0.5 (10.3)
	Cd	0.9±0.1 (6.0)	0.8±0.1 (5.1)
Вода минеральная "Миргородская"	Pb	7.1±1.1 (6.0)	6.3±0.8 (5.3)
	Cd	1.0±0.2 (6.1)	1.0±0.1 (5.0)
Вода речная Днестр	Pb	1.6±0.3 (6.5)	1.8±0.3 (6.2)
	Cd	1.1±0.1 (5.3)	1.0±0.1 (5.5)
Вода речная Дунай*	Pb	3.1±0.2 (3.1)	2.9±0.3 (3.5)
	Cd	2.3±0.2 (3.8)	2.2±0.2 (3.6)
Вода речная Днепр	Pb	-	-
	Cd	0.9±0.1 (4.1)	0.9±0.1 (4.4)
Вода речная Южный Буг	Pb	-	-
	Cd	0.4±0.1 (4.5)	0.5±0.1 (4.1)

Примечания.\* проба отобрана в районе загрязнения реки производственными сбросами.

**Рис. 4.** Скорость нагрева печи (1) и ГВФ (2) и профили атомного поглощения Pb и Cd при их испарении со стенки печи (a) и ГВФ (b)





**Рис.5.** Профили атомного (I) и неселективного (II) поглощения света при испарении Pb ( $2.5 \cdot 10^{-10} \text{г}$ ) из водного раствора содержащего  $0.5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (a); NaCl (b);  $\text{CaCl}_2$  (c);  $\text{MgSO}_4$  (d) со стенки печи (1) и ГВФ (2)

## ВЫВОДЫ

Установлены параметры скорости нагрева поверхности электротермической графитовой трубчатой печи в т.ч. с ГВФ атомизатора «ГРАФИТ-2», а также предложена соответствующая модель, которая в отличии от известных учитывает вклад теплопередачи от раскаленных стенок печи через слой защитного газа (аргона) к ГВФ.

Показано, что одной из основных причин более высокой (~ на порядок величины) чувствительности ЭТ ААС определения Pb и Cd при работе с атомизаторами известных зарубежных фирм по сравнению с атомизаторами типа «ГРАФИТ» являются неизотермичность и малая скорость нагрева последних на стадии атомизации (~400°C·с<sup>-1</sup>), что служит причиной неэффективных потерь указанных элементов.

Отмечено, что ГВФ является достаточно эффективным средством для устранения указанных недостатков при использовании атомизатора «ГРАФИТ-2», позволяет увеличить температуру печи на стадии озоления на ~ 100-150°C, ~ в 2.0-2.5 раза, по сравнению с техникой испарения анализа со стенки печи повысить чувствительность определения Pb и Cd, а также полностью устранить влияние и неселективное поглощение света, обусловленные присутствием в растворах до 0.5 г·дм<sup>-3</sup> NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>.

Предлагаемая конструкция ГВФ использована при прямом ЭТ ААС определении Pb и Cd в некоторых природных водах.

При этом, нижняя граница определяемых концентраций Pb составила 0.0015, а Cd – 0.0001 мг·дм<sup>-3</sup> при величине относительного стандартного отклонения (S<sub>r</sub>) не более 7% относительных.

## ЛИТЕРАТУРА

1. De Loos-Vollebregt M.T.C., De Galan L., Van Uffelen J.W.M. Longitudinal a.c. Zeeman AAS with a transverse heated graphite furnace. *Spectrochim. Acta, Part B*. 1988, 43(9–11), 1147–1156.
2. Ediger R.D. Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification. *At. Absorpt. Newsletter*. 1975, 14(5), 127–130.
3. Tsalev D.L., Slaveykova V.I., Mandjukov P.B. Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Rev*. 1990, 13, 225–274.
4. Schlemmer G., Welz B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*. 1986, 41(11), 1157–1165.
5. Львов Б.В., Пелиева Л.А., Шарнопольский А.И. Уменьшение влияния основы при атомно-абсорбционном анализе растворов в трубчатых печах путем испарения проб с графитовой подложки. *Журн. прикл. спектр.* 1977, 27(3), 395–399.
6. Slavin W., Manning D.C., Carnrick G.R. The stabilised temperature platform furnace. *At. Spectrosc.* 1981, 2, 137–145.
7. Slavin W., Carnrick G.R., Manning D.C., Pruszkowska E. Recent experiences with the stabilized temperature platform furnace and Zeeman background correction. *At. Spectrosc.* 1983, 4, 69–86.
8. Friese K.C., Krivan V. A solid-sampling system for a transversely heated graphite furnace and its application to trace element analysis of high-purity tantalum powders by atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*. 1998, 53(6–8), 1069–1078.
9. Chan M.S., Huang S.D. Direct determination of cadmium and copper in seawater using a transversely heated graphite furnace atomic absorption spectrometer with Zeeman-effect background corrector. *Talanta*. 2000, 51(2), 373–380.
10. Katskov D.A., Shtepan A.M., McCrindle R.I., Marais P.J.J.G. Applications of a two-step atomizer and related techniques for investigating the processes of sample evaporation and atomization in electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 1994, 9, 321–331.
11. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Tittarelli P. Design, operation and analytical characteristics of filter furnace a new atomizer for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*. 1996, 51(9–10), 1169–1189.
12. Katskov D.A. Graphite filter atomizer in atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*. 2007, 62(9), 897–917.
13. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Москва: Техносфера, 2009. С. 784.
14. Григорьев В.А. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент.: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1988. С. 560.
15. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л. Атомизация в графитовой печи с балластом-метод повышения надежности атомно-абсорбционного анализа. *Журн. прикл. спектр.* 1978, 28(6), 968–974.
16. Gregoire D.C., Chakrabarti C.L. Atomization from a platform in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 1977, 49(13), 2018–2023.
17. Chakrabarti C.L., Shaole W., Bertels P.C. Isothermal atomization from a platform in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*. 1983, 38(7), 1041–1060.
18. Chakrabarti C.L., Shaole W., Karwowska R., Rogers J.T., Haley L., Bertels P.C., Dick R. Temperature of platform, furnace wall and vapour in a pulse-

heated electrothermal graphite furnace in atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*. 1984, 39(2–3), 415–448.

19. Пелиева Л.А., Лакиза З.В., Буханцова В.Г. Оптимизация температурных условий системы графитовая трубчатая печь-платформа. ЖАХ. 1985, XL(10), 1790-1796.

20. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Katkovnik V.J., Tittarelli P. Adaptation of the filter furnace atomizer for atomic absorption determination of less volatile metals. *Spectrochim. Acta, Part B*. 1997, 52(9–10), 1377–1394.

21. Кикоина И.К. Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. С. 1008.

22. Дульнев Г.Н., Парфёнов В.Г., Сигалов А.В. Применение ЭВМ для решения задач теплообмена. М.: Высш. шк., 1990. С. 207.

23. Седых Э. М., Беляев Ю. И., Сорокина Е. В. Устранение влияния основы при электротермическом атомно-абсорбционном определении Ag, Pb, Co, Ni и Te в объектах сложного состава. ЖАХ. 1980, XXXV(12), 2348 - 2353.

24. ISO 15586. Water quality. Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace.

25. Hibbert D.B., Gooding J.J. Data analysis for chemistry. An Introductory Guide for Students and Laboratory Scientists, Oxford University Press, Inc., New York, 2000. P. 177.