

ІНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ НАН УКРАЇНИ

На правах рукопису

Бугай Олександр Миколайович

УДК 543.422

**МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОЇ
АТОМІЗАЦІЇ В АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОМУ
СПЕКТРОМЕТРІ: КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ З ДВОМА
НЕЗАЛЕЖНИМИ ДЖЕРЕЛАМИ**

01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

**Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Науковий керівник:

Рогульський Юрій Володимирович

к. ф.-м. н.

Суми – 2006

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 ПРОЦЕСИ В ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНІЙ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНІЙ СПЕКТРОМЕТРІЇ ТА ЇХ МОДЕЛЮВАННЯ	9
1.1. Механізм утворення та винесення вільних атомів	9
1.1.1. Процеси утворення вільних атомів	9
1.1.2. Дисипація атомів	11
1.2. Матричні та поверхневі явища в електротермічній атомно-абсорбційній спектроскопії	14
1.2.1. Вплив матриці на атомно-абсорбційний сигнал	14
1.2.2. Взаємодія з графітом	16
1.2.3. Вплив поверхневих явищ на атомно-абсорбційний сигнал	17
1.3. Порядок кінетики утворення вільних атомів	19
1.4. Моделювання процесів в атомно-абсорбційній спектроскопії	21
1.4.1. Термодинамічне моделювання	21
1.4.2. Кінетичні моделі	22
Висновки до розділу 1	29
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	30
2.1. Фізичні основи атомно - абсорбційної спектроскопії	30
2.1.1. Поглинання світла атомами	30
2.1.2. Корекція неселективного поглинання	32
2.2. Атомно-абсорбційний комплекс КАС-120.1	34
2.3. Растрова електронна мікроскопія з електронно-зондовим рентгенівським мікроаналізом (РЕМ-РМА)	39
2.4. Метод отримання кінетичних та дифузійних параметрів	40
2.5. Методики підготовки проб та експериментальних досліджень	42
Висновки до розділу 2	46
РОЗДІЛ 3 МОДЕЛЮВАННЯ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО СИГНАЛУ	47

	3
3.1. Атомно-абсорбційний сигнал в умовах зміни морфології поверхні	47
3.2. Кінетична модель атомно-абсорбційного сигналу. Атомізація при ізотермічних умовах	55
3.2.1. Маса атомів, що знаходяться в газовій фазі	57
3.2.2. Залежність від часу густини джерела на поверхні	60
3.2.3. Залежність від часу густини джерела в об'ємі стінки	61
3.2.4. Вплив порядку кінетики на утворення вільних атомів	65
3.3. Атомізація в неізотермічних умовах	67
3.3.1. Температура електротермічної атомізації	67
3.3.2. Вплив неізотермічних умов	74
3.4. Перевірка та аналіз отриманого розв'язку	76
3.4.1. Моделювання методами хімічної кінетики	76
3.4.2. Аналіз отриманого розв'язку	78
3.4.3. Параметри та їх фізичний зміст	79
Висновки до розділу 3	87
РОЗДІЛ 4 МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ ВІЛЬНИХ АТОМІВ В ЕТААС	89
4.1. Розподіл проби в графітовій печі	89
4.2. Атомізація Cu, Ag та Zn	95
4.3. Порядок кінетики утворення вільних атомів	108
4.4. Можливості практичного застосування дводжерельної кінетичної моделі процесів атомізації	114
Висновки до розділу 4	118
ВИСНОВКИ	120
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	122

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний розвиток науки і техніки висуває нові вимоги до чистоти речовин. Жорсткість вимог до чистоти виражається не лише в зниженні сумарного вмісту домішок, а й у необхідності контролю вмісту корисних домішок. Тому разом з розробленням методів рафінування речовин відбувається вдосконалення існуючих та створення нових методів елементного аналізу [1-2]. Серед методів хімічного аналізу чільне місце займають спектральні методи. До них відноситься і широко розповсюджений метод атомно-абсорбційної спектрометрії.

Атомно-абсорбційна спектрометрія – метод визначення мікрокількостей речовин в складних багатокомпонентних системах і об'єктах [3]. З ряду інших інструментальних засобів цей метод вирізняється рідкісним поєднанням достоїнств – низька межа виявлення, висока селективність, можливість визначення великої кількості елементів (біля 70), добра відтворюваність, мінімальний необхідний об'єм проби, порівняно невелика вартість апаратури. Це привело до того, що в нинішній час атомно-абсорбційна спектрометрія є основним, а часто й арбітражним методом при визначенні вмісту металів в об'єктах навколишнього середовища, продовольчій сировині і продуктах харчування, чорних і кольорових металах і сплавах, ґрунтах [4-8] та ін.

Найбільш широко вживаною серед атомно-абсорбційних методів є електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія (ЕТААС). Розвиток ЕТААС проходить шляхом вдосконалення приладів (створення нових атомізаторів, приладів для багатоелементного аналізу та ін.) [9], розробки методологічних підходів модифікування високотемпературних процесів атомізації за допомогою хімічних та перманентних модифікаторів [10-12] тощо. Це вимагає чіткого розуміння фізико-хімічних процесів, що відбуваються в системі “аналіт-матриця-атомізатор”. Відсутність одноставної думки про механізми атомізації, невизначеність механізмів

впливу модифікаторів вимагає продовження досліджень процесів, що відбуваються при атомно-абсорбційному аналізі в графітових електротермічних атомізаторах. Звідси цілком очевидною є необхідність створення адекватної моделі процесу електротермічної атомізації, яка б враховувала основні ефекти, що відбуваються під час аналітичного циклу, і дала б змогу досліджувати як механізми утворення вільних атомів, так і механізми впливу модифікаторів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана у відділі біофізики та мас-спектрометрії Інституту прикладної фізики НАН України у відповідності до плану науково-дослідних робіт в рамках держбюджетної наукової теми: “Вивчення термодинамічної стабільності і мікроелементного складу біооб’єктів наноструктурних розмірів за допомогою м’якоіонізаційної мас-спектрометрії та ядерного мікрозонду” (державний реєстраційний номер 0103U000668, 2003-2005 р.) та госпрозрахункової теми “Розробка методики визначення рівня забруднення атмосферного повітря м. Суми” (державний реєстраційний номер 00105U001945, 2005 р.).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає у створенні кінетичної моделі процесів електротермічної атомізації у графітовій печі для атомно-абсорбційної спектрометрії, яка адекватно описуватиме утворення атомно-абсорбційного сигналу в реальних неізотермічних умовах. Досягнення поставленої мети передбачало розв’язання наступних задач:

- визначення найбільш перспективних підходів, які можна використовувати при побудові кінетичної моделі процесів атомізації;
- вивчення механізмів впливу поверхні на атомно-абсорбційний сигнал;
- дослідження розподілу проби в атомізаторі перед стадією атомізації та його впливу на атомно-абсорбційний сигнал;

– розроблення методики визначення основних модельних параметрів та порівняння цих параметрів з параметрами отриманими в інших дослідженнях.

Об'єктом дослідження є високотемпературні процеси, що відбуваються при електротермічній атомізації в атомно-абсорбційному спектрометрі.

Предмет дослідження – механізми утворення та винесення вільних атомів в електротермічній атомно-абсорбційній спектрометрії.

Відповідно до поставлених задач основними *методами досліджень* були: атомно-абсорбційна спектрометрія з електротермічним атомізатором та растрова електронна мікроскопія з рентгенівським мікроаналізом (РЕМ-РМА), комп'ютерне моделювання, методи теоретичного аналізу та узагальнення результатів.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Вперше отримано аналітичний вираз для описання атомно-абсорбційного сигналу при електротермічній атомізації в графітових печах, що враховує проникнення проби вглиб графіту.

2. Шляхом сумісного використання методів атомно-абсорбційної спектрометрії та растрової електронної мікроскопії вивчено закономірності формування атомно-абсорбційного сигналу в умовах зміни морфології поверхні графітового атомізатора. З'ясовано, що зміна стану поверхні графітової печі призводить до зміни інтенсивності та форми атомно-абсорбційного сигналу. Причиною зміни інтенсивності та форми сигналу є існування двох паралельних в часі процесів надходження атомів в аналітичну зону: одного – на поверхні печі, іншого – в об'ємі стінки графітової печі.

3. Вперше вивчено процес атомізації Cu, Ag та Zn із врахуванням проникнення проби вглиб графіту. З'ясовані механізми атомізації цих металів.

4. З'ясовано фізичний зміст кінетичних та дифузійних параметрів, які використовуються при описанні атомно-абсорбційного сигналу при

електротермічній атомізації в графітових печах, та їх вплив на форму сигналу. Показана можливість їх використання при інтерпретації механізмів атомізації в ЕТААС.

Практичне значення одержаних результатів. Запропонована модель може бути використана як при дослідженні процесів, що відбуваються в системі “матриця-аналіт-поверхня атомізатора-модифікатор” в ЕТААС, так і в рутинних аналізах в якості критерію вірогідності аналізу. Розуміння процесів, що відбуваються в атомізаторі, дає можливість подальшого вдосконалення атомізаторів.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок автора полягає в самостійному пошуку та аналізі літературних джерел щодо стану досліджуваної проблеми. Дисертантом була виконана більшість теоретичних досліджень при побудові кінетичної моделі процесів електротермічної атомізації в атомно-абсорбційному спектрометрі. Особисто автором були виконані узагальнення та математична обробка експериментальних даних. Формулювання мети та задач досліджень, планування експериментів та обговорення отриманих результатів виконувалося здобувачем разом з науковим керівником к.ф.-м.н. Ю.В. Рогульським. Розробка методик вимірювання атомно-абсорбційних сигналів і отримання експериментальних даних здійснювались з допомогою пров. інж. О.М. Кулика. Всі електронно-мікроскопічні дослідження проводились при консультаціях наук. співр. П.О. Павленка. Здобувачу належить провідна роль в інтерпретації одержаних результатів. Особисто автором підготовлені чотири статті [13-16]. В роботі [17] здобувач приймав участь в обговоренні методів та результатів досліджень. Автор особисто презентував матеріали досліджень на конференціях [18-21].

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на таких конференціях та семінарах: International Conference “Analytical chemistry and chemical analysis” (Київ, Україна, 2005 р.); III Всеукраїнській Конференції молодих вчених та

студентів з актуальних питань хімії (Харків, Україна, 2005 р.); Відкритій Всеукраїнській Конференції молодих вчених та науковців “Сучасні питання матеріалознавства” (Харків, Україна, 2003 р.); Науково-технічній конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету СумДУ (Суми, Україна, 2006 р.).

Публікації. Основні матеріали дисертації опубліковані в дев’яти наукових роботах, з яких 5 статей опубліковані у фахових журналах, що входять до переліку ВАК України.

Структура і зміст роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаних джерел. Обсяг дисертації складає 138 сторінок, у тому числі 40 рисунків та 9 таблиць. Список використаних джерел містить 163 найменування.

РОЗДІЛ 1

ПРОЦЕСИ В ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНІЙ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНІЙ СПЕКТРОМЕТРІЇ ТА ЇХ МОДЕЛЮВАННЯ

1.1. Механізм утворення та винесення вільних атомів

1.1.1. Процеси утворення вільних атомів

Перед атомізацією, елемент, що атомізується, може знаходитись як у вигляді вільного металу, так і у вигляді якого-небудь хімічного з'єднання [22]. Якщо в процесі попереднього нагріву відбувається піроліз введених в атомізатор з'єднань з проміжним утворенням оксидів металів, то такі елементи як Cu, Ag, Au, Co, Ni, Pt і т.д. при температурах нижчих температури атомізації відновлюються з оксиду до вільного металу. В той же час Cd, Al, Zn, Mg і т.д. перед атомізацією залишаються у вигляді оксиду. Ці ж елементи в певних матрицях можуть перебувати у вигляді інших хімічних з'єднань (галогеніди, хелати і т.д.). Тому подальші процеси, які призводять до появи вільних атомів в газовій фазі, визначаються суцього фізико-хімічними властивостями елементів [3, 23-24]. Внаслідок цього існує різноманіття можливих механізмів утворення вільних атомів. Існують такі роботи [3, 25, 26-29] в яких ці процеси зводять до фізичних явищ, існують такі [30-31] – в яких в якості механізму утворення вільних атомів пропонуються хімічні реакції.

Львов і Баюнов [32], досліджуючи атомізацію великої кількості срібла (5мг), встановили, що цей процес контролюється дифузією і може бути описаний за допомогою ленгмюрівської моделі випаровування для сферичної краплі. Ця ідея була розвинута в роботах [3, 25].

Модель Ленгмюра (*Langmuir*) припускає встановлення термодинамічної рівноваги, над поверхнею проби в шарі товщиною, близькою до довжини вільного пробігу атомів системи. Швидкість випаровування може бути записана як

$$-\frac{dM}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot M \cdot D \cdot \frac{p \cdot r}{R \cdot T}, \quad (1.1)$$

де M – маса проби;

D – коефіцієнт дифузії;

r – радіус частинки;

p – тиск насиченої пари металу при температурі T ;

R – газова стала.

Холкомб (*Holcombe*) та ін. [26-29] запропонували в якості механізму утворення вільних атомів процес десорбції з поверхні графітової печі. При цьому швидкість утворення вільних атомів описується класичним рівнянням десорбції, яке описує відривання атомів або молекул від графітової поверхні:

$$\frac{d\delta}{dt} = -k_0 \cdot \delta^n \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (1.2)$$

де δ – покриття зразком поверхня;

k_0 – передекспоненційний множник;

n – порядок кінетики утворення вільних атомів;

E_a – енергія активації десорбції.

Є відомим такий механізм атомізації як карботермічне відновлення оксиду у графітовій печі [33-37]. При цьому проба у вигляді солей кислот, які містять кисень (нітрати, сульфати, фосфати і т.д.) термічно дисоціює до відповідних оксидів, які після цього відновлюються до металу вуглецем стінок печі або оксидом вуглецю. Деякі метали після відновлення спочатку переходять в рідкий або твердий стан, а потім випаровуються з поверхні графіту і надходять до газової фази. Можливе також безпосереднє випаровування металу без проміжного переходу в твердий чи рідкий стан.

Механізмом утворення вільних атомів може бути термічна дисоціація оксиду на поверхні графіту (також або з проміжним переходом металу в твердий чи рідкий стан, або без нього). Інколи може відбуватися безпосереднє випаровування оксиду з подальшою термічною дисоціацією його в газовій фазі. Аналогічним шляхом може відбуватись випаровування і дисоціація галогенідів [31, 38].

У всіх вищевказаних випадках швидкість реакції утворення вільних атомів може бути описана класичним виразом для швидкості хімічної реакції [39-42]:

$$\frac{dM}{dt} = -k \cdot M^n, \quad (1.3)$$

де M – маса елемента, що визначається;

k – константа швидкості хімічної реакції;

n – порядок кінетики реакції.

1.1.2. Дисипація атомів

Наряду з утворенням вільних атомів, вигляд атомно-абсорбційного сигналу визначає процес винесення атомів, тобто процес дисипації атомної пари. Дисипація атомної пари може включати в себе декілька процесів: концентраційна дифузія, теплове розширення, конвекція. В цьому випадку константа швидкості дисипації може бути записана як [43]

$$k_2 = k_d + k_e + k_c, \quad (1.4)$$

де k_d , k_e , k_c – константи швидкості дифузії, теплового розширення газу, конвекції, відповідно.

Константа швидкості дифузії може бути виражена як [44-47]

$$k_d(T) = k_d^0 \left(\frac{T}{273.15} \right)^m \quad (1.5)$$

де k_d^0 – константа швидкості дифузії при температурі 273.15 К,

m – дифузійний фактор, що зазвичай дорівнює 1.5–2.0 .

Константа швидкості теплового розширення може бути знайдена з рівняння [44-45]

$$k_e(T) = \frac{dT/dt}{T} = \frac{\alpha}{T}, \quad (1.6)$$

де $\alpha = dT/dt$ – швидкість нагрівання печі ($\alpha \neq \text{const}$).

Константу швидкості конвекції можна оцінити з виразу [47]:

$$k_c(T) = \frac{CFT}{300 \cdot V}, \quad (1.7)$$

де C – коефіцієнт пропорційності,

F – швидкість продувки газом,

V – внутрішній об'єм графітової трубки.

Коли атомізація відбувається в режимі “газ-стоп”, то конвективними процесами можна знехтувати за малістю величини.

Гільмутдінов і Фішман [48] запропонували теорію переносу атомів у трубчастих печах в якій в якості одного з процесів дисипації (крім концентраційної дифузії і теплового розширення) включається процес термодифузії. Однак, за висловом самих авторів, математичний вираз вийшов досить складним і не може бути представлений як аналітичний розв'язок для безпосереднього розрахунку константи швидкості дисипації.

Слід зазначити, що оцінки констант швидкостей по формулах (1.5)- (1.7) показують, що константа швидкості теплового розширення може

впливати на атомно-абсорбційний сигнал лише на початку процесу атомізації протягом короткого проміжку часу ($t < 1$ с). Далі ця константа швидко спадає до нуля. Тому із-за незначного впливу і цим доданком в константі швидкості дисипації атомів можна знехтувати. До аналогічних висновків прийшли автори робіт [3, 49-50]. Ними було показано, що за відсутності потоку аргону всередині печі і при встановленні постійної температури концентраційна дифузія залишається єдиним процесом, що усуває вільні атоми з аналітичного об'єму печі.

Явище дифузії в газах добре вивчено в межах кінетичної теорії газів [51-52]. Але із-за складності експериментального визначення існує мало надійних довідкових даних про коефіцієнти дифузії атомів металу при високих температурах ($T > 1000$ К).

Львов [3] запропонував електротермічну атомно-абсорбційну спектрометрію для експериментального визначення коефіцієнтів дифузії атомної пари металу в інертному газі при високих температурах. Було показано, що побудувавши графік залежності $\ln(A(t)/A_0)$ (де A_0 і $A(t)$ – поглинання в максимумі сигналу і в момент часу t , відповідно) від t , можна легко знайти характерний час дифузійного виносу τ , а значить і коефіцієнт дифузії D :

$$D = l^2 / (8\tau), \quad (1.8)$$

де l – довжина кювети.

За допомогою цього методу була досліджена високотемпературна дифузія в інертних газах для багатьох металів [53].

Рогульський [54] та ін., розглянувши розв'язки одновимірного рівняння дифузії при різних початкових та граничних умовах, показали, що коефіцієнт дифузії слід знаходити з виразу:

$$D = l^2 / (\pi^2 \tau). \quad (1.9)$$

Очевидним фактом є те, що для вимірювання дифузії необхідно якнайретельніше розділити процеси утворення і винесення атомів. Одним з таких методів є швидке випаровування аналіта. Садагов [55-56] запропонував використовувати для дослідження дифузії атомно-абсорбційний спектрометр ZETA. Висока швидкість розігріву печі (близько 10000 К/с), яка досягається в цьому приладі за допомогою повздовжнього магнітного поля, дає можливість швидко перевести пробу в газову фазу, а значить – ефективно розділити процеси утворення і винесення. Були досліджені коефіцієнти дифузії Ag, Au, Bi, Cd, Ga, In, Mn, Pb, Sb, Sn, Tl, Zn. Спостерігається добра збіжність експериментальних даних з розрахованими по теорії Чепмена-Енскога (*Chapman – Enskog*) (див., напр. [51]) для всіх досліджених елементів.

1.2. Матричні та поверхневі явища в електротермічній атомно-абсорбційній спектрометрії

Процеси, які відбуваються в матриці проби і на поверхні графіту під час аналітичного циклу, можуть виступати як чинниками, що заважають аналізу, так і чинниками, що мають позитивний ефект. На позитивному ефекті базується метод модифікації матриці або поверхні (зміна властивостей поверхні і/або матриці за допомогою різноманітних способів з метою зменшення фону і виділення корисного атомно-абсорбційного сигналу).

По природі і механізмам прояву, впливи матриці можуть бути фізичними і хімічними [57].

1.2.1. Вплив матриці на атомно-абсорбційний сигнал

Вплив фізичних явищ. Такі фізичні властивості розчинів як в'язкість та поверхневий натяг можуть позначатися на відтворюваності розподілу проби в графітовій печі. Це приводить до зменшення ефективної

температури печі при випаровуванні і атомізації проби, зменшенню ступеню атомізації, росту неселективного поглинання [58].

В залежності від конструкції атомізатора в графітових трубках в тій чи іншій мірі має місце градієнт температури, який може впливати на аналітичні характеристики [57].

До фізичних впливів можна також віднести погіршення контакту між пробою та поверхнею атомізатора внаслідок поступового накопичення на стінках нелетучих сполук [59]

Вплив хімічних явищ. Хімічні впливи (точніше хімічні перешкоди) головним чином можна звести до двох випадків: 1) утворення аналітом летучих сполук, що призводить до його втрат ще до стадії атомізації; 2) утворення одного або декількох відносно стійких сполук з елементами матриці, що призводить до зниження ефективності атомізації [57].

Прикладом для першого випадку може служити утворення легколетучих стабільних ковалентних хлоридів (наприклад для цинку, олова, свинцю) в присутності надлишку хлорид-іону [60]. Для знешкодження впливів такого роду проводиться термічна стабілізація аналіта модифікуючими добавками [61]. Можливі механізми термічної стабілізації розглянуті в роботі [62].

Зазначимо, що при дослідженні механізмів впливу модифікованої матриці (або поверхні) використовують ті ж математичні моделі, що й для вивчення механізмів атомізації (див. підрозділ 1.4). При цьому виникають значні труднощі з інтерпретацією отриманих результатів. Наприклад, в роботі [12] отримані аномально великі енергії утворення вільних атомів для As, Se і Te в присутності Pd/Mg-модифікатора, що свідчить про неадекватність використаних уявлень і моделей реальному процесу.

Найяскравішим прикладом для другого випадку є утворення деякими елементами при взаємодії з вуглецем стабільних карбідів. Наявність вуглецю в пробі може призводити до таких реакцій. Однак, в ЕТААС атомізація проби здійснюється з графітової поверхні. Тому може відбуватися хімічна

взаємодія проби з поверхнею печі. Хімічна взаємодія різних елементів з вуглецем буде розглянута нижче.

Детальний розгляд процесів, що відбуваються в матриці в процесі аналітичного циклу можна знайти, наприклад, в [10-11, 63-67].

1.2.2. Взаємодія з графітом

Хімічні елементи з вуглецем можуть утворювати кристалічні або газоподібні карбіди та інтеркаляційні сполуки [68-69].

Елементи Ia, II та III груп утворюють солеподібні карбіди. При взаємодії з вуглецем *s*- і *d*- елементи I та II груп, а також алюміній, утворюють нестабільні ацетиленіди. Крім цього деякі метали I групи утворюють цілий ряд інтеркаляційних сполук.

Більш стабільними являються сполуки з вуглецем лантаноїдів та актиноїдів. Стабільність деяких з них наближається до металоподібних карбідів (ThC_2 , UC_2 і т.д.).

Найбільш стабільними є карбіди, що утворюються *d*-елементами IVa – VIa груп. Утворення цих карбідів відбувається при значно нижчих температурах, ніж їх температура плавлення [70]. Висока твердість і жаростійкість карбідів *d*-елементів [39] дають змогу використовувати їх як модифікатори поверхні (перманентні модифікатори) [71-74].

Високою термодинамічною стабільністю відрізняються алмазоподібні карбіди кремнію та бору. Достатньо висока стабільність металоподібних та міжвузельних карбідів чорних металів, P, As.

Елементи VI-VII груп і азот утворюють летючі або рідкі, ковалентно зв'язані сполуки [12].

Інертні гази не здатні до взаємодії з вуглецем в усіх станах. Не утворюють карбідів також елементи групи платини (VIIIa група).

1.2.3. Вплив поверхневих явищ на атомно-абсорбційний сигнал

Піролітичний графіт, з якого виготовляють атомізатори, являє собою систему з розвинутою пористістю причому відкриті пори становлять 3-10% від об'єму матеріалу печі [75]. Тому проба проникає в товщу графіту. Це було підтверджено прямими методами. Радіометричними методами було доведено, що проба проникає в графітовий субстрат і що піролітичний графіт та піролітично покритий графіт менш проникні, ніж електрографіт [76].

Методом резерфордівського зворотного розсіювання Елої (*Eloi*) та ін. [77-80] показали, що розчини нітратів металів проникають в піролітичний графіт на глибину до 10 мкм, при невисоких температурах. Аналогічні результати були отримані при вивченні методами електронної мікроскопії проникнення благородних металів в стінки графітових трубок [81].

Вплив стану поверхні атомізатора на процес атомізації вперше був виявлений Сметсом (*Smets B.*) [82]. Вивчаючи процес атомізації міді з графіту різних видів, він виявив, що проникнення проби в графіт призводить до зниження швидкості атомізації.

Спроба теоретичного дослідження впливу попадання проби в товщу стінки графітової печі була зроблена Б.В. Львовим [32]. Було показано, що проникнення проби в стінки печі може призвести до роздвоєння атомно-абсорбційного сигналу та до перегинів на графіках Арреніуса.

Можливі механізми впливу проникнення аналіта вглиб графіту на атомно-абсорбційний сигнал (на прикладі Cd, Ag, Cu) досить ретельно були вивчені Дж. Г. Джексоном (*J.G. Jackson*) та ін. [83]. Головним проявом впливу проникнення проби на абсорбційний профіль є затягнутість заднього краю сигналу і можливою причиною цього явища була названа наявність додаткового джерела атомів, в якому лімітуючим процесом є дифузія в графіті. Рушійними силами, що призводять до проникнення проби в графіт, були названі капілярні явища. До аналогічних висновків прийшли автори робіт [77-80]. Слід зазначити, що робота [83] носить якісний характер і має здебільшого оціночний характер.

Зміна стану поверхні також впливає на процеси, що відбуваються в атомізаторі. Хемосорбція графітом газів (при попередній обробці атомізатора) призводить до зміни форми атомно-абсорбційного сигналу (в основному зміна вигляду атомно-абсорбційного профілю вказує на зміну швидкості процесу, що є лімітуючим). Внаслідок хемосорбції водню активними центрами поверхні графіту відбувається перехід цієї поверхні від гідрофільного до гідрофобного стану, що призводить до зміни форми сигналу. Захват активними центрами кисню відновлює гідрофільність поверхні, а також може впливати на рухливість частинок металу на графітовій поверхні та на відновлення оксидів при атомізації [78-79, 84-87].

Механічне нанесення на поверхню графітового атомізатора грубої шорсткості також призводить до зміни форми атомно-абсорбційного профілю. Так спостерігається зміщення максимуму сигналу для золота при атомізації з шорсткої поверхні [88]. Зміщення максимуму і зменшення інтегральної площі спостерігається для Cu, Ag, Cd [83]. Причиною таких змін вважають збільшення кількості активних центрів, що утворюються при нанесенні шорсткості [84, 88].

Як було зазначено вище, на зміні властивостей поверхні атомізатора базується одна з методик зменшення впливу перешкоджаючих факторів – модифікація поверхні (перманентні модифікатори). Проявами впливу такої зміни властивостей поверхні є відмінність різноманітних кінетичних параметрів (в порівнянні з немодифікованим атомізатором) [73-74] та поява двопікових атомно-абсорбційних сигналів Ag, Bi, Te [89-90] і т.д. Точного пояснення механізму таких проявів не існує. Однією з причин є відсутність адекватної математичної моделі процесів атомізації.

Цікавим ефектом, зв'язаним з поверхневими явищами, є низькотемпературна міграція в графітовій печі деяких елементів [91-92]. Механізм транспорту елементів до кінця з'ясовано не було.

1.3. Порядок кінетики утворення вільних атомів

Як в класичному рівнянні десорбції, так і в рівняннях, що описують швидкість реакції, існує такий параметр як порядок кінетики процесу n (див. рівняння (1.2)-(1.3)). При застосуванні цих виразів для того щоб, описати швидкість утворення вільних атомів в ЕТААС, виникають запитання – які значення може приймати порядок кінетики утворення вільних атомів n і який його фізичний зміст?

Відомі роботи по дослідженню порядку кінетики в умовах вакууму. В роботах [93-94] було показано, що порядок кінетики десорбції в вакуумі може відрізнитись від одиниці і що числове значення n залежить від морфології поверхні частинки, з якої елемент переходить в газову фазу. Наприклад, з одношарових островків міді на графіті десорбція відбувається з порядком кінетики $n=0.5$. Для “капельхоподібної” частинки порядок кінетики десорбції $n=1/3$, для сферичної частинки порядок кінетики $n=2/3$

Аналогічні дослідження проводяться і в умовах характерних для атомно-абсорбційного аналізу.

МакНеллі і Холкомб (*McNally J., Holcombe J.A.*) [27], за допомогою методу Монте-Карло, вивчили вплив порядку кінетики на вигляд атомно-абсорбційного сигналу. Автори прийшли до висновку, що із збільшенням концентрації, при порядку кінетики утворення вільних атомів рівному одиниці, положення максимуму сигналу не змінюється. При порядку кінетики меншому одиниці (дробовий порядок кінетики) відбувається зміщення максимуму сигналу в сторону більш пізнього часу. При цьому вважалось, що інші кінетичні параметри (енергія активації, передекспоненційний фактор і т.д.) не змінюються. Однак, в більш пізній роботі [84] експериментально було виявлено, що зміщення максимуму атомно-абсорбційного сигналу супроводжується зміною величин енергії активації та передекспоненційного фактору.

Автори запропонували наступний метод оцінки порядку кінетики. Вишикувавши на одному графіку атомно-абсорбційні сигнали для різних

концентрацій аналіта, по зміні положення піків оцінювати порядок кінетики. Цей метод використовується багатьма дослідниками для дослідження порядку кінетики утворення атомів.

Існує і інший підхід. Катум (Cathum S. J.) і співавтори [95] запропонували метод для отримання величини порядку кінетики утворення вільних атомів з одного атомно-абсорбційного сигналу. Припускаючи рівність швидкостей утворення і винесення вільних атомів, вони вивели вираз для визначення порядку кінетики в точці максимуму сигналу n_m :

$$n_m = \left[\frac{\alpha E_a}{RT_m^2} \right] \cdot \left[\frac{\int_0^{t_m} A dt}{A_m} \right], \quad (1.10)$$

де α – ступінь атомізації;

A_m і T_m – абсорбція і температура в точці максимуму;

E_a – енергія утворення вільних атомів.

В цілому, методи знаходження величини порядку кінетики містять майже всі моделі, які були запропоновані для опису процесів, що відбуваються при електротермічній атомізації. Аналіз літературних даних вказує на ряд аспектів, які потребують детального розгляду:

1) Значення порядку кінетики для елементів, які досліджувалися, лежать в інтервалі $0 < n \leq 2$. Більшість елементів атомізується з порядком кінетики рівним одиниці. Порядок кінетики утворення вільних атомів $n < 1$, зазвичай, пов'язується з атомізацією Au та Ag. При цьому існує ряд протиріч. По-перше, мідь, яка належить тій же підгрупі, що й золото та срібло, на відміну від цих елементів, атомізується з першим порядком кінетики. Цей ефект пояснюють тим, що Cu, на відміну від Au та Ag, не утворює на графіті мікрочастинок і атомізується із субмоношару. По-друге, при використанні Рохас (Rojas D.) [96] моделі з двома джерелами (див. підрозділ 1.4) було

отримано для срібла порядок кінетики рівний одиниці, хоча всі інші моделі однозначно вказують на дробовий порядок кінетики для срібла.

2) Величина порядку кінетики утворення вільних атомів залежить від умов попередньої підготовки зразка і умов атомізації. Адекватного пояснення цього явища не існує.

1.4. Моделювання процесів в атомно-абсорбційній спектрометрії

1.4.1. Термодинамічне моделювання

Виділяють декілька рівнів термодинамічного підходу для вивчення процесів в атомно-абсорбційній спектрометрії [97]. Найпростіший – це співставлення явищ і ефектів, що спостерігаються, з табличними термодинамічними даними. Це дозволяє висунути припущення про механізм процесів. Найскладніший – термодинамічне моделювання термохімічних процесів в багатокомпонентній гетерогенній рівноважній системі на основі методів розрахунку її повного рівноважного складу шляхом мінімізації ізобарно-ізотермічного потенціалу або максимізації ентропії системи при врахуванні всіх потенційно можливих індивідуальних речовин.

В роботах [98-99] за допомогою термодинамічного моделювання була знайдена температурна залежність ефективності атомізації елементів в графітовій печі. Для цього розраховувався рівноважний склад при розбиванні невривноваженої системи атомізатора на ряд послідовних локально-квазірівноважних підсистем, які відповідають основним стадіям термічного перетворення компонентів проби в конденсованій і газовій фазах.

Термодинамічний розрахунок атомізації оксидів на базі моделі граничного шару над поверхнею випаровування застосовувався в роботах [22, 25, 33-34, 100] для виявлення пріоритету тієї або іншої термохімічної реакції, оцінки концентрації атомів і ступеню атомізації елементів в граничному шарі і аналітичній зоні графітової печі та ін.

Застосовуючи термодинамічний підхід, Мурадов [101] показав, що коефіцієнт поглинання в центрі доплерівської лінії прямо пропорційний парціальному тиску вільних атомів.

Ніколаєвим і Немцем [49] виконані теоретичні оцінки поглинання в парах, що утворюються над розплавом більшості металів. На цій основі виведені розрахункові співвідношення, що зв'язують величину поглинання атомарної пари аналіта із швидкістю випаровування і термодинамічною активністю цього компоненту в розплаві.

Незважаючи на інформативність термодинамічних моделей при їх застосуванні до процесів в ЕТААС, термодинамічний підхід має істотні недоліки [102-103]:

- моделі розглядають рівновагу між сконденсованими і газоподібними компонентами у всьому просторі печі, тоді як в реальних умовах аналізу проба займає лише центральну частину її внутрішнього об'єму;
- в графітовій печі не встановлюються рівноважні концентрації вільного кисню і вуглецю;
- термодинамічні моделі принципово не можуть пояснити вплив умов дослідження на форму аналітичного сигналу. Для цього потрібен підхід, що розглядає нерівноважні процеси в динаміці.

1.4.2. Кінетичні моделі

Існують два погляди щодо процесу утворення вільних атомів. Фрех (*Frech*) із співавторами [104], вивчаючи процес атомізації Ag, Cd, Cu та Pb, прийшли до висновку, що в процес утворення вільних атомів втягнуто декілька процесів і тому виникає велика похибка при визначенні енергії утворення вільних атомів E_a . До аналогічного висновку прийшли автори роботи [105]. Однак, автори [38, 106] стверджують, що проблеми пов'язані не з комплексним механізмом атомізації, а з експериментальними і математичними труднощами отримання лінійного графіка арреніусівського

типу. Розглянемо існуючі кінетичні моделі з точки зору комплексності процесів утворення вільних атомів.

Кінетичні моделі з одним джерелом атомів. Перше пояснення атомарного утворення всередині графітової печі при ЕТААС запропонував Львов [3]. Він показав, що зміна кількості атомів на оптичному шляху N визначається різницею між швидкостями процесів постачання R_{form} і винесення R_{diss} вільних атомів з печі:

$$\frac{dN}{dt} = R_{form} - R_{diss}, \quad (1.11)$$

Стеджін (*Sturgeon R.E.*) [107] та ін. запропонували об'єднаний термодинамічний і кінетичний підхід для вивчення механізму утворення атомів у графітовій печі ЕТААС. Передбачаючи рівноважні умови в початковій частині абсорбційного сигналу, для отримання значення енергії утворення вільних атомів E_a вони використали рівняння:

$$\ln A(t) = -\frac{E_a}{RT} + A_0. \quad (1.12)$$

де $A(t)$ – абсорбція атомарної пари в момент часу t .

Ван де Брок (*W.M.G.T. van den Broek*) і Де Галан (*L. De Galan*) [44] запропонували використовувати для моделювання атомно-абсорбційного сигналу інтегральну згортку:

$$A(t) = \int_0^t S(t')R(t-t')dt' \quad (1.13)$$

де $S(t)$, $R(t)$ – функція джерела і функція виносу, відповідно.

Базуючись на цій роботі, Садагов [108] та ін. показали, що при умові коли час атомізації τ_s не перевищує тривалості існування плато τ_p на функції

виносу $R(t)$, тобто $\tau_s \leq \tau_p$, то кінетичні параметри можуть бути визначені з рівняння:

$$\ln \frac{S(t)}{\int_t^{\infty} S(t) dt} = \ln \nu - \frac{E_a}{RT(t)}, \quad (1.14)$$

де $S(t) = \frac{dA(t)}{dt}$;

ν – частотний фактор;

$T(t)$ – абсолютна температура в момент часу t .

Одним з найбільш популярних методів для вивчення процесу атомізації і визначення значення константи швидкості утворення вільних атомів є метод Сметса (*Smets B.*) [82]

При розробці методу припускалось, що кінетика має перший порядок, а швидкість утворення вільних атомів дорівнює швидкості їхнього зникнення з внутрішнього об'єму печі (для створення таких експериментальних умов Сметс використав відкритий атомізатор). При цьому було отримано наступний вираз для константи швидкості утворення вільних атомів k_1 :

$$k_1 = \frac{A(t)}{\int_t^{\infty} A(t') dt'}. \quad (1.15)$$

Слід відзначити, що цей метод мало придатний для закритих печей внаслідок того, що при звичайних швидкостях розігріву до 1000 К/с неможливо створити умови, коли процес дифузії не впливає на форму атомно-абсорбційного сигналу. Крім того, при використанні методу Сметса приходиться виключати з розрахунків частину сигналу від максимуму до його кінця, тому що виникають різкі переломи на графіку арреніусівського типу. Так як значна частина дослідників причиною переломів вважають

недосконалість моделі Сметса, то були запропоновані ряд моделей, які також використовують початкову частину атомно-абсорбційного сигналу, але, на думку авторів, мають подолати невизначеність значення енергії утворення із-за значного викривлення графіка Арреніуса [106, 109].

Чанг (*Chung C. H.*) [38] припустив, що в кінці атомізації створюються умови, коли швидкість дифузійного винесення набагато більша швидкості утворення. Тому здобувати дані про кінетику утворення атомів краще із спадаючої частини сигналу. Використовуючи вираз (1.11), він отримав наступний вираз для швидкості атомного утворення

$$k_1 = k_2 \frac{A(t)}{(A_{\max} - A(t))}, \quad (1.16)$$

де k_2 – константа швидкості дифузійного винесення атомарної пари;

A_{\max} – атомна абсорбція в точці максимуму сигналу.

Слід відзначити, що в запропонованих в роботах [38, 82, 106, 109] моделях передбачалось, що процес утворення вільних атомів підпорядковується кінетиці першого порядку.

Розглянемо тепер підхід, коли процеси, що відбуваються в печі під час атомізації проби, розглядаються в динаміці. Фулер (*Fuller C. W.*) запропонував першу кінетичну модель, що описує атомно-абсорбційний сигнал за допомогою динамічного накладання процесів утворення вільних атомів і їх дифузійного винесення [30]:

$$A(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot p \cdot M_0 (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)), \quad (1.17)$$

де M_0 – маса атомів металу на поверхні печі в початковий момент часу;

p – підгінний параметр, який залежить від температури.

Однак, вираз (1.17) містить не лише фізико-хімічні параметри, такі як температура і енергія активації, але і чисто розрахунковий підгінний параметр p , який ускладнює розуміння суті процесу атомізації, який відбувається в печі. До недоліків цієї моделі слід віднести також фізичну невизначеність коефіцієнту k_2 .

Рогульський із співавторами [110-111], розв'язавши одновимірне рівняння дифузії з джерелом, отримали аналогічний вираз, але при цьому вдалось позбавитись підгінного параметру та було отримано аналітичний вираз для k_2 . Перспективність застосування рівняння дифузії для опису процесів електротермічної атомізації підтверджується роботою [112]. Такий підхід дозволяє враховувати значимі процеси, що відбуваються при атомізації.

Рохас (*Rojas D*) та ін. [46], вважаючи, що швидкість зміни кількості атомів $\frac{dY}{dt}$ визначається швидкістю утворення $\frac{dX_1}{dt}$ та швидкістю дисипації атомної пари і що цей процес має порядок кінетики m , описали процес атомізації системою рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{dX_1}{dt} = -k_1(t)X_1^m \\ \frac{dY}{dt} = k_1(t)X_1^m - k_2(t)Y \end{cases}, \quad (1.18)$$

де $k_1(t)$, $k_2(t)$ – константа швидкості утворення та дифузійного винесення вільних атомів в момент часу t , відповідно;

X_1 , Y – кількість атомів в джерелі та в аналітичній зоні, відповідно.

Розв'язок системи рівнянь (1.18) дає вираз аналогічний виразу отриманому в роботах [30, 110-111]. Для отримання енергії утворення вільних атомів пропонується вираз:

$$\ln W_m(t) = \ln(v_i \beta^{1-m}) - \frac{E_a}{RT(t)} \quad (1.19)$$

$$\text{де } W_m(t) = \frac{k_2(t)A(t) + \frac{dA(t)}{dt}}{\left[\int_t^\infty k_2(t)A(t)dt - A(t) \right]^m}.$$

Базуючись на роботі [46], Ян Х'юпін (*Yan Xiu-ping*) [47] та ін. запропонували вираз, що дозволяє отримувати відразу енергію активації E_a та порядок кінетики m :

$$\frac{\Delta \ln \left(k_2(t)A(t) + \frac{dA(t)}{dt} \right)}{\Delta \ln \left(\int_t^\infty k_2(t)A(t)dt - A(t) \right)} = \frac{-E_a \cdot \Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{R \Delta \ln \left(\int_t^\infty k_2(t)A(t)dt - A(t) \right)} + m. \quad (1.20)$$

Холкомб (*Holcombe J. A.*) [26-29, 113] із співавторами, використовуючи рівняння десорбції, моделювали атомно-абсорбційний сигнал методом Монте-Карло. Метод Монте-Карло дозволяє досліджувати вплив на атомно-абсорбційний сигнал геометрії графітової печі і діаметру отвору для внесення проби, порядку кінетики реакції утворення вільних атомів. Однак при цьому, щоб отримати хоча б приблизне значення кінетичних параметрів, треба підбирати ці параметри до якомога кращого збігу експериментального і змодельованого сигналів.

Оригінальна модель атомізації була запропонована Аллером (*Aller A.-J.*) [114]. Ця модель базується на припущенні, що швидкість утворення вільних атомів залежить від кількості атомів, що лежать на графітій поверхні і мають енергію більшу енергії активації процесу відриву атомів від поверхні. При цьому вважається, що атоми на поверхні підкорюються максвелівському розподілу за енергіями.

Кінетичні моделі з двома джерелами атомів. З літератури відомі лише три моделі з двома джерелами атомів.

Гуелл (*Guell O.A.*) та Холкомб (*Holcombe J.A.*) [115] методом Монте-Карло промодельовали атомізацію, що відбувається з двох джерел. Аналіт десорбує з поверхні мікрокрапель (одне джерело) з дробовим порядком кінетики. При зіткненні з поверхнею графітової печі атоми можуть реадсорбуватися на ній. Такі реадсорбовані атоми являються другим джерелом з першим порядком кінетики.

Спроба описати процес атомізації із врахуванням переосадження атомів при взаємодії із стінками атомізатора (але вже в аналітичному вигляді) була зроблена також Музілом (*Musil J.*) та Рубескою (*Rubeska I.*) [116]:

$$N = \frac{N_0 k_1}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_e - k_R)} \left[\frac{(r_1 + k_2)(r_2 + k_1)}{\sqrt{D}} \exp(r_1 t) + \frac{(r_1 + k_1)(r_2 + k_2)}{\sqrt{D}} \exp(r_2 t) + (k_2 - k_1) \exp(-k_1 t) \right], \quad (1.21)$$

$$r_{1,2} = \frac{-(k_{1,2} + k_e + k_R) \pm \sqrt{D}}{2}, \quad D = (k_2 + k_e + k_R)^2 - 4k_2 k_e,$$

де N – кількість атомів в аналітичній зоні;

N_0 , – кількість атомів в аналітичній зоні в початковий момент часу;

k_1, k_2, k_e, k_R – константи швидкості атомізації, перевипаровування, переосадження і винесення, відповідно.

Однак складність виразу та невідомість багатьох параметрів призводить до утруднень при практичному використанні моделі.

Рохас (*Rojas D.*) та ін. [96] також запропонували модель з двома джерелами вільних атомів (для отримання кінетичних параметрів використовується функція W_m з рівняння (1.23)):

$$\begin{cases} \frac{dX_1}{dt} = -k_1(t)X_1^{m_1} \\ \frac{dX_2}{dt} = -k_3(t)X_2^{m_2} \\ \frac{dY}{dt} = k_1(t)X_1^{m_1} + k_3(t)X_2^{m_2} - k_2(t)Y \end{cases}, \quad (1.22)$$

де $k_3(t)$ – константа швидкості утворення вільних атомів в другому джерелі;

X_2 – кількість атомів в другому джерелі.

Відзначимо, що всі приведені вище моделі припускають, що всі джерела вільних атомів знаходяться на поверхні атомізатора.

Висновки до розділу 1.

Із аналізу і узагальнення літературних даних слідує:

1. Незважаючи на велику кількість запропонованих моделей процесів електротермічної атомізації, існує ряд ефектів (зміщення максимуму сигналу при підвищенні початкової маси елемента, затягнутість в кінці сигналу для ряду елементів і т.д.), які неможливо пояснити в рамках цих моделей. Це призводить до необхідності побудови адекватної моделі процесів в ЕТААС.

2. Найбільш перспективними підходами при описанні процесів в ЕТААС є розв'язок рівняння дифузії з джерелом та методи, які використовуються в хімічній кінетиці для описання гетерогенних реакцій.

3. В процесі атомізації відбувається одночасне надходження вільних атомів до аналітичної зони та їх дифузійне винесення з цієї зони.

4. Джерела вільних атомів в ЕТААС можуть мати як фізичну, так хімічну природу.

5. В умовах атомно-абсорбційного аналізу відбувається проникнення проби вглиб графіту та її взаємодія з графітовою поверхнею.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Фізичні основи атомно - абсорбційної спектрометрії

2.1.1. Поглинання світла атомами

Атомно-абсорбційна спектрометрія ґрунтується на поглинанні електромагнітного випромінювання вільними атомами в незбудженому стані. При опроміненні атома світлом з частотою ν , яка відповідає умові

$$E^* - E_0 = h\nu, \quad (2.1)$$

де E^* – енергія збудженого рівня;

E_0 – енергія основного стану;

h – стала Планка,

електрон в атомі переходить з основного енергетичного рівня на більш високий. При цьому інтенсивність збуджуючого світла даної частоти зменшується.

Інтенсивність світла, яке пройшло крізь абсорбційний шар залежить від товщини цього шару. Інтенсивність світла також залежить від концентрації атомів в незбудженому стані в абсорбційному шарі. Ці залежності поглинання випромінювання визначаються законом Бугера-Ламберта-Бера (*Bouguer-Lambert-Beer*):

$$I = I_0 e^{-kIC}, \quad (2.2)$$

де I та I_0 – інтенсивність пройденого та падаючого світла, відповідно;

l – товщина абсорбційного шару;

k – коефіцієнт абсорбції, тобто, спроможність шару поглинати світло;

C – концентрація незбуджених атомів.

Прийmemo, що величина, яка характеризує світлопоглинання, дорівнює $A = \lg(I_0 / I)$. З рівняння (2.2) слідує, що залежність між світлопоглинанням і концентрацією лінійна і не залежить від температури. Навіть при досить високих температурах (2500-3500 К) більше 90% атомів залишаються в незбудженому стані і оточуючі молекули і атоми (тобто інші атомізовані компоненти проби) не можуть цього змінити і, відповідно, не можуть впливати на величину поглинання випромінювання. Цей факт та мала кількість ліній поглинання обумовлюють високу селективність методу атомно-абсорбційної спектроскопії.

Величина коефіцієнту поглинання k є основною характеристикою спектральної лінії поглинання. Звичайно найбільш високе значення k відповідає переходу електрона з основного на найбільш близький до нього енергетичний рівень (так звана “резонансна лінія”), при цьому коефіцієнт k пропорційний імовірності даного переходу. Якщо концентрацію C виразити в г-атомах/л, то майже для всіх елементів $k=10^7$ - 10^9 . Порівняння з фотометричним засобом, де максимальне значення молярного коефіцієнта поглинання $\varepsilon=10^5$, показує, що чутливість атомно - абсорбційного методу значно вища [59, 67].

Для вимірювання величини атомного поглинання A необхідно, щоб виконувались дві умови, сформульовані Уолшем (*Walsh A.*) [117]: 1) довжина хвилі, що відповідає максимальному поглинанню атомної пари, повинна дорівнювати довжині хвилі максимальної інтенсивності випромінювання джерела; 2) півширина лінії поглинання атомної пари, повинна бути, по меншій мірі, в два рази більше півширини лінії емісії джерела. Невиконання першої умови призводить до того, що атомна абсорбція взагалі не відбувається. Коли не виконується друга умова – різко падає чутливість. Ці

факти доводять необхідність спеціальних джерел світла з вузькою смугою емісії.

Виходячи з принципів методу, атомно-абсорбційний спектрометр повинен складатися з джерела первинного випромінювання, джерела вільних атомів, пов'язаного з системою введення зразка, оптичної дисперсійної системи, детектора, електронних систем збирання та обробки даних.

2.1.2. Корекція неселективного поглинання

При атомно-абсорбційному аналізі зменшення інтенсивності світла, що пройшло крізь атомізатор обумовлено не лише резонансним поглинанням світла атомами визначуваного елемента, а й неселективним (молекулярним) поглинанням та розсіюванням світла димом і туманом, що з'являються при випаруванні та перекоонденсації проби, а також частками графіту. Це призводить до неточності аналізу, підвищує межу чутливості приладу і т.д. Для усунення цих недоліків використовують різні способи корекції неселективного поглинання: 1) корекція додатковим джерелом суцільного спектру; 2) корекція самооберненням джерела опорного випромінювання; 3) корекція з використанням ефекту Зеемана;

Корекція додатковим джерелом суцільного спектру. В якості додаткового джерела суцільного спектру використовують дейтерієву лампу високого тиску з дуговим розрядом. Через атомізатор по чергово пропускають світло від первинного джерела і випромінювання дейтерієвої лампи. Інтенсивності випромінювання цих джерел вимірюються окремо. При фотометруванні інтенсивності від первинного джерела реєструється оптична густина, що містить як резонансну, так і неселективну складову. Так як атоми практично не поглинають випромінювання від ламп суцільного спектру, то оптична густина зареєстрована від дейтерієвої лампи містить лише неселективну складову. Ця складова може бути легко віднята апаратно. Недоліком цього методу є нерівномірна залежність неселективного поглинання від довжини хвилі, а також складність у використанні при

підвищених концентраціях проби, коли різниця сумарного поглинання і неселективного поглинання від дейтерієвої лампи може стати від'ємною.

Корекція самообертанням джерела опорного випромінювання. Ще одним методом корекції неселективного поглинання є різноамплітудне живлення лампи з порожнистим катодом. При подачі імпульсу струму малої амплітуди доплерівське розширення спектральної лінії буде меншим, ніж при подачі імпульсу великої амплітуди. Сигнал при імпульсі струму малої амплітуди має резонансну і неселективну складову. При імпульсі струму великої амплітуди доплерівське розширення лінії призводить до невиконання другої умови Уолша, яка стосується лише резонансного поглинання. Тому неселективна складова при імпульсі струму великої амплітуди залишається і може бути віднята від сумарного сигналу отриманого при імпульсі струму малої амплітуди.

Корекція з використанням ефекту Зеємана. Більш надійним являється спосіб корекції неселективного поглинання, що базується на ефекті Зеємана. Суть цього ефекту заключається в розщепленні спектральної лінії в магнітному полі на компоненти з різною поляризацією світла.

Якщо магнітне поле паралельне променю світла, то лінія з довжиною хвилі λ_0 розщеплюється на дві компоненти σ_+ та σ_- , які мають кругову поляризацію за годинниковою та проти годинниковою стрілкою (рис. 2.1).

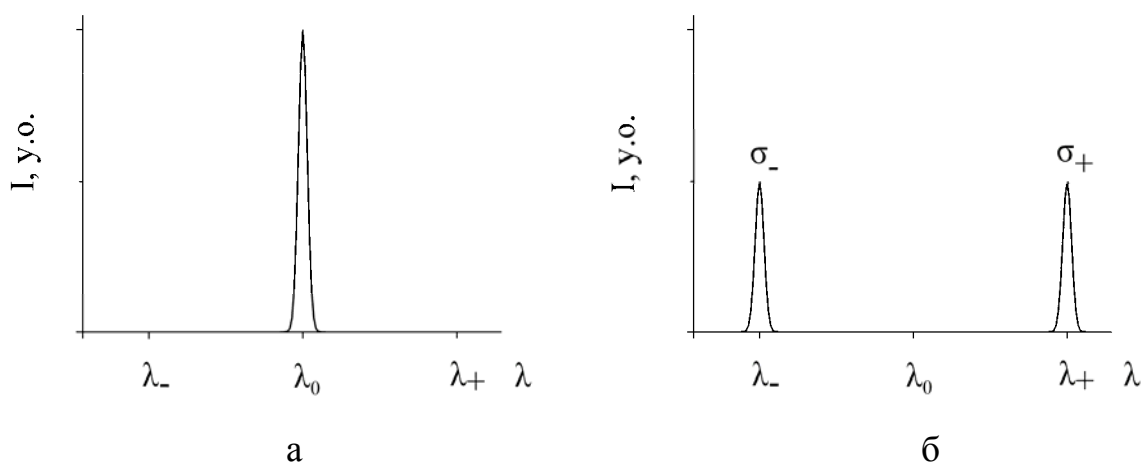


Рис. 2.1. Спектральна лінія без магнітного поля (а) та в присутності повздовжнього магнітного поля (б)

Відстань $\Delta\lambda = \lambda_+ - \lambda_-$ між σ -компонентами визначається величиною напруженості H прикладеного магнітного поля:

$$\Delta\lambda = \frac{e}{2\pi c^2 m_0} \lambda_0^2 H, \quad (2.3)$$

де e – заряд електрона;
 c – швидкість світла;
 m_0 – маса електрона;

При достатній величині напруженості магнітного поля H , σ -компоненти вийдуть з-під контуру опорного випромінювання, тобто з-під контуру опорного випромінювання вийде резонансна складова сигналу. При цьому реєструватиметься лише неселективна складова сигналу. Таким чином, реєстрація аналітичної лінії первинного випромінювання за відсутності магнітного поля дозволяє визначати сумарне (атомне і неселективне) поглинання світла, а з магнітним полем – лише неселективне поглинання, оскільки лінія з довжиною хвилі λ_0 в останньому випадку відсутня.

2.2. Атомно-абсорбційний комплекс КАС-120.1

В цій роботі був використаний атомно-абсорбційний комплекс (КАС - 120.1) виробництва АТ “Selmi” (м. Суми, Україна). Комплекс призначений для визначення концентрації хімічних елементів в рідких пробах різноманітного походження і складу в умовах хіміко-біологічних лабораторій, дослідних установ і промислових підприємств. В склад комплексу КАС-120.1 входять: 1) спектрофотометр С-115-М1; 2) комплекс “Графіт - 2”; 3) прилад подачі проб; 4) персональний комп’ютер.

В якості джерела монохроматичного випромінювання спектрофотометр С-115-М1 оснащено лампами з порожнистим катодом (ЛПК) ЛТ-2. Сила

струму, що подається на лампу з порожнистим катодом, регулюється в межах від 0 до 50 мА.

Спектрофотометр С-115-М1 оснащується полуменевим атомізатором, який дозволяє використовувати полум'я: ацетилен - повітря, ацетилен – закис азоту, пропан (бутан) – повітря. Характеристики кожного полум'я наведені в таблиці 2.1 [67]. В спектрофотометрі С-115-М1 також реалізована електротермічна атомізація (використовується атомізатор типу А-5). На рис. 2.2 відображена блок-схема спектрофотометра С-115-М1 з електротермічним атомізатором А-5. Проба (у вигляді розчину) об'ємом 5-50 мкл заздалегідь подається за допомогою дозатора 4 всередину печі. Графітова піч 5 – аналог печі HGA-500 фірми "Perkin Elmer" (графітова пустотіла трубка: довжина 28 мм, внутрішній діаметр 6 мм) – розігрівається електричним струмом до температури атомізації проби за програмою, що задається в програматорі 3. Електричний струм подається на піч через масивні графітові контакти.

Напруга регулюється в інтервалі 0 - 10 В, при цьому сила струму, що проходить через графітову трубку, змінюється від 0 до 400 А, а температурний діапазон роботи печі 290-3340 К. Швидкість розігріву в режимі "1" до 2000 К/с, похибка встановлення температури ± 20 К. Як видно з рис. 2.4, в комплексі КАС-120.1 реалізовано повздовжнє нагрівання печі.

При температурі атомізації проба утворює атомарну пару, крізь яку проходить промінь монохромного світла і надходить на приймальний пристрій 1, де визначається залежність інтенсивності пройденого світла від часу. Отримані в приймальному пристрою сигнали зберігаються і обробляються за допомогою комп'ютера IBM PC/AT 486. Апаратура, що використовується дозволяє одержувати залежність атомного поглинання від часу з кроком 0.016 с.

Всередину печі подається інертний газ аргон для продувки і вилучення продуктів піролізу проби. Навколо графітової трубки також пропускається

Таблиця 2.1

Реакції в зоні горіння та температура горіння

Горючий газ	Окислювач	Реакції в зоні горіння	Температура, К
$C_3H_8-C_4H_{10}$	O_2 з повітря	$C_3H_8+3/2 O_2 \rightarrow 3CO+4H_2$ $C_4H_{10}+2 O_2 \rightarrow 4CO+5H_2$ $2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2+h\nu$ – хемілюмінесцентна реакція, що зумовлює синьо-фіолетовий колір вторинної реакційної зони полум'я	1973
C_2H_2	O_2 з повітря	$C_2H_2+O_2 \rightarrow 2CO+H_2$ $H_2+1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ $2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2+h\nu$	2573
C_2H_2	N_2O	$C_2H_2+2N_2O \rightarrow 2CO+H_2+N_2$ $H_2+1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ $2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$	3223

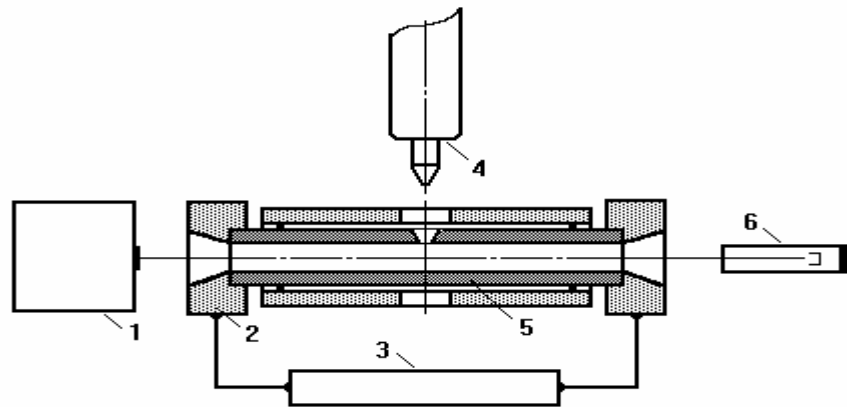


Рис. 2.2. Схема атомно-абсорбційного комплексу: 1 – приймальний пристрій; 2 – графітові електроди; 3 – програматор; 4 – дозатор; 5 – графітова піч; 6 –джерело світла.

інертний газ з постійною швидкістю. Інертний газ зберігає нагріті частини атомізатора від впливу атмосферного кисню і сприяє вилученню з атомізатора атомізованої проби.

Точність аналізів багато в чому визначається точністю відтворення температурного режиму нагрівання. В комплексі КАС-120.1 для цієї мети використовується спеціальний блок управління, що контролює нагрівання печі за заздалегідь заданих програмі, в залежності від методичних вимог. Контроль температури в певний момент часу в атомно-абсорбційних спектрометрах здійснюється за допомогою зворотного зв'язку. В сучасних моделях електротермічних атомізаторів зворотний зв'язок здійснюється за допомогою оптичного пірметра, але в цьому приладі він відсутній. В КАС-120.1 реалізовано зворотний зв'язок по потужності електричного струму. Тобто температура атомізатора визначається потужністю, що розсіюється на ньому. Регулювання потужності здійснюється сімісторним ключем [118].

Спектрофотометр С-115-М1 виконаний по однопроменевій схемі. Оптична схема спектрофотометра зображена на рис. 2.3.

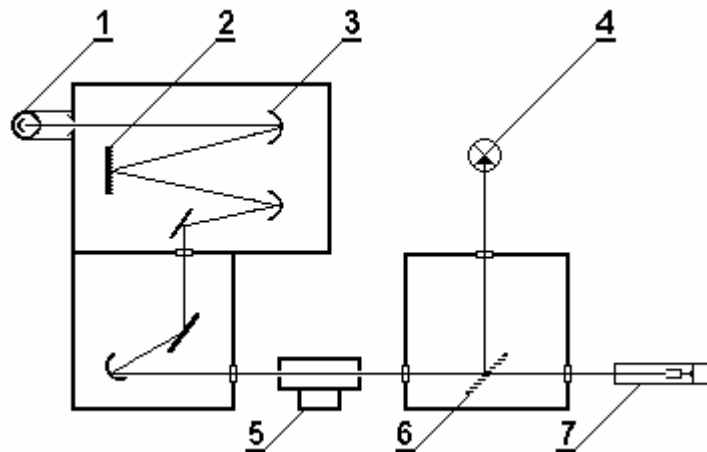


Рис. 2.3. Оптична схема спектрофотометра С-115-М1

Світло від лампи з порожнистим катодом 7 фокусується в центрі атомізатора 5. Потім сполучене зображення джерела і центру атомізатора з невеликим зменшенням проектується на вхідну щілину монохроматора за допомогою плоского та сферичного дзеркал.

Монохроматор спектрофотометра виконаний по схемі Еберта-Фасті з фокусною відстанню 300 мм та дифракційною ґраткою 1800 штрихів/мм.

Світло, що пройшло через вхідну щілину, за допомогою системи дзеркал 3 перетворюється на паралельний пучок, спрямовується на дифракційну ґратку 2 і вже дифраговане світло фокусує на вихідній щілині. Далі світло попадає на детектор 1 (ФЕП).

В КАС-120.1 корекція неселективного поглинання відбувається додатковим джерелом суцільного спектру (D-засіб). При вмиканні дейтерієвого коректора фону в світловий канал автоматично вводиться напівпрозоре дзеркало 6 (рис.2.3). При цьому, просвічуючи аналітичний об'єм джерелом випромінювання із суцільним спектром 4 (дейтерієвою дуговою лампою ДДС-30), одночасно з сумарним поглинанням вимірюється фонове поглинання.

Спектрофотометр С-115-М1 має такі технічні характеристики [119]:

–Спектральний діапазон вимірювання, нм

190-900

– Спектральна роздільна здатність, нм не більш	0.1
– Діапазон виміру оптичної густини, мВ	0-2000
– Діапазон виміру масової концентрації	10-100 $C_{\text{хар}}$
– Характеристична концентрація, мг/л	
для міді	0.05
для алюмінію	0.6
– Межа виявлення, мг/л	
для міді	0.005
для алюмінію	0.15
– Абсолютна похибка вимірювання масової концентрації в робочому діапазоні	5 $C_{\text{хар}}$

В таблиці 2.2 дано порівняння аналітичних можливостей комплексу КАС-120.1 з приладами аналогічного класу інших виробників [120].

Таблиця 2.2

Аналітичні можливості приладів з електротермічною атомізацією

Елемент	Характеристична маса, пг			Межа виявлення, мкг/л		
	Thermo Jarell Ash	Perkin Elmer	КАС- 120.1	Thermo Jarell Ash	Perkin Elmer	КАС- 120.1
Cr	4.00	3.00	2.00	0.0004	0.01	0.80
Cu	4.00	2.00	6.40	0.005	0.02	0.50
Mn	1.00	1.00	2.40	0.0005	0.01	0.08
Ni	20.00	6.00	17.00	0.05	0.1	4.00

2.3. Растрова електронна мікроскопія з електронно-зондовим рентгенівським мікроаналізом (РЕМ-РМА).

Для досліджень поверхні графіту та розподілу проби на поверхні графіту і по глибині використовували растровий електронний мікроскоп РЕММА-102, оснащений багатоканальним рентгенівським спектрометром із

хвильовою дисперсією (ХДС) і дисперсією по енергіях (ЕДС), виробництва ВАТ «Selmi» (Україна). РЕММА-102 являється приладом, що поєднує в собі функції растрового електронного мікроскопа та рентгенівського мікроаналізатора. Роздільна здатність даного приладу в режимі вторинних електронів становить не більше 5нм, діапазон зміни збільшень від 10 до 400000 кратно, діапазон зміни прискорюючих напруг – 0.2-40 кВ, максимальний залишковий тиск в колоні 670 мкПа.

Мікрофотографії були отримані в режимі вторинних електронів при прискорюючій напрузі 20 кВ і струмі пучка 10^{-9} - 10^{-10} А. Електронне збільшення та маркер приводяться безпосередньо на кожній мікрофотографії.

Дослідження елементного складу проводилися з використанням ЕДС і ХДС (роздільна здатність, відповідно, 200 еВ і 0.3 нм). Аналіз проводився при прискорюючій напрузі 20 кВ і струмі зонда 3 нА. Час набору спектра при використанні ЕДС – 200 с. При використанні ХДС час набору становив – 100 с на піці і по 100 с зліва та справа від піку. Зона збудження характеристичного рентгенівського випромінювання, що формує аналітичний сигнал, мала розміри порядку 2 мкм. Вимірювання проводили в декількох точках, результати усереднювали.

Розшифрування характеристичних рентгенівських спектрів, обробка даних, отримання результатів кількісного електронно-зондового аналізу проводилась за допомогою програмного забезпечення, яким оснащена РЕММА-102.

2.4. Метод отримання кінетичних та дифузійних параметрів

Для знаходження кінетичних та дифузійних параметрів з експериментальних сигналів зазвичай застосовується наступний підхід. Використовуючи різноманітні припущення та застосовуючи математичні перетворення до рівнянь, що описують атомно-абсорбційний сигнал (в рамках конкретної моделі), намагаються отримати вираз арреніусівського типу. І вже за допомогою цього виразу різними методами отримують

необхідні кінетичні та дифузійні параметри. Але зазвичай рівняння, що описують атомно-абсорбційний сигнал, є нелінійними і їх дуже складно привести до виразу арреніусівського типу (така ситуація спостерігається і нашої моделі). Тому застосовувався інший підхід. Експериментальні атомно-абсорбційні сигнали апроксимували модельними кривими, які були отримані безпосередньою підстановкою чисельних значень кінетичних та дифузійних параметрів в рівняння, що описує залежність абсорбції від часу. Чисельні значення кінетичних та дифузійних параметрів підбирались таким чином, щоб виконувався критерій вирівнювання В якості критерію вирівнювання використовувався мінімум квадрата відхилення (метод найменших квадратів). Виконання критерію вирівнювання свідчить про визначення шуканих кінетичних та дифузійних параметрів.

Підбір кінетичних та дифузійних параметрів здійснювався за допомогою методу ітерацій Левенберга-Марквардта [121-122].

Ітераційний алгоритм Левенберга-Марквардта по суті є сумішшю методу градієнтного спуску та методу Гаусса-Ньютона. Поодиночі, метод градієнтного спуску та метод Гаусса-Ньютона мають ряд недоліків. Так метод градієнтного спуску має певні проблеми пов'язані з вибором величини кроку та з неоднаковістю кривизни поверхні похибок в різних напрямках. А в методі Гаусса-Ньютона швидкість збіжності залежить від вибору початкових параметрів. В ітераційному алгоритмі Левенберга-Марквардта переваги одного методу компенсують недоліки іншого. Ітераційний алгоритм Левенберга-Марквардта може бути записаний як

$$x_{i+1} = x_i - (H + \lambda \cdot \text{diag}[H])^{-1} \nabla f(x_i),$$

де x_i, x_{i+1} – параметри після i -ої та $i+1$ -ої ітерацій, відповідно;

λ – скаляр, що контролює величину і напрям ітераційного кроку;

H – визначник Гессе;

$diag [H]$ – одинична матриця, діагональ якої замінена діагоналлю визначника Гессе;

$\nabla f(x_i)$ – градієнт функції, що мінімізується.

Алгоритм Левенберга-Марквардта потребує вибору початкового наближення, а також критерію закінчення ітерацій, який може бути сформульований як

$$\sum |g_i| < \varepsilon_{abs}$$

де g_i – остаточний градієнт, обчислений в точці t_i ;

ε_{abs} – необхідна точність визначення параметрів.

Процес ітерацій завершується або по досягненню необхідної точності ε_{abs} , або по досягненню максимуму кількості ітерацій, або у випадку, коли наступні ітерації не дають покращення точності із-за накопичення помилок обчислень. В будь-якому випадку в результаті залишається набір параметрів, який найкращим чином описує експериментальні дані.

Слід зазначити, що однією з причин вибору ітераційного алгоритму Левенберга-Марквардта для знаходження кінетичних та дифузійних параметрів є те, що цей алгоритм реалізовано в багатьох доступних комп'ютерних бібліотеках та програмах.

2.5. Методики підготовки проб та експериментальних досліджень

При апробації моделі в якості об'єктів дослідження були використані такі хімічні елементи як мідь, срібло та цинк.

Мідь та срібло використовуються як тестові елементи при настроюванні приладів та при дослідженні кінетики та механізмів атомізації в електротермічній атомно-абсорбційній спектрометрії. Тому є достатня кількість літературних даних для порівняння отриманих параметрів. Крім

того, срібло та мідь належать до однієї підгрупи періодичної таблиці елементів і мають схожі фізико-хімічні властивості, але при атомізації цих елементів існує ряд відмінностей, які будуть розглянуті нижче.

Цинк належить до металів, які легко атомізуються. Літературні дані показують, що цей елемент атомізується з оксиду (тобто не відбувається відновлення до чистого металу на стадії піролізу) [22] і тому механізм атомізації повинен відрізнятись від механізмів атомізації міді та срібла.

В роботі використовувались калібрувальні водні розчини у вигляді нітратів в 0.1N розчині азотної кислоти. Розчини міді та цинку готувались з стандартних складів водних розчинів солей металів. Розчин срібла готували розчиненням попередньо очищеного нітрату срібла. При отриманні атомно-абсорбційних сигналів для моделювання концентрації були наступними: для міді та срібла – 0.1 мг/л, для цинку – 5 мг/л. При дослідженні впливу концентрації визначуваного елемента в пробі на атомно-абсорбційний сигнал використовувались наступні концентрації: для срібла – 0.01 мг/л, 0.015 мг/л, 0.02 мг/л; для міді – 0.025 мг/л, 0.05 мг/л, 0.075 мг/л; для цинку – 1 мг/л, 2.5 мг/л, 7.5 мг/л. Проби дозувались безпосередньо на поверхню графітової печі. Проби дозувались за допомогою дозатора МД-10. Об'єм проби 10 ± 0.2 мкл.

Вимірювання абсорбції міді проводили на резонансній лінії з довжиною хвилі 324.7 нм при ширині щілини 0.4 нм. Матричні та поверхневі модифікатори не використовувались. Температурний режим для міді був наступним: сушіння проби при 360 К протягом 60 с з продувкою аргоном (швидкість 0.03 м³/год); піроліз проби при 1273 К – 30 с з потоком аргону як і при сушінні; атомізація проби при 2173, 2373, 2573, 2773, 2973 К в режимі “газ-стоп” протягом 5-10 с. При таких температурах атомізації отримували швидкості нагрівання 420, 650, 900, 1250 К/с, відповідно.

Атомно-абсорбційний сигнал срібла вимірювався на лінії з довжиною хвилі 328.1 нм при ширині щілини 0.4 нм. Матричні та поверхневі модифікатори не використовувались. Температурна програма: сушіння проби

при 360 К протягом 30 с; піроліз проби – 1173 К протягом 30 с; атомізація при температурах 1873, 2073, 2474 К протягом 5-10 с. Швидкості нагрівання – 250, 420, 900 К/с.

Сигнал цинку вимірювався на лінії з меншою чутливістю з довжиною хвилі 307.6 нм при ширині щілини 0.4 нм. Матричні та поверхневі модифікатори не використовувались. Температурна програма: сушіння проби при 360 К протягом 30 с; піроліз проби – 773 К протягом 30 с; атомізація при температурах 1873, 2073, 2474 К протягом 5-10 с. Швидкості нагрівання – 250, 420, 900 К/с.

Температура печі контролювалася вольфрам – ренієвою (W-Re) термопарою.

Методика приготування зразків для дослідження методами растрової електронної мікроскопії була наступною. Зразки міді, срібла і цинку в 0.1N розчині азотної кислоти поміщалися на піролітичні платформи за допомогою дозатора МД-20 (об'єм проби 20 мкл).

Подальша термічна обробка проводилася з використанням атомно-абсорбційного комплексу КАС- 120.1. Температурні режими: для міді – сушіння розчину при 360 К протягом 60 с, піроліз при 1273 К і при 773 К – 30 с, для цинку – сушіння розчину при 360 К протягом 60 с, піроліз при 773 К і при 973 К – 30 с, для срібла – сушіння розчину при 360 К протягом 60 с, піроліз при 773 К і при 973 К – 30 с.

Так як графіт є гарним провідником електричного струму, зникає необхідність нанесення покриття для відведення заряду із зразка. Тому відразу ж після термічної обробки зразки поміщалися в камеру растрового мікроскопу для дослідження.

При перевірці можливості використання моделі для контролю вірогідності аналізу досліджувався елементний склад сухого лишайника. Підготовка проби до аналізу в атомно-абсорбційній спектрометрії вносить найбільшу долю похибки в результати вимірів концентрації металів, що аналізуються, і, в основному, визначає вірогідність вимірів. Тому цей етап є

дуже важливим при аналізі. Внаслідок того, що при аналізі лишайників визначаються концентрації елементів на слідовому рівні (концентрація елементів на рівні $10^{-4} - 10^{-6} \%$), висуваються підвищені вимоги до чистоти реактивів, посуду, матеріалів.

Хімічний посуд, що використовувався в роботі ретельно вимивався. Для очистки скляного посуду використовувався миючий засіб, що складається з рівних об'ємів 6N розчину HCl і 6% розчину перекису водню. Для ополіскування хімічного посуду і приготування розчинів використовувалась бідистильована вода.

Всі розчини, що аналізувалися, були приготовлені на основі "нульового" розчину, що є фоном вимірів. Для цього використовується 0.1N розчин азотної кислоти ($pH=1.05$). У правильно приготовленому "нульовому" розчині концентрація металів, які аналізуються, повинна бути нижче межі їхнього визначення.

Приготування проб лишайників зводилося до розкладання зразків концентрованою азотною кислотою (так звана кислотна мінералізація проби) тefлоновому автоклаві (рис. 2.4). Для цього, спочатку, зразки розтиралися в фарфоровій ступці до гомогенного стану. Потім 0.1 г проби поміщали в автоклав і додавали 1.0 мл азотної кислоти. Один з автоклавів містить "холо-

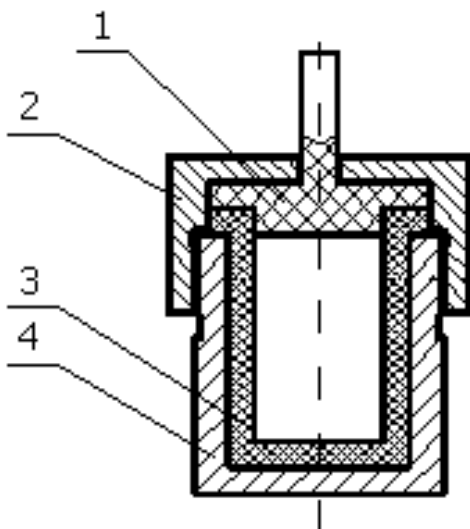


Рис. 2.4. Автоклав для попередньої підготовки проб:

- 1 – кришка тefлонового стакану;
- 2 – кришка металевого корпусу;
- 3 – тefлоновий стакан;
- 4 – металевий корпус.

сту пробу. Автоклави герметично закриваються і протягом 1.5 годин розігріваються на електропечі до температури 120-200 °С. Після охолодження автоклава, мінералізат переносили в мірні пробірки. Автоклави ополіскували “нульовим” розчином і вміст виливали до відповідних пробірок. Потім об’єм рідини доводиться “нульовим розчином до 10 мл.

Для приготування серії калібрувальних розчинів використовували стандартні зразки водних розчинів солей металів – ГСОПМ, що поставляються в запаяних скляних ампулах ємністю по 6 мл. 5 мл розчину ГСОПМ поміщають в мірну колбу на 100 мл і розбавляють "нульовим" розчином до об’єму 100 мл. Отриманий розчин називається “еталонним” і призначений для готування серії калібрувальних розчинів і наступного тривалого збереження. З “еталонного” розчину готувалися калібрувальні розчини необхідної концентрації.

Спектрохімічні умови, при яких відбувався аналіз, та температурний режим аналітичного циклу підбирались індивідуально для кожного елемента з використанням критерію вірогідності аналізу, який розглядається в розділі 4 даної роботи.

Висновки до розділу 2.

В розділі описані інструментальні методи, що використовувались в роботі, процедури пробопідготовки зразків та умови в яких проводились експерименти. Дана характеристика об’єктів дослідження та обґрунтовано їх вибір. Матеріали розділу дозволяють зробити наступні висновки:

1. Порівняння технічних характеристик атомно-абсорбційного комплексу КАС-120.1 з зарубіжними аналогами показує, що по більшості показників КАС-120.1 не поступається зарубіжним приладам даного класу.

2. Результати, отримані за допомогою фізико-математичної моделі процесів атомізації, будуть типовими для більшості промислових приладів з електротермічною атомізацією.

РОЗДІЛ 3

МОДЕЛЮВАННЯ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО СИГНАЛУ

3.1. Атомно-абсорбційний сигнал в умовах зміни морфології поверхні

Кристалічний графіт являє собою алотропну форму вуглецю, що має шарувату структуру і кристалізується в гексагональній сингонії. σ -електрони утворюють сильний ковалентний зв'язок у площинах, тоді як π -електрони формують слабкі вандерваальсівські зв'язки між площинами. Кристалічна ґратка графіту буває гексагональною та ромбоєдричною. Гексагональна складається з паралельних шарів, що утворені правильними шестигранниками з атомів вуглецю. Вуглецеві атоми розміщені навпроти центрів шестигранників, які знаходяться в сусідніх шарах (верхньому та нижньому). Положення шарів повторюється через один, а кожен шар зсунутий відносно іншого в горизонтальному напрямку на 0.1418 нм.

В ромбоєдричній ґратці положення плоских шарів спостерігається не через один шар, як в гексагональній, а через два. В штучному графіті спостерігається лише гексагональна ґратка. Перехід з ромбоєдричного графіту повністю в гексагональний відбувається при температурі 2500-3300 К.

Фізико-хімічні властивості графіту (висока електропровідність, хімічна стійкість і т.д.) дозволяють використовувати його як матеріал для атомізаторів у ЕТААС.

Матеріалом печей та платформ, що використовувались при дослідженні, є піролітичний графіт, отриманий піролізом газоподібних вуглеводнів. Фабрично виготовлений пірографіт складається з великого числа неупорядкованих кристалів, згрупованих у макроскопічні зерна. На рис.3.1а зображена поверхня нової пірографітової платформи. Як видно, нова платформа має досить щільне пірографітове покриття, що нагадує, згідно

виразу Ортнера [123], цвітну капусту. Початкова пористість пірографіту складає 3-10% [75], а в процесі зношування його пористість збільшується і стає чітко вираженою (рис.3.1б). Структура незношеної графітової платформи дозволяє одержувати чіткі електронно-мікроскопічні зображення частинок проби на її поверхні (рис. 3.2а). Поверхня графітової платформи в процесі зношування стає дуже розвинутою і знайти частинки проби на ній дуже складно (рис.3.2б). Завдання ускладнюється тим, що при аналітичних концентраціях маса металу, яка потрапляє в піч, є малою (порядку декількох нанограм), а внаслідок збільшення відкритої пористості більша частина проби проникає вглиб графіту. Підтвердженням наявності металу на “реальній” поверхні графітової печі і в глибині графіту є те, що при збільшенні маси атомів на декілька порядків частинки металу легко можуть бути знайдені [81]. Експериментальним доказом збільшення кількості проби в глибині графіту при збільшенні пористості може служити факт появи та росту атомно-абсорбційного сигналу при дозуванні проби на зовнішню поверхню нової та зношеної печей (рис. 3.3). Для нових печей співвідношення атомно-абсорбційних сигналів при дозуванні проби на зовнішню поверхню та всередину становить менше 3%, а для зношених печей – 50% та більше.

При руйнуванні піролітичного покриття, перш за все, збільшується його пористість. Це суттєво впливає на атомно-абсорбційний сигнал. На рис. 3.4 показана залежність величини інтегрального та пікового сигналів для міді від кількості циклів атомізації. Повне руйнування печі відбулося після 822 циклів атомізації. Перша область до 180 циклів відрізняється найбільш високою абсорбцією (як піковою, так і інтегральною). В області 180-200 циклів має місце екстремальне зниження інтенсивності атомно-абсорбційного сигналу, після чого спостерігається плато – область стабільної інтенсивності до повного руйнування печі. Поява екстремуму (180-200 циклів) може бути пов’язано з досягненням так званого “перколяційного порогу” [124-125]. Тобто, стану, коли в піролітичному покритті утворюються

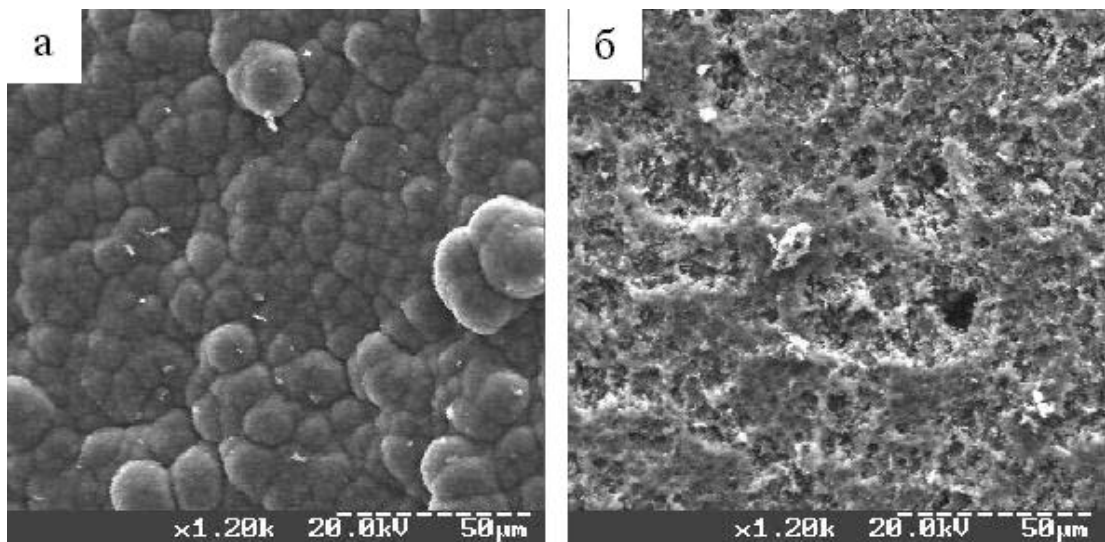


Рис. 3.1. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні графітової платформи на початку її експлуатації (а) і в стадії зносу (б)

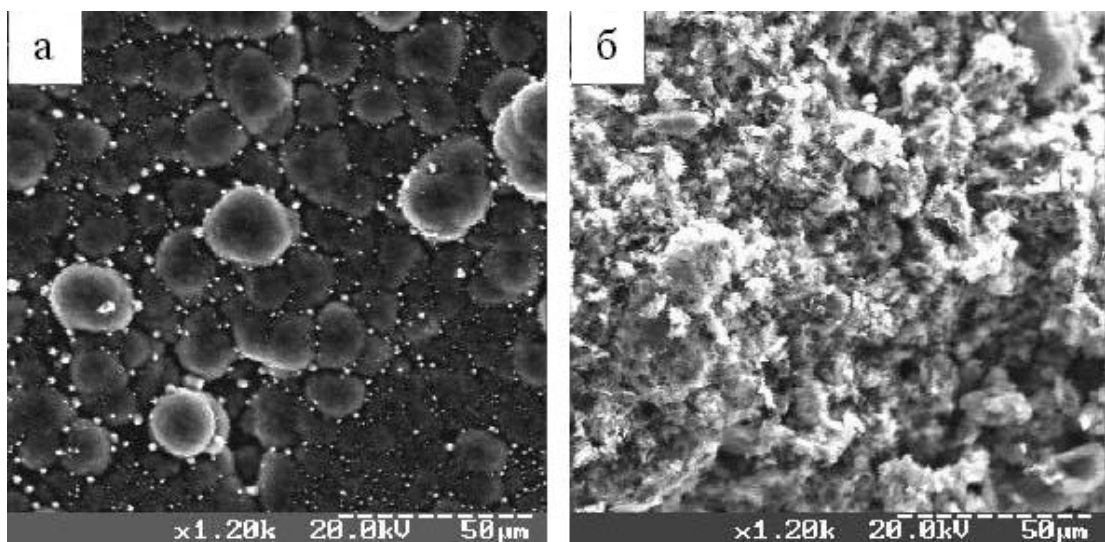


Рис. 3.2. Електронно-мікроскопічні зображення розміщення проби міді на поверхні нової (а) та зношеної (б) печей після сушки та піролізу

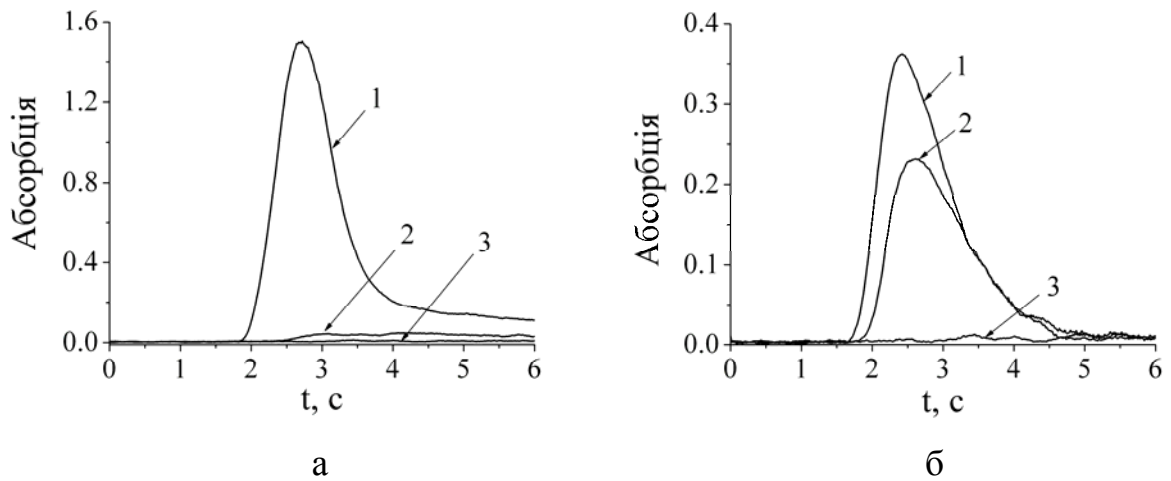


Рис. 3.3. Атомно-абсорбційні сигнали на новій (а) та зношеній печі (б) при дозуванні проби на: 1 – внутрішню поверхню печі; 2 – зовнішню поверхню печі; 3 – внутрішню поверхню печі холостого розчину

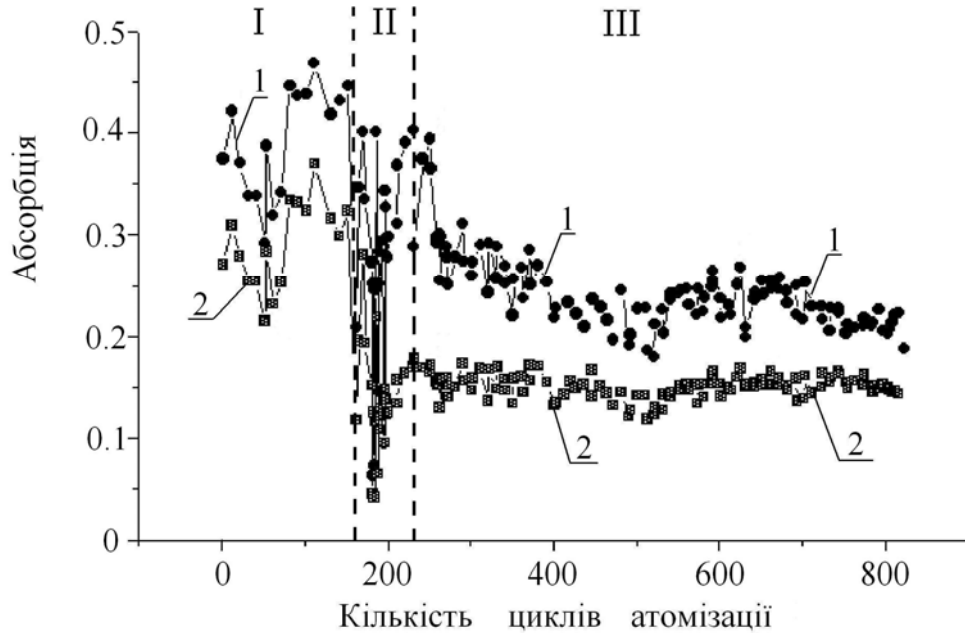


Рис. 3.4. Залежність інтегральної (1) та пікової (2) абсорбції міді від кількості циклів атомізації в графітовій печі.

наскрізні порові кластери, по яким рідка проба проникає значно глибше в стінки графітової печі, досягаючи електрографіту. Під час атомізації, атоми, що виходять з пор в аналітичну зону, наштовхуються на додаткову перешкоду у вигляді залишок піролітичного покриття. Це призводить до різкого зниження інтенсивності атомно-абсорбційного сигналу.

Форма атомно-абсорбційних сигналів на різних етапах руйнування печі може служити підтвердженням комплексності процесів утворення вільних атомів. На рис. 3.5 показані форми атомно-абсорбційних сигналів міді в трьох областях зношування графітової печі. Типовий сигнал для першої області (62-ий цикл) характеризується найбільш інтенсивним гострим піком та затягнутим заднім краєм (“хвостом”). Сигнал в третій області (421-ий цикл) дає більш широкий пік. “Хвіст” практично відсутній. Тобто в зношеній печі, при однакових інших умовах, затягування заднього краю сигналу зникає. Оскільки умови атомно-абсорбційного аналізу не змінювались (одні й ті ж розчин, піч, температурний режим), очевидний зв’язок “хвоста” (і взагалі форми атомно-абсорбційного сигналу) з морфологією графітової поверхні. В критичній зоні (190-ий цикл) сигнал складається з двох піків. Розділені в часі два піка для міді можна отримати здійснюючи цикл атомізації при повільному лінійному підвищенні температури (рис. 3.6). Все це дає підстави вважати, що в формуванні атомно-абсорбційного сигналу приймають участь паралельні в часі процеси утворення вільних атомів: один – на поверхні печі, інший – в об’ємі її пор.

Слід відзначити, що існування декількох процесів, які формують атомно-абсорбційний сигнал при атомізації, характерно не лише для міді, а для інших елементів, в тому числі й для елементів хімічно інертних по відношенню до графіту. На рис. 3.7 показано атомно-абсорбційні сигнали срібла, які отримані на новій та зношеній печач.

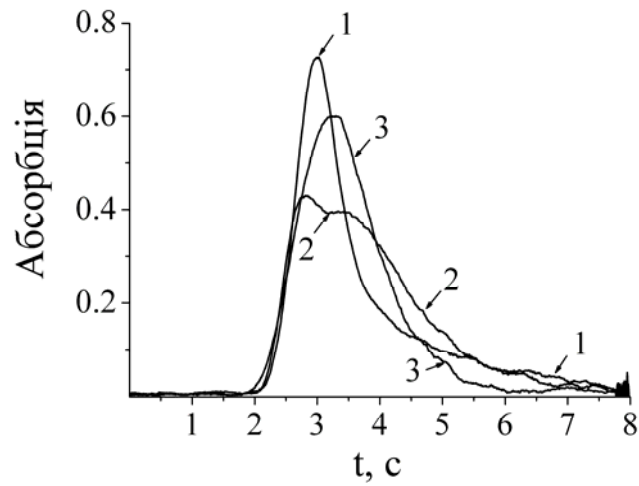


Рис. 3.5. Атомно-абсорбційні сигнали міді на різних етапах зносу графітової печі: 1 – 62; 2 – 190; 3 – 421-ий цикл атомізації

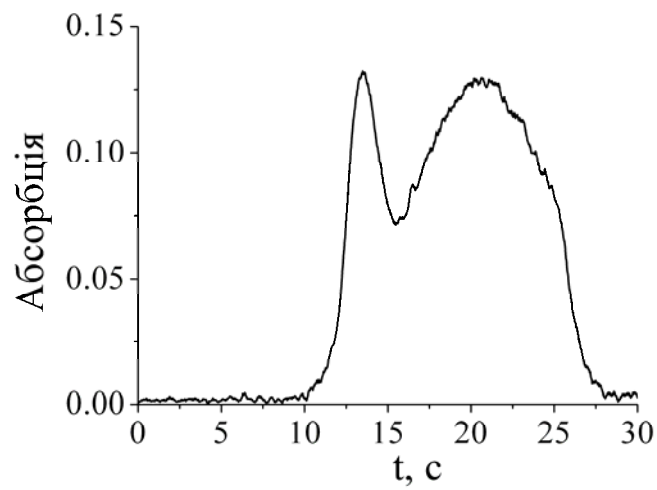


Рис. 3.6. Атомно-абсорбційний сигнал міді при повільному лінійному підвищенні температури (швидкість 50 К/с)

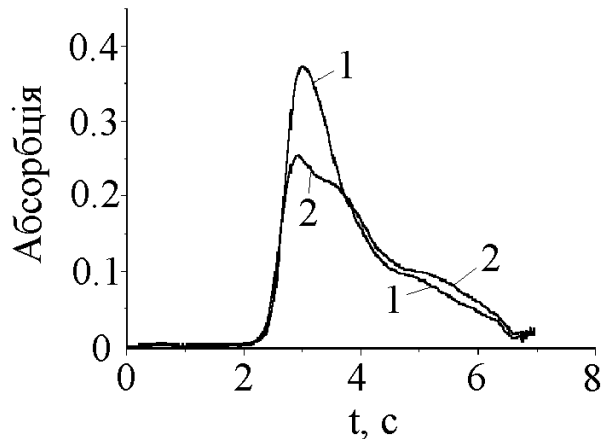


Рис. 3.7. Атомно-абсорбційний сигнал срібла отриманий на новій (1) та зношеній (2) печях

Із рис. 3.7 видно, що атомно-абсорбційний сигнал срібла складається з декількох піків. В новій печі утворюється сигнал з двома піками, а в зношеній – з трьома. Оскільки срібло досить інертне по відношенню до графіту [112, 126-127], поява додаткових піків не пов'язана з хімічними ускладненнями.

Причиною появи піків в кінці процесу атомізації на сигналах з нової і зношеної печей є сильна повздовжня неізотермічність трубчатих графітових атомізаторів в атомно-абсорбційних спектрометрах з повздовжнім нагрівом. Перепад температур від центру до кінців печей типу HGA може перевищувати 1000 К при температурі центральної частини 2073-2773 К [128]. Атоми срібла випаровуються в центральній найбільш гарячій частині печі і за рахунок дифузії розповсюджуються до більш холодних кінців і конденсуються там. При подальшому нагріванні печі температура кінців зростає, що приводить до атомізації конденсованих атомів. Очевидно, що температура кінців не може перевищувати деякої максимальної температури, яка характерна для кожного конкретного приладу. Тому, атомізація (а значить і поява піку в сигналі) відбудеться лише за умови, що температура атомізації елементу буде менше або дорівнюватиме максимальній температурі, до якої можуть нагріватися кінці печі. Це значить, що піки в кінці сигналу можуть з'являтися лише у випадку елементів, що досить легко атомізуються (до таких елементів відноситься і срібло). Існує

ще одна умова для того, щоб піки в кінці сигналу з'явилися. Швидкість дифузійного масопереносу повинна бути більша, ніж швидкість просування температурного фронту вздовж атомізатору. Якщо швидкість просування температурного фронту буде більшою за швидкість дифузії, то конденсація атомів на кінцях печі не відбудеться. Так як швидкість просування температурного фронту вздовж атомізатору залежить від швидкості нагрівання печі, то і наявність піку в кінці сигналу залежить від швидкості нагрівання. Експериментально це підтверджується в роботі [96]. При швидкості нагрівання 300 К/с в кінці сигналів срібла видно чітко виражений пік. При підвищенні швидкості нагрівання до 700 К/с пік в кінці сигналу зникає. Оцінимо швидкість просування температурного фронту вздовж атомізатору та швидкість дифузійного масопереносу срібла при умовах атомізації, які використовувались в роботі [96]. Середню швидкість просування температурного фронту v_T можна оцінити чисельно, а максимально можливу швидкість дифузійного масопереносу v_d оцінимо за формулою

$$v_d = L / (2\tau_d),$$

де $\tau_d = L^2 / (\pi^2 D)$;

$$D = D_0 (T / T_0)^m;$$

L – довжина печі.

Розрахунки показують, що при швидкості нагрівання 700 К/с швидкість просування температурного фронту v_T є порядку 30 см/с, а швидкість дифузійного масопереносу – не більше 15 см/с. Цілком очевидно, що при такій швидкості нагрівання піка в кінці сигналу не буде. При швидкості нагрівання 300 К/с швидкість просування температурного фронту v_T стає

меншою за швидкість дифузійного масопереносу і дорівнює 10 см/с. В такому випадку пік в кінці сигналу срібла з'явиться.

Поява піку на 3-4 с атомізації при використанні зношеної печі, пов'язана з станом поверхні графіту. До аналогічного висновку прийшли автори [88], які визначили, що під час зношування печі при однакових інших умовах форма сигналу і енергія утворення вільних атомів золота змінюється. В області від 100 до 300 циклів атомізації зміна морфології графітової поверхні призводить до появи другого піка в атомно-абсорбційному сигналі.

3.2. Кінетична модель атомно-абсорбційного сигналу. Атомізація при ізотермічних умовах

Для створення моделі розглянемо деякі важливі факти та припущення, які, на нашу думку, потребують додаткових пояснень:

1. Атомарне поглинання $A(t)$ прямо пропорційне масі $M(t)$ вільних атомів, які знаходяться в аналітичному об'ємі печі в газовій фазі.

2. Піролітичний графіт і полікристалічний графіт являють собою систему з достатньо розвинутою пористістю [75]. Тому, після дозування рідкої проби в піч частина проби залишається на поверхні (джерело I), частина її під дією капілярних сил проникає вглиб графіту і знаходиться в мікропорах (джерело II) (рис. 3.8). При нагріванні, атоми елемента, що атомізується, дифундують в графіті. Частина таких атомів повертається до поверхні печі і попадає в аналітичну зону, формуючи цим аналітичний сигнал. Інша частина – мігрує вглиб графіту і може досягати такої глибини, що вихід до аналітичної зони стає неможливим. Такі атоми не беруть участі в утворенні аналітичного сигналу. Тому за загальну початкову масу атомів M_0 , яка поміщена в атомізатор, приймемо масу атомів, які приймають участь в формуванні аналітичного сигналу. Ця маса може бути виражена як

$$M_0 = M_0^s + M_0^p, \quad (3.1)$$

де M_0^s – початкова маса атомів, що знаходяться на поверхні стінки печі;

M_0^p – початкова маса атомів, що знаходяться в порах, в зв'язаному стані.

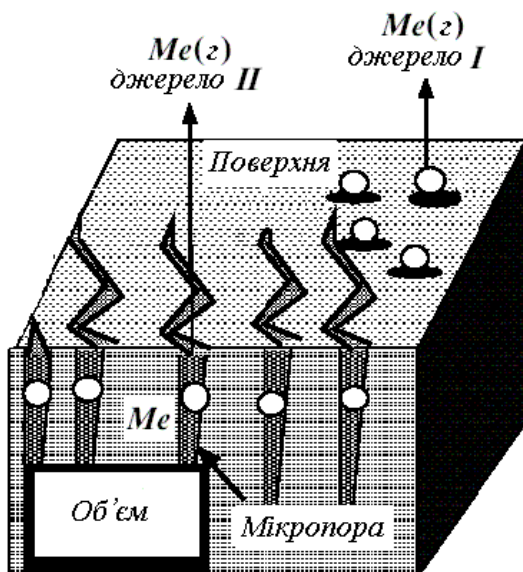


Рис. 3.8. Розміщення атомів проби в графітій печі перед атомізацією

Відповідно, можемо записати, що

$$M_0^s = \omega M_0, \quad M_0^p = (1 - \omega)M_0, \quad (3.2)$$

де ω – ваговий коефіцієнт.

3. Маса атомів, які знаходяться на поверхні графіту (як на поверхні печі, так і на стінках пор) зменшується з часом по одному й тому ж закону (рівняння (1.3)). Рівняння 1.3 може описувати вихід атомів з джерел як фізичної, так і хімічної природи. Однак слід врахувати, що константи швидкості утворення вільних атомів всередині графіту k_1^p и на поверхні

стілки печі k_1^s можуть бути різними. Причина цього явища буде пояснена нижче.

3.2.1. Маса атомів, що знаходяться в газовій фазі

Будемо вважати, що процес утворення вільних атомів проходить при ізотермічних умовах. Як було показано вище, найбільш перспективним для коректного аналітичного опису фізико-хімічних процесів, що відбуваються при атомізації в печі, є використання диференційного рівняння дифузії з джерелом [110-112]. Враховуючи геометрію печі (довжина печі l набагато більше її поперечних розмірів), процес надходження атомів в газову фазу і їх винесення можна описати за допомогою одномірного рівняння дифузії з джерелом:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} + q(x,t), \quad (3.4)$$

де $\rho(x,t)$ – густина атомарної пари;

D – коефіцієнт дифузії вільних атомів в інертному газі;

$q(x,t)$ – функція густини джерела.

В нашому випадку функція густини джерела може бути описана суперпозицією двох функцій:

$$q(x,t) = q^s(x,t) + q^b(x,t), \quad (3.5)$$

де $q^s(x,t)$ – густина джерела на поверхні стінок графітової печі;

$q^b(x,t)$ – густина джерела, що знаходиться всередині стінок графітової печі.

Таким чином, ми отримуємо одновимірне рівняння дифузії з двома джерелами:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} + (q^s(x,t) + q^b(x,t)), \quad (3.6)$$

при початкових и граничних умовах:

$$\rho(x, 0) = 0, \quad \rho(0, t) = \rho(l, t) = 0. \quad (3.7)$$

Цілком очевидно, що більший інтерес являє аналітичний розв'язок рівняння (3.6). Це дає можливість зрозуміти і інтерпретувати механізми процесів, що відбуваються при атомізації. Щоб отримати аналітичний розв'язок рівняння (3.6), зробимо наступне спрощення – припустимо, що джерела вільних атомів не залежать одне від одного. В цьому випадку, розв'язок рівняння (3.6) при початкових та граничних умовах (3.7) може бути отримано за допомогою методу Фур'є. Розкладемо функції джерел $q^s(x,t)$ та $q^b(x,t)$ в ряд Фур'є по синусам на відрізьку $[0, l]$:

$$q^s(x,t) = \sum_{k=1}^{\infty} Q_k^s(t) \cdot \sin \frac{k\pi}{l} x, \quad q^b(x,t) = \sum_{k=1}^{\infty} Q_k^b(t) \cdot \sin \frac{k\pi}{l} x, \quad (3.8)$$

де $Q_k^s(t) = \frac{2}{l} \int_0^l q^s(x,t) \sin \frac{k\pi}{l} x,$

$$Q_k^b(t) = \frac{2}{l} \int_0^l q^b(x,t) \sin \frac{k\pi}{l} x.$$

Представимо проект розв'язку рівняння (3.6) у вигляді:

$$\rho(x,t) = \sum_{k=1}^{\infty} R_k(t) \sin \frac{k\pi}{l} x. \quad (3.9)$$

Підстановка (3.9) в (3.6) дає звичайне неоднорідне диференційне рівняння

$$\frac{dR_k(t)}{dt} = -D \left(\frac{k\pi}{l} \right)^2 R_k(t) + Q_k^s(t) + Q_k^b(t). \quad (3.10)$$

Розв'язок цього рівняння має вигляд:

$$R_k(t) = \exp \left(-D \cdot \left(\frac{k\pi}{l} \right)^2 t \right) \int_0^t (Q_k^s(t') + Q_k^b(t')) \exp \left(D \cdot \left(\frac{k\pi}{l} \right)^2 t' \right) dt'. \quad (3.11)$$

Підстановка виразу (3.11) в (3.9) дає шуканий розв'язок:

$$\begin{aligned} \rho(x, t) = & \sum_{k=1}^{\infty} \exp \left(-D \cdot \left(\frac{k\pi}{l} \right)^2 \cdot t \right) \left\{ \int_0^t Q_k^s(t') \cdot \exp \left(D \cdot \left(\frac{k\pi}{l} \right)^2 \cdot t' \right) dt' \right\} \cdot \sin \frac{k\pi}{l} x + \\ & + \sum_{k=1}^{\infty} \exp \left(-D \cdot \left(\frac{k\pi}{l} \right)^2 \cdot t \right) \left\{ \int_0^t Q_k^b(t') \cdot \exp \left(D \cdot \left(\frac{k\pi}{l} \right)^2 \cdot t' \right) dt' \right\} \cdot \sin \frac{k\pi}{l} x. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Розподіл густини джерел $q^s(x, t)$, $q^b(x, t)$ вздовж печі таке, що в центрі зосереджена максимальна кількість атомів, а до кінців печі їхнє число зменшується до нуля (рис. 3.9) [54].

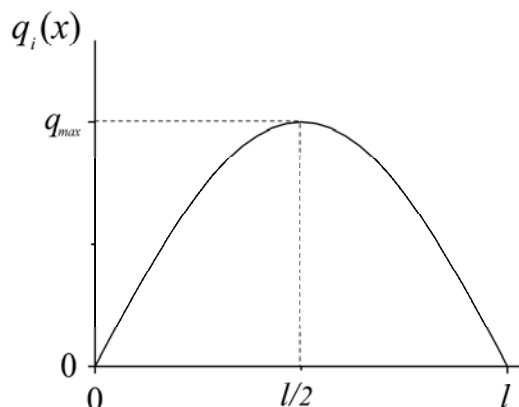


Рис. 3.9. Розподіл густини джерел
вздовж печі

В цьому випадку для опису розподілу використаємо вираз:

$$q^s(x,t) = f^s(t) \sin \frac{\pi x}{l}, \quad q^b(x,t) = f^b(t) \sin \frac{\pi x}{l}, \quad (3.13)$$

де $f^s(t)$, $f^b(t)$ – функції, що описують залежність густини джерел від часу.

Маса атомної пари в об'ємі печі визначається за виразом:

$$M(t) = S \int_0^l \rho(x,t) dx, \quad (3.14)$$

де S – площа поперечного перерізу печі.

Для функцій (3.13), інтеграл в (3.14) легко обчислюється

$$M(t) = \frac{2Sl}{\pi} \left[\exp\left(-D \cdot \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \cdot t\right) \cdot \int_0^t f^s(t') \cdot \exp\left(D \cdot \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \cdot t'\right) dt' + \right. \\ \left. + \exp\left(-D \cdot \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \cdot t\right) \cdot \int_0^t f^b(t') \cdot \exp\left(D \cdot \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \cdot t'\right) dt' \right]. \quad (3.15)$$

Для того щоб отримати вираз для подальших розрахунків, необхідно знайти аналітичний вигляд функцій $f^s(t)$, $f^b(t)$.

3.2.2. Залежність від часу густини джерела на поверхні

Маса атомів, які поступають в газову фазу з поверхні стінки графітової печі $M^{gas}(t)$, визначається за виразом:

$$M^{gas}(t) = M_0^s - M^s(t) \quad (3.16)$$

де $M^s(t)$ – маса атомів, які знаходяться на поверхні стінки графітової печі в момент часу t .

В той же час, маса атомів в газовій фазі $M^{gas}(t)$ може бути виражена через густину джерела $q^s(x,t)$:

$$M^{gas}(t) = S \int_0^l \int_0^t q^s(x,t) dt dx. \quad (3.17)$$

Із рівнянь (3.13), (3.16) і (3.17) отримуємо

$$f^s(t) = -\frac{\pi}{2Sl} \cdot \frac{d[M^s(t)]}{dt}. \quad (3.18)$$

3.2.3. Залежність від часу густини джерела в об'ємі стінки

Розглянемо процеси, що відбуваються всередині стінки графітової печі. Атоми, що знаходяться в об'ємі стінки, перед попаданням до аналітичної зони проходять через нагрітий графіт. Звідси, фізичним змістом функції $f^b(t)$ являється потік маси через внутрішню поверхню графітової печі. Аналітичний вираз функції $f^b(t)$ можна отримати розв'язавши рівняння дифузії з джерелом в циліндричних координатах

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_{gr} \cdot \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} \right) + q_e(r,t), \quad (3.19)$$

при початкових і граничних умовах:

$$\rho(r, 0) = 0, \quad \rho(R_1, t) = \rho(R_2, t) = 0, \quad (3.20)$$

де D_{gr} – ефективний коефіцієнт дифузії атомів аналіта в графіті;

$q_e(r, t)$ – густина джерела, що знаходиться в порах;

R_1 – внутрішній радіус графітової печі;

R_2 – зовнішній радіус графітової печі.

Для цього розкладемо функцію $q_e(r, t)$ в ряд:

$$q_e(r, t) = \sum_{k=1}^{\infty} Q_k(t) \cdot V_0(\lambda_k, r), \quad (3.21)$$

$$\text{де } Q_k(t) = \frac{\pi^2 \lambda_k^2 J_0^2(\lambda_k R_2) \int_{R_1}^{R_2} r q(r, t) V_0(\lambda_k, r) dr}{2 [J_0^2(\lambda_k R_1) - J_0^2(\lambda_k R_2)]},$$

$$V_0(\lambda_k, r) = J_0(\lambda_k r) Y_0(\lambda_k R_1) - J_0(\lambda_k R_1) Y_0(\lambda_k r),$$

$J_0(\lambda r)$, $Y_0(\lambda r)$ – функції Бесселя;

λ_k – корені характеристичного рівняння.

Характеристичне рівняння має вигляд:

$$J_0(\lambda_k R_2) Y_0(\lambda_k R_1) - J_0(\lambda_k R_1) Y_0(\lambda_k R_2) = 0, \quad (3.22)$$

Представимо проект розв'язку рівняння (3.19) у вигляді:

$$\rho(r, t) = \sum_{k=1}^{\infty} R_k(t) \cdot V_0(\lambda_k, r). \quad (3.23)$$

Проста підстановка (3.23) в (3.19) дає:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\partial R_k(t)}{\partial t} \cdot V_0(\lambda_k, r) = -D_{gr} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k^2 \cdot V_0(\lambda_k, r) \cdot R_k(t) + \sum Q_k(t) \cdot V_0(\lambda_k, r), \quad (3.24)$$

звідки слідує звичайне неоднорідне диференційне рівняння:

$$\frac{\partial R_k(t)}{\partial t} = -D_{gr} \cdot \lambda_k^2 \cdot R_k(t) + Q_k(t). \quad (3.25)$$

Підставляючи розв'язок рівняння (3.25) в (3.23), отримаємо загальний розв'язок рівняння (3.19):

$$\rho(r, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \exp(-D_{gr} \lambda_k^2 t) \cdot V_0(\lambda_k, r) \cdot \int_0^t Q_k(t') \cdot \exp(D_{gr} \lambda_k^2 t') dt'. \quad (3.26)$$

Представимо функцію $q_e(r, t)$ як добуток двох функцій:

$$q_e(r, t) = \rho_0(r) \cdot f^p(t), \quad (3.27)$$

де $\rho_0(r)$ – функція, яка описує просторовий розподіл джерела, що знаходиться в порох;

$f^p(t)$ – функція, яка описує залежність від часу густини джерела, що знаходиться в порох.

Тоді

$$Q_k(t) = \frac{\pi^2 \lambda_k^2 J_0^2(\lambda_k R_2) \int_0^{R_2} r \rho_0(r) V_0(\lambda_k, r) dr}{2[J_0^2(\lambda_k R_1) - J_0^2(\lambda_k R_2)]} \cdot f^p(t) = A_k \cdot f^p(t). \quad (3.28)$$

Як було відзначено вище, фізичним змістом функції $f^b(t)$ являється потік маси через поверхню R_1 :

$$f^b(t) = \left(-D_{gr} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right)_{r=R_1} . \quad (3.29)$$

Таким чином, із рівнянь (3.26)-(3.29) ми отримуємо функцію $f^b(t)$ в аналітичному вигляді:

$$f^b(t) = \sum_{k=1}^{\infty} \exp(-D_{gr} \lambda_k^2 t) \cdot \left\{ \int_0^t A_k \cdot f^p(t') \cdot \exp(D_{gr} \lambda_k^2 t') dt' \right\} \cdot \lambda_k^2 D_{gr} \cdot \frac{2}{\pi R_1 \lambda_k^2} , \quad (3.30)$$

де A_1 – коефіцієнт, що залежить від початкового розподілу атомів в стінці.

Так як цей ряд досить швидко сходиться, то ми обмежимося першим його членом.

$$f^b(t) = \exp(-D_{gr} \lambda_1^2 t) \cdot \left\{ \int_0^t A_1 \cdot f^p(t') \cdot \exp(D_{gr} \lambda_1^2 t') dt' \right\} \cdot \lambda_1^2 D_{gr} \cdot \frac{2}{\pi R_1 \lambda_1^2} . \quad (3.31)$$

Із міркувань подібних приведеним в пункті 3.2.2 можна отримати:

$$f^p(t) = -A_2 \frac{d[M^p(t)]}{dt} , \quad (3.32)$$

де $M^P(t)$ – маса атомів, що знаходяться в порах, в зв'язаному стані, в момент часу t ,

A_2 – коефіцієнт, що залежить від початкового розподілу атомів всередині графітової стінки.

Остаточно вираз (3.31) запишемо як

$$f^b(t) = A_3 \cdot \lambda_1^2 D_{gr} \cdot \exp(-D_{gr} \lambda_1^2 t) \cdot \int_0^t \left(-\frac{d[M^P(t')]}{dt'} \right) \cdot \exp(D_{gr} \lambda_1^2 t') dt', \quad (3.33)$$

де $A_3 = \frac{2A_1 A_2}{\pi R_1 \lambda_1^2}$.

3.2.4. Вплив порядку кінетики на утворення вільних атомів

Маси атомів $M^s(t)$ и $M^P(t)$ описуються рівнянням (1.3). Тому, із врахуванням (1.3), (3.18) и (3.33) запишемо рівняння (3.15) як

$$\begin{aligned} M(t) = & \exp\left(-D\left(\frac{\pi}{l}\right)^2 t\right) \cdot k_1^s \cdot \int_0^t [M^s(t'')]^n \exp\left(D\left(\frac{\pi}{l}\right)^2 t''\right) dt'' + \frac{2Sl}{\pi} A_3 \times \\ & \times \exp\left(-D\left(\frac{\pi}{l}\right)^2 t\right) \cdot \int_0^t [\lambda_1^2 D_{gr} \exp\left(D\left(\frac{\pi}{l}\right)^2 t'\right) \exp(-D_{gr} \lambda_1^2 t') \cdot k_1^p \times \\ & \times \int_0^{t'} [M^P(t'')]^n \cdot \exp(D_{gr} \lambda_1^2 t'') dt''] dt'. \end{aligned} \quad (3.34)$$

де k_1^s – константа швидкості утворення вільних атомів на поверхні печі;

k_1^p – константа швидкості утворення вільних атомів в об'ємі стінки графітової печі

Як видно з (3.34), для визначення маси вільних атомів в об'ємі печі необхідно знати порядок кінетики утворення вільних атомів n .

Кінетика першого порядку. Для кінетики першого порядку ($n=1$), враховуючи вирази (3.2), з рівняння (1.3) випливає:

$$M^s(t) = M_0^s \exp(-k_1^s t) = \omega M_0 \exp(-k_1^s t), \quad (3.35)$$

$$M^p(t) = M_0^p \exp(-k_1^p t) = (1 - \omega) M_0 \exp(-k_1^p t). \quad (3.36)$$

Підставляючи вирази (3.35)-(3.36) в (3.34) і обчислюючи інтеграли, а також, враховуючи припущення про пропорційність маси атомів і атомарного поглинання, отримаємо

$$A(t) = C_1 \frac{k_1^s}{k_2 - k_1^s} (\exp(-k_1^s t) - \exp(-k_2 t)) + C_2 \frac{k_1^p k_{gr}}{k_{gr} - k_1^p} \times \\ \times \left[\frac{1}{k_2 - k_1^p} (\exp(-k_1^p t) - \exp(-k_2 t)) - \frac{1}{k_2 - k_{gr}} (\exp(-k_{gr} t) - \exp(-k_2 t)) \right], \quad (3.37)$$

де $k_2 = \frac{\pi^2}{l^2} D$, $k_{gr} = \lambda_1^2 D_{gr}$,

C_1, C_2 – коефіцієнти пропорційності.

Вираз (3.37) являється шуканим рівнянням. Це рівняння описує залежність атомарного поглинання від часу при кінетиці утворення вільних атомів, що дорівнює одиниці, при ізотермічних умовах. Аналіз рівняння (3.37) зроблено нижче.

Кінетика n -го порядку. Для порядку кінетики утворення вільних атомів, що не дорівнює одиниці ($n \neq 1$), рівняння (3.35), (3.36) мають вигляд:

$$M^s(t) = M_0^s \left(1 - \frac{1-n}{[M_0^s]^{1-n}} k_1 t \right)^{\frac{1}{1-n}} = \omega M_0 \left(1 - \frac{1-n}{[\omega M_0]^{1-n}} k_1 t \right)^{\frac{1}{1-n}}, \quad (3.38)$$

$$M^p(t) = M_0^p \left(1 - \frac{1-n}{[M_0^p]^{1-n}} k_1 t \right)^{\frac{1}{1-n}} = (1-\omega) M_0 \left(1 - \frac{1-n}{[(1-\omega)M_0]^{1-n}} k_1 t \right)^{\frac{1}{1-n}}. \quad (3.39)$$

Підставляючи вирази (3.38)-(3.39) в рівняння (3.34) та інтегруючи, можна отримати рівняння, що описує залежність атомарного поглинання від часу при будь-якому порядку кінетики утворення вільних атомів.

3.3. Атомізація в неізотермічних умовах

3.3.1. Температура електротермічної атомізації

Формування аналітичного сигналу в електротермічній атомно-абсорбційній спектрометрії відбувається в умовах підвищення температури. Тому необхідно внести корекцію виразу (3.37), що враховуватиме зміну температури з часом. На рис. 3.10 зображено типовий атомно-абсорбційний сигнал для міді та графік залежності температури графітової печі від часу. Як видно з рисунка, за час формування аналітичного сигналу температура печі зазвичай досить суттєво змінюється.

Неправильний опис залежності температури від часу (при моделюванні) тягне за собою зміну всіх температурно-залежних параметрів, які визначають форму аналітичного сигналу. Тому при створенні моделі процесів електротермічної атомізації і розрахунків фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час атомно-абсорбційного аналізу вимагається точно знати функціональну залежність температури печі від часу.

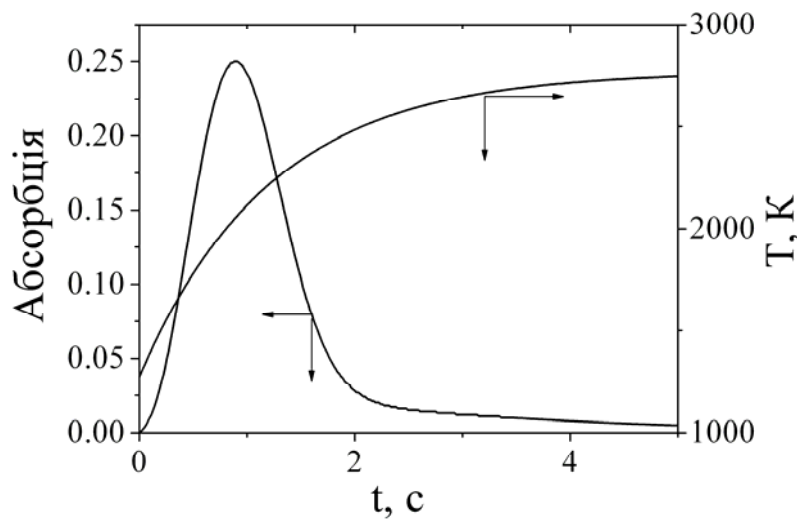


Рис. 3.10. Типовий атомно-абсорбційний сигнал для міді та графік залежності температури графітової печі від часу.

Слід розрізняти температуру самої печі та температуру газової фази в печі. При визначенні різних температурно-залежних параметрів, які визначають форму аналітичного сигналу, необхідне використання як температури печі (при описанні процесів в графіті), так і температури газової фази (наприклад, при описанні процесів винесення атомів із аналітичної зони). Очевидно, що ці температури взаємозв'язані, що потребує детального вивчення.

В атомно-абсорбційній спектроскопії динаміка розігріву печі регулюється спеціальним електронним пристроєм (програматором) і суттєво залежить від типу зворотного зв'язку. Існують прилади із зворотнім зв'язком: а) за потужністю, що розсіюється на графітовому атомізаторі; б) за показами оптичного пірометра; в) за показами термометра опору. На рис. 3.11 показана динаміка розігріву печі для приладів із зворотнім зв'язком за потужністю (1) та за показами оптичного пірометра (2). Очевидно, що для опису експериментальних кривих необхідно знати функціональну залежність температури печі від часу для конкретного типу експериментальної установки. Як було відзначено в розділі 2, атомно-абсорбційний комплекс КАС-120.1 має зворотній зв'язок за потужністю. Експериментальне дослідження динаміки розігріву графітової печі в КАС-120.1 показало, що за-

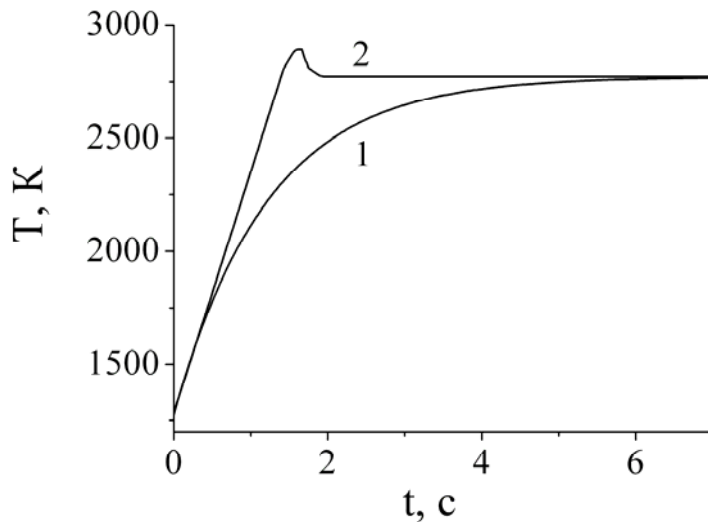


Рис. 3.11. Динаміка розігріву печі для приладів із зворотнім зв'язком за потужністю (1) та за показами оптичного пірометра (2) (крива 2 взята з роботи [43]).

лежність T від часу t краще всього апроксимувати наступним виразом [129]:

$$T_f(t) = T_{end} - (T_{end} - T_{beg}) \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_c}\right), \quad (3.40)$$

- де $T_f(t)$ – температура печі в момент часу t ;
 T_{end} – кінцева установочна температура розігріву;
 T_{beg} – початкова температура розігріву печі;
 τ_c – характерний час розігріву печі.

Враховуючи результати роботи [129], залежність характерного часу розігріву печі τ_c від кінцевої і початкової установочних температур будемо виражати наступним виразом:

$$\tau_c = \frac{a}{(T_{end} - T_{beg})} - b, \quad (3.41)$$

- де a, b – емпіричні коефіцієнти.

Дослідження показують, що динаміка розігріву печей різних партій відрізняється. До зміни динаміки розігріву призводить також зношування печі. Це відображається на величині коефіцієнтів a і b . Тому при отриманні

експериментальних атомно-абсорбційних сигналів необхідно контролювати величину емпіричних коефіцієнтів a і b .

Експериментальні дослідження температури газової фази в атомно-абсорбційних спектрометрах іншої конструкції показують, що температури печі і газової фази в цих приладах співпадають [55-56, 130]. Однак при повздовжньому нагріві печі, що використовується в нашому спектрометрі, не виключена ситуація, коли динаміка розігріву печі буде такою, що температура печі і температура газової фази співпадати не буде. Тому необхідно було дослідити умови збігу температури печі і температури газової фази для приладу, що використовувався в даній роботі. Це можна зробити, використовуючи прийоми розвинуті в роботах [17, 131].

Під поняттям температури газової фази будемо розуміти середнє значення температури всередині печі. У випадку використання печі, довжина l якої значно більше діаметра, можна припустити, що температура газової фази всередині печі однорідна вздовж її осі. Тоді радіальний розподіл температури $T(r, t)$ газу всередині печі (при постійній температурі печі) може бути знайдений як розв'язок одномірного рівняння теплопровідності в циліндричних координатах при початковій $T(r, 0) = T_{beg}$ та граничній $T(R, t) = T_{end}$ умовах:

$$T(r, t) = T_{end} - 2 \cdot (T_{end} - T_{beg}) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\frac{\mu_n}{R} r\right)}{\mu_n J_1(\mu_n)} \exp\left(-\frac{\lambda \mu_n^2 t}{R^2}\right), \quad (3.42)$$

де J_0, J_1 – функції Бесселя;

R – внутрішній радіус печі;

μ_n – n -ий корінь характеристичного рівняння ($\mu_1 = 2.4048$);

λ – коефіцієнт температуропроводності.

Після процедури усереднення цей вираз переходить у вираз подібний до рівняння (3.40), що описує залежність температури печі від часу:

$$T_{gas}(t) = T_{end} - (T_{end} - T_{beg}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{gas}}\right). \quad (3.43)$$

де $\tau_{gas} = \frac{R^2}{\lambda \cdot \mu_1^2}$.

Скориставшись різницеvim рівнянням

$$\frac{dT_{gas}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_{gas}} (T_f(t) - T_{gas}(t)), \quad (3.44)$$

можна отримати вираз для температури газової фази при зміні температури печі по закону (3.40):

$$T_{gas}(t) = T_{end} - \frac{T_{end} - T_{beg}}{\tau_{gas} - \tau_c} \left(\tau_{gas} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{gas}}\right) - \tau_c \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \right). \quad (3.45)$$

Аналіз отриманого виразу показує, що при $\frac{\tau_c}{\tau_{gas}} \gg 1$ крива розігріву газової фази $T_{gas}(t)$ збігається з кривою розігріву печі $T_f(t)$. Однак, така умова є досить жорсткою. Тому для подальшого використання цього факту при моделюванні, необхідно дослідити при якому значенні $\frac{\tau_c}{\tau_{gas}}$ крива розігріву газової фази $T_{gas}(t)$ та крива розігріву печі $T_f(t)$ будуть збігатися з необхідною точністю (при умовах характерних для атомно-абсорбційної спектроскопії). Очевидно, що необхідна точність буде досягнута, коли відхилення кривої розігріву газової фази від кривої розігріву печі в будь-який момент часу не буде перевищувати похибки, з якою може бути відтворена температура. Так як похибка вимірювання температури W-Re термопарою, яка використовувалась для контролю розігріву печі, є незначною ($\pm 1\%$) [132] і

основним джерелом похибки при дослідженні температури печі є програматор, то відхилення кривих $T_{gas}(t)$ та $T_f(t)$ повинно не перевищувати відносної похибки відтворення температури програматором. Значення відносної похибки – порядку 5% для діапазону температур 1273-3343 К та близько 12% для діапазону температур 313-1273 К [118-119]. Отже, якщо в якості критерію використати умову, що відхилення кривих $T_{gas}(t)$ та $T_f(t)$ не повинно перевищувати 2%, то отриманий результат буде гарантовано достовірним. Тобто необхідно, щоб в будь-який момент часу виконувалась нерівність

$$\left| \frac{T_{gas}(t) - T_f(t)}{T_{gas}(t)} \right| \leq 0.02 \quad \text{або} \quad 0.98 \leq \frac{T_f(t)}{T_{gas}(t)} \leq 1.02. \quad (3.46)$$

На рис. 3.12 показано графік залежностей відношення $\frac{T_f(t)}{T_{gas}(t)}$ від часу t при різних значеннях $\frac{\tau_c}{\tau_{gas}}$. Як це видно з рисунку, що для будь-якого $\frac{\tau_c}{\tau_{gas}}$ із

збільшенням часу відношення $\frac{T_f(t)}{T_{gas}(t)}$ прямує до 1. Лише при $t < 1$ с величина

$\frac{T_f(t)}{T_{gas}(t)}$ може не задовольняти нерівність (3.46). Починаючи з деякої величини

$\frac{\tau_c}{\tau_{gas}}$, нерівність (3.46) стає справедливою на всьому часовому інтервалі.

Таким чином, для розв'язку поставленої задачі необхідно знайти таке мінімальне значення $\frac{\tau_c}{\tau_{gas}}$, щоб в будь-який момент часу виконувалась умова

(3.46). Чисельні розрахунки показали, що для даного приладу в діапазоні температур, при яких відбувається аналітичний цикл в атомно-абсорбційній спектрометрії, нерівність (3.46) буде справедливою (в будь-який момент ча-

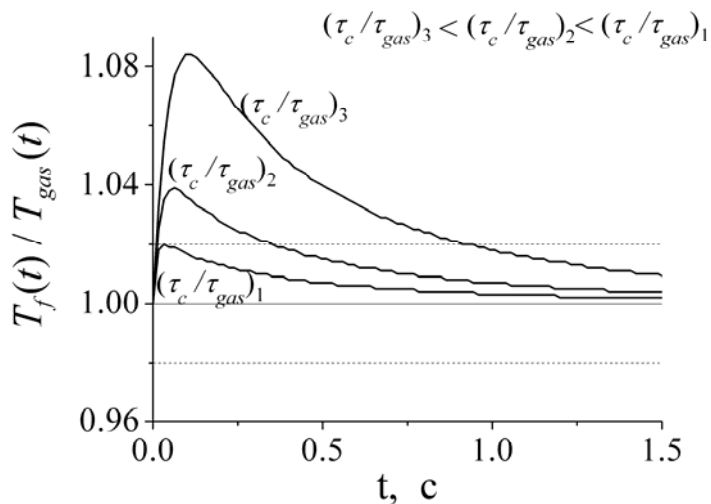


Рис. 3.12. Залежність

$\frac{T_f(t)}{T_{gas}(t)}$ від часу при різних значеннях $\frac{\tau_c}{\tau_{gas}}$ (штриховими лініями показано допустиме відхилення $\frac{T_f(t)}{T_{gas}(t)}$ від одиниці).

су) при

$$\frac{\tau_c}{\tau_{gas}} \geq 16. \quad (3.47)$$

Тобто, якщо виконується умова (3.47), то температура газової фази і температура печі співпадають в будь-який момент часу і для врахування неізотермічності можна використовувати лише один вираз – формулу (3.40), якщо ні, то при описанні процесів в графіті необхідно використовувати вираз (3.40), а при описанні процесів в газовій фазі рівняння (3.45).

Нами досліджувалась величина $\frac{\tau_c}{\tau_{gas}}$ для печей, що використовувались в роботі. Коефіцієнт температуропроводності λ визначався за відомою формулою [133]:

$$\lambda = \frac{a}{\rho \cdot C_p}, \quad (3.48)$$

де a – коефіцієнт теплопровідності аргону;
 ρ і C_p – густина і теплоємність аргону.

Дані по температурній залежності a , ρ і C_p для аргону взяті з [134]. Результати розрахунку $\frac{\tau_c}{\tau_{gas}}$ при різних значеннях температури атомізатора показані на рис. 3.13. Ці результати характерні для печей, що використовувались в даній роботі. Видно, що в діапазоні температур, що розглядається, величина $\frac{\tau_c}{\tau_{gas}}$ набагато більша за значення наведене в нерівності (3.47), а отже, для печей, що використовувались в даній роботі, температури печі і газової фази співпадають.

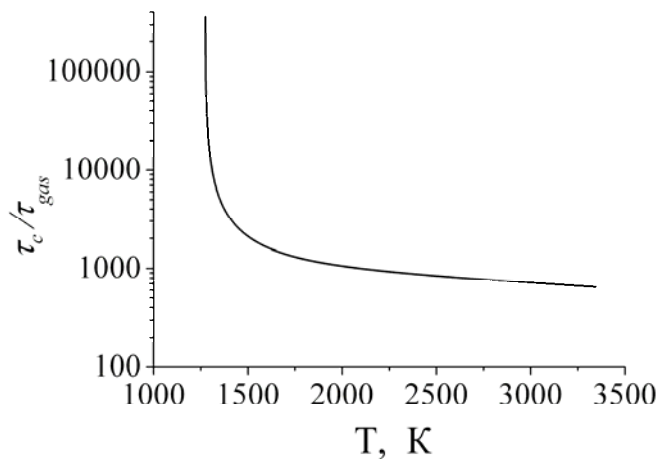


Рис. 3.13. Залежність відношення $\frac{\tau_c}{\tau_{gas}}$ від температури

3.3.2. Вплив неізотермічних умов

Як було показано в роботах [110-111], співвідношення між часом встановлення температурної рівноваги в печі та характерним часом розігріву таке, що можна використати принцип адіабатичного наближення, коли для кожного проміжку часу Δt зміна температури настільки мала, що можна вважати, що газ в печі знаходиться в термодинамічній рівновазі при температурі $T(t)$. Тоді врахування неізотермічності зводиться лише до заміни констант k_1^s , k_1^p , k_2 і k_{gr} в рівнянні (3.37) на функції від часу, оскільки вони залежать від температури

$$k_1^s \rightarrow k_1^s(T(t)), \quad k_1^p \rightarrow k_1^p(T(t)), \quad k_2 \rightarrow k_2(T(t)), \quad k_{gr} \rightarrow k_{gr}(T(t)).$$

Тобто,

$$k_1^s(t) = k_0^s \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right), \quad (3.49)$$

$$k_1^p(t) = k_0^p \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right), \quad (3.50)$$

$$k_{gr}(t) = \lambda_1^2 D_0^{gr} \exp\left(-\frac{E_{diff}}{RT(t)}\right), \quad (3.51)$$

де k_0^s, k_0^p – передекспоненційні множники;

E_a – енергія утворення вільних атомів на поверхні печі і в порах;

D_0^{gr} – передекспоненційний множник для дифузії в графіті;

E_{diff} – енергія активації дифузії в графіті;

R – універсальна газова стала.

Вирази (3.49) і (3.50) – відомі рівняння Арреніуса, вираз (3.51) описує дифузію атомів в графіті. Слід відзначити, що енергії утворення вільних атомів на поверхні і всередині стінки графітової печі однакові. Строго кажучи, якщо процесом утворення вільних атомів буде десорбція, то ці енергії можуть відрізнятись. Це може бути в тому випадку, коли радіус пор в графіті порівняний з радіусом атомів і поля адсорбційних сил стінок пор впливають на десорбцію. Але в умовах атомно-абсорбційного аналізу такі умови малоймовірні.

В розділі 1 було показано, що за відсутності потоку аргону всередині печі, основним процесом винесення атомів із аналітичного об'єму печі є концентраційна дифузія. Іншими чинниками можна знехтувати. Тому винесення атомної пари з печі будемо описувати відомим виразом:

$$k_2(t) = \frac{\pi^2 D_0}{l^2} \left(\frac{T(t)}{273} \right)^m, \quad (3.52)$$

де D_0 – коефіцієнт дифузії атомної пари в інертному газі при температурі 273 K;

m – величина порядку 1.6 – 1.9 .

3.4. Перевірка та аналіз отриманого розв'язку

3.4.1. Моделювання методами хімічної кінетики

По аналогії з гетерогенними реакціями, в нашому випадку процес атомізації може бути описаний у вигляді наступної схеми (рис. 3.14):

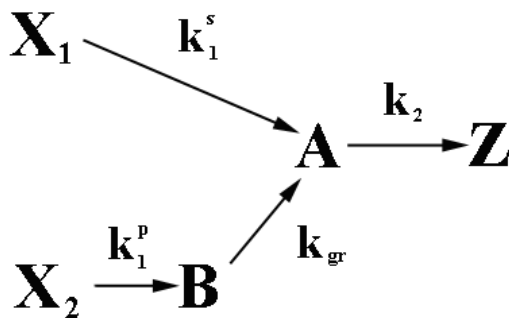


Рис.3.14. Схема процесу атомізації з двома нееквівалентними джерелами

Ця схема може бути представлена системою диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{dX_1(t)}{dt} = -k_1^s X_1(t) \\ \frac{dX_2(t)}{dt} = -k_1^p X_2(t) \\ \frac{dB(t)}{dt} = k_1^p X_2(t) - k_{gr} B(t) \\ \frac{dA(t)}{dt} = k_1^s X_1(t) + k_{gr} B(t) - k_2 A(t) \end{cases} \quad (3.53)$$

З системи рівнянь (3.53) отримуємо

$$\frac{dA(t)}{dt} = X_{0_1} k_1^s \exp(-k_1^s t) + X_{0_2} \frac{k_{gr} k_1^p}{k_{gr} - k_1^p} [\exp(-k_1^p t) - \exp(-k_{gr} t)] - k_2 A(t). \quad (3.54)$$

Розділивши змінні та помноживши обидві частини виразу (3.54) на $\exp(k_2 t)$, отримуємо:

$$\begin{aligned} \exp(k_2 t) \cdot dA(t) + A(t) k_2 \exp(k_2 t) dt &= X_{0_1} k_1^s \exp((k_2 - k_1^s) t) dt + \\ &+ X_{0_2} \frac{k_{gr} k_1^p}{k_{gr} - k_1^p} [\exp((k_2 - k_1^p) t) - \exp((k_2 - k_{gr}) t)] dt, \end{aligned}$$

або

$$\begin{aligned} d(A(t) \exp(k_2 t)) &= X_{0_1} k_1^s \exp((k_2 - k_1^s) t) dt + \\ &+ X_{0_2} \frac{k_{gr} k_1^p}{k_{gr} - k_1^p} [\exp((k_2 - k_1^p) t) - \exp((k_2 - k_{gr}) t)] dt. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Після інтегрування отримуємо кінцевий вираз

$$\begin{aligned} A(t) &= X_{0_1} \frac{k_1^s}{k_2 - k_1^s} (\exp(-k_1^s t) - \exp(-k_2 t)) + X_{0_2} \frac{k_1^p k_{gr}}{k_{gr} - k_1^p} \times \\ &\times \left[\frac{1}{k_2 - k_1^p} (\exp(-k_1^p t) - \exp(-k_2 t)) - \frac{1}{k_2 - k_{gr}} (\exp(-k_{gr} t) - \exp(-k_2 t)) \right], \end{aligned} \quad (3.56)$$

який з точністю до позначень співпадає з виразом (3.37). Це підтверджує правильність отриманого рівняння, яке описує залежність атомарного поглинання від часу.

3.4.2. Аналіз отриманого розв'язку

Результуючий вираз (3.37) задовольняє граничним переходам. З рівняння (3.37) можуть бути отримані розв'язки, які відповідають виразам інших математичних моделей процесів атомізації. Тобто кінетична модель процесів атомізації з двома незалежними джерелами включає в себе, як часткові випадки, деякі кінетичні моделі процесів атомізації, які були розроблені іншими авторами.

При $C_2 = 0$ з рівняння (3.37) отримаємо вираз, який повністю співпадає з виразом отриманому в роботах [46, 110-111]

$$A(t) = C_1 \frac{k_1^s}{k_2 - k_1^s} (\exp(-k_1^s t) - \exp(-k_2 t)). \quad (3.57)$$

Цей вираз описує процес атомізації у випадку коли вся проба знаходиться на поверхні печі.

Якщо у всьому діапазоні температур, при якому відбувається процес атомізації, виконуються наступні умови: $k_1^p \gg k_{gr}$, $k_1^p \gg k_2$, $k_1^p \gg 1$, то отримаємо

$$A(t) = C_1 \frac{k_1^s}{k_2 - k_1^s} (\exp(-k_1^s t) - \exp(-k_2 t)) + C_2 \frac{k_{gr}}{k_2 - k_{gr}} (\exp(-k_{gr} t) - \exp(-k_2 t)). \quad (3.58)$$

Вираз (3.58) може бути отриманий з системи рівнянь (1.26). Тобто, рівняння (3.58) являє собою дводжерельну модель Рокас (*Rojas D*) та ін. [96].

Цілком очевидно, що при дослідженні механізмів атомізації використання дводжерельної моделі Рохас буде коректним лише у випадку виконання вищезгаданих умов.

3.4.3. Параметри та їх фізичний зміст

В цьому пункті пропонуються міркування про фізичний зміст кінетичних та дифузійних параметрів та вплив цих параметрів на вид атомно-абсорбційного сигналу. Щоб проаналізувати вплив кожного кінетичного параметру на форму і величину атомно-абсорбційного сигналу, було проведено моделювання сигналів для графітової печі при одному змінному параметрі, вплив якого досліджується, і незмінних інших параметрах процесу атомізації. Параметри моделювання були наступними: $k_0^s = 3 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, $k_0^p = 2 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, $E_a = 225 \text{ кДж/моль}$, $D_0^{gr} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 / \text{с}$, $E_{diff} = 80 \text{ кДж/моль}$, $D_0 = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 / \text{с}$, $C_1 = 1.5$, $C_2 = 1$, $T_{beg} = 1173 \text{ К}$, $T_{end} = 2273 \text{ К}$, $\tau_c = 1.73 \text{ с}$.

а) Кінетичні параметри.

Енергія активації. Фізичний зміст енергії утворення вільних атомів E_a (як і в інших моделях) заключається в тому, що це мінімальна додаткова енергія в порівнянні з середньою енергією теплового руху, яку необхідно надати атомам для того, щоб почався перехід цих атомів у вільний стан. Тобто в процесі переходу атомів у вільний стан долається енергетичний бар'єр. Величина цього бар'єру визначає швидкість процесу утворення вільних атомів. Збільшення величини енергії утворення вільних атомів призводить до уповільнення процесу утворення вільних атомів. Це виражається у більш пологому передньому краї атомно-абсорбційного сигналу та у збільшенні часу досягнення максимуму сигналу, але не впливає на тривалість сигналу (рис. 3.15).

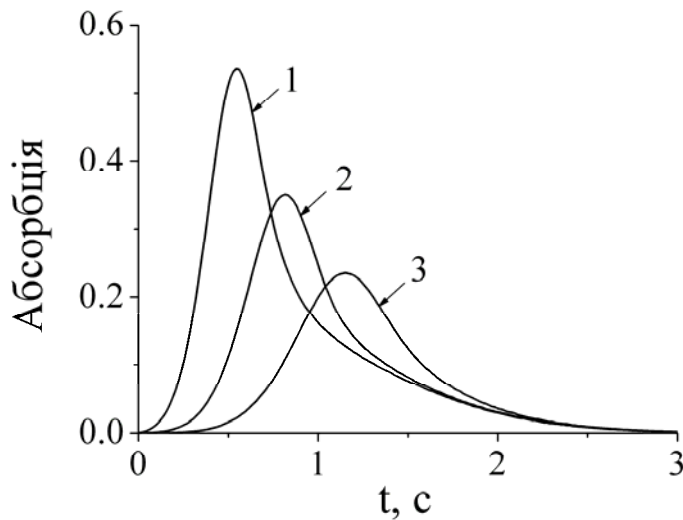


Рис. 3.15. Атомно-абсорбційний сигнал при енергії утворення вільних атомів: 1 – 225, 2 – 250, 3 – 275 кДж/моль.

Передекспоненційні фактори. Використання будь-якої моделі дозволяє визначати крім енергії утворення вільних атомів і передекспоненційні (частотні) фактори. Величина передекспоненційних факторів також визначає швидкість процесу. Так, наприклад, велике значення передекспоненційного фактору призводить до існування досить швидких хімічних реакцій з великою енергією активації [135]. Зменшення передекспоненційних факторів призводить до змін форми атомно-абсорбційних сигналів аналогічних змін, що відбуваються при збільшенні енергії утворення вільних атомів (рис. 3.16).

Згідно теорії абсолютних швидкостей реакцій, висновки якої мають більш загальне значення і можуть бути застосовані, зокрема, до процесів, що відбуваються при електротермічній атомізації, швидкість утворення вільних атомів може бути записана як

$$k_1^i = Z_i \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3.59)$$

де ΔS – ентропія активації,

Z_i – коефіцієнт пропорційності,

i – індекс, що вказує на місце утворення атомів

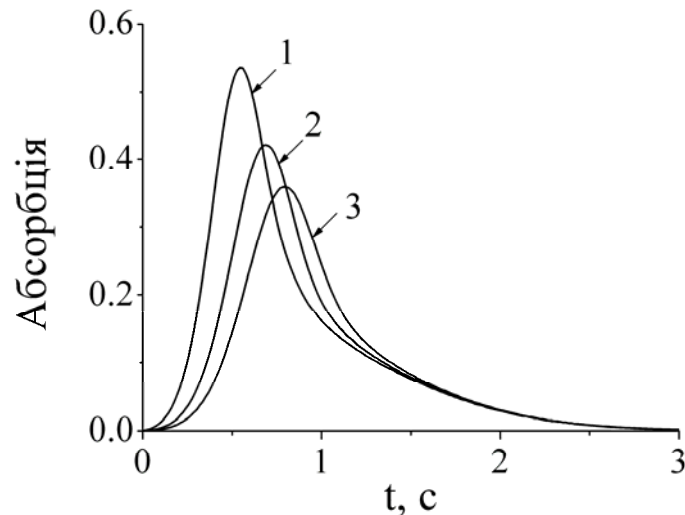


Рис. 3.16. Атомно-абсорбційний сигнал при різних значеннях передекспоненційних факторів: 1 – при $k_0^s = 3 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, $k_0^p = 2 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$; 2 – передекспоненційні фактори зменшено в 3 рази; 3 – передекспоненційні фактори зменшено в 6 разів

Порівнюючи вираз (3.59) з (3.49) і (3.50), бачимо, що передекспоненційні фактори можуть бути виражені як

$$k_0^s = Z_s \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right), \quad k_0^p = Z_p \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right). \quad (3.60)$$

В теорії абсолютних швидкостей реакцій ентропійний множник $\exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$ характеризує просторову орієнтацію атома (молекули). В нашому випадку цей множник обумовлює можливість внутрішнього перерозподілу енергії атомів між ступенями свободи. Якщо припустити, що ступінь свободи, що відповідає за перехід атомів у вільний стан, являється поступальною, то перехід відбудеться, коли поступальна енергія буде більше чи дорівнюватиме величині E_a . Можливий випадок, коли отримана атомом енергія розподіляється також по іншим ступеням свободи (обертальній, коливальній і т.д.) і поступальна енергія стає недостатньою для переходу

атому через бар'єр. Можливий і інший випадок, коли атому надається енергія менше, чим E_a , але за рахунок перерозподілу по ступенях свободи поступальна енергія досягає величини, необхідної для переходу через бар'єр. Таким чином, множник $\exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$ виражає ймовірність утворення активованого стану атомів з енергією E_a вздовж переходу. Цей параметр однаковий і для атомізації з поверхні стінки графітової печі, і для атомізації з поверхні пор всередині стінки.

Виходячи з розмірності Z_s та Z_p (яка дорівнює с^{-1}), можна припустити, що ці множники обернено пропорційні середньому часу перебування атомів у зв'язаному стані (тобто середньому часу перебування атомів у джерелі). Відповідно, множники Z_s та Z_p будуть залежати від виду цього стану. В нашому випадку, вони будуть залежати від того в якому стані знаходиться проба перед атомізацією (чистий метал, оксид и т.д.), а звідси, і від механізму переходу у вільний стан. Важливим фактором являється здатність атома до повернення в зв'язаний стан. Таким чином, величина Z_s та Z_p , а, відповідно, і величина передекспоненційних множників залежить від механізму атомізації.

Розглянемо можливі механізми переходу атомів у вільний стан.

Припустимо, що перед атомізацією проба на поверхні графіту (як на поверхні печі, так і на стінках пор) знаходиться у вигляді чистого металу, в адсорбованому стані. Середній час перебування атомів в зв'язаному стані може бути виражено як

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/RT), \quad (3.61)$$

де Q – енергія активації адсорбції;

τ_0 – період коливання атомів в напрямку, нормальному до поверхні.

Припустимо, що всі атоми в джерелах (ці джерела незалежні одне від одного та від інших джерел) мають енергію вздовж переходу, що дорівнює або більше Q . Такі атоми відірвуться від поверхні після першого ж поштовху коливними атомами адсорбенту. Також припустимо, що атоми, які покинули джерело, вже не можуть повернутися назад джерело. В цьому випадку легко показати, що коефіцієнти k_0^s і k_0^p будуть дорівнювати оберненому періоду коливань атомів в напрямку нормальному до поверхні. Тобто вони будуть мати значення порядку $10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$. В реальному випадку атом, що десорбувався з поверхні, при блуканні зіштовхується з стінками печі (пори) і може реадсорбуватися, тобто повернутися назад в джерело. При цьому середній час перебування атомів в зв'язаному стані (більш правильно його називати позірним середнім часом перебування) буде пропорційний середній кількості зіткнень атома з стінками печі (пори), а також ймовірності реадсорбції, яка залежить від здатності атомів взаємодіяти з графітом. Тому для металів, які активно взаємодіють з графітом, k_0^s і k_0^p будуть мати значення значно менші, ніж в ідеальному випадку. Крім того, для таких металів k_0^s і k_0^p будуть мати різні числові значення, із-за різної кількості зіткнень атомів із стінками пор і із стінками печі.

Зміна співвідношення між k_0^s і k_0^p призводить до зміни крутості заднього краю атомно-абсорбційного профілю. Передній край та тривалість сигналу при цьому не змінюється (рис. 3.17).

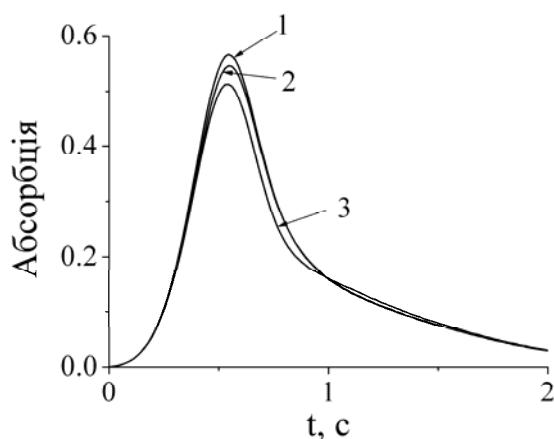


Рис. 3.17. Атомно-абсорбційний сигнал при різних співвідношеннях між передекспоненційними факторами: 1 – при $k_0^s < k_0^p$; 2 – при $k_0^s = k_0^p$; 3 – при $k_0^s > k_0^p$

Якщо елемент перед атомізацією знаходився у вигляді хімічної сполуки і визначальним процесом при атомізації являється хімічна реакція, то k_0^s і k_0^p будуть мати величини відповідні величинам констант характерним для цієї реакції.

Експериментальне підтвердження цих положень буде приведене в розділі 4.

б) Дифузійні параметри

Дифузія в графіті має комплексний характер. В полікристалічних матеріалах можуть бути різноманітні види дифузії: об'ємна дифузія D^v , дифузія по межах зерен D^{gb} , (внутрішня) поверхнева дифузія по порах та тріщинах D^s . Відповідні коефіцієнти дифузії співвідносяться між собою як

$$D^v < D^{gb} < D^s. \quad (3.62)$$

Сумарна дифузія може бути виражена як [123]

$$\frac{1}{D_{gr}} = w_1 \cdot \frac{1}{D^v} + w_2 \cdot \frac{1}{D^{gb}} + w_3 \cdot \frac{1}{D^s}, \quad (3.63)$$

де w_1, w_2, w_3 – вагові коефіцієнти.

Для кристалічних матеріалів в сумарну дифузію найбільший вклад вносять дифузія по межі зерна та поверхнева дифузія [123].

Сумарна дифузія виражається стандартною формулою для дифузії в твердому тілі

$$D_{gr} = D_0^{gr} \exp\left(-\frac{E_{diff}}{RT}\right). \quad (3.64)$$

При умовах атомізації дифузія носить змішаний характер і тому енергія активації для процесу дифузії являється усередненою енергетичною характеристикою, яка описує перенесення речовини в деякому ефективному середовищі. Величина дифузійних параметрів впливає на форму заднього краю атомно-абсорбційного сигналу та змінює тривалість сигналу. Збільшення енергії активації дифузії (рис. 3.18 а) та зменшення передекспоненційного фактору D_0^{gr} (рис. 3.18 б) призводить до затягування заднього краю атомно-абсорбційного сигналу.

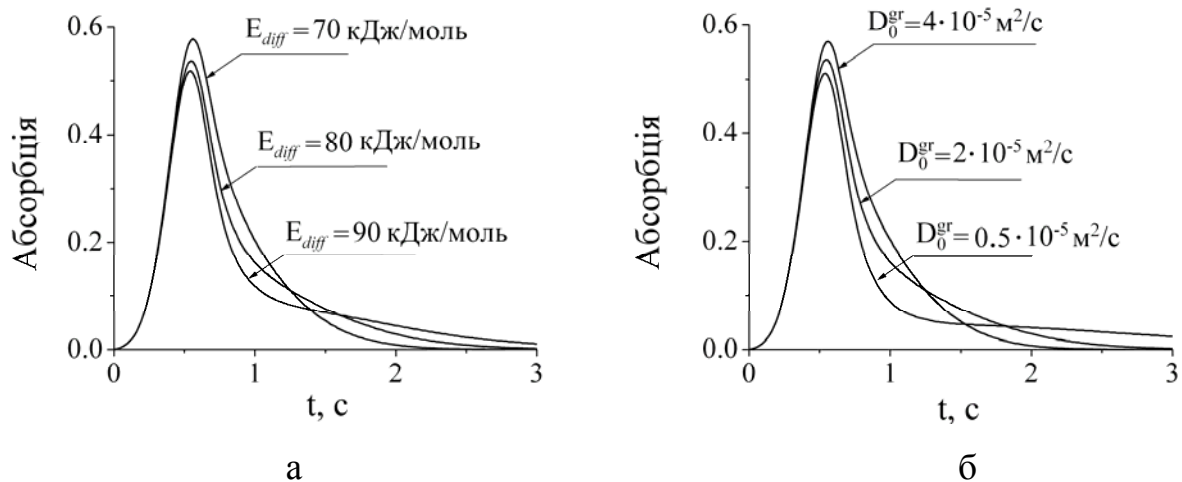


Рис. 3.18. Атомно-абсорбційний сигнал при різних значеннях енергії активації дифузії (а) та передекспоненційного фактору для дифузії в графіті (б)

в) Коефіцієнти пропорційності.

В запропонованій моделі коефіцієнти пропорційності C_1 та C_2 мають певний фізичний зміст. Перш за все, C_1 і C_2 містять в собі спектральний коефіцієнт, що дозволяє здійснити перехід від одиниць маси атомів до одиниць абсорбції, яка реєструється експериментально. Коефіцієнт C_1 прямо пропорційний масі атомів, що знаходяться на поверхні печі (в першому джерелі) в початковий момент часу, а C_2 прямо пропорційний масі атомів,

що знаходяться в початковий момент часу в глибині графіту (в другому джерелі). Крім цього, коефіцієнт C_2 включає в себе коефіцієнти, що характеризують розподіл проби в глибині графіту. Таким чином, із значень коефіцієнтів пропорційності C_1 та C_2 можна судити про долю вкладу кожного з джерел в сумарний сигнал. Зміна співвідношення між коефіцієнтами C_1 та C_2 призводить до зміни часу досягнення максимуму сигналу. Тривалість сигналу при цьому не змінюється (рис 3.19). Експериментально така ситуація спостерігається при певних режимах попередньої підготовки проби (при спеціально підбраному температурному режимі стадій аналітичного циклу, які відбуваються перед стадією атомізації). Так сушіння проби срібла при різних температурах призводить до різного розподілу проби між джерелами. Атомно-абсорбційні сигнали після сушіння при різних температурах (353 К та 673 К) зображені на рис. 3.20 (результати взяті з роботи [84]). Характер отриманих атомно-абсорбційних профілів аналогічний наведеним на рис. 3.19. Відразу після внесення проби джерело в глибині графіту домінує над джерелом, що знаходиться на поверхні графіту (причина цього явища буде з'ясована в розділі 4). При сушінні при температурі 353 К дифузійні процеси не мають достатньої активності і тому суттєвого перерозподілу проби між джерелами не відбувається.

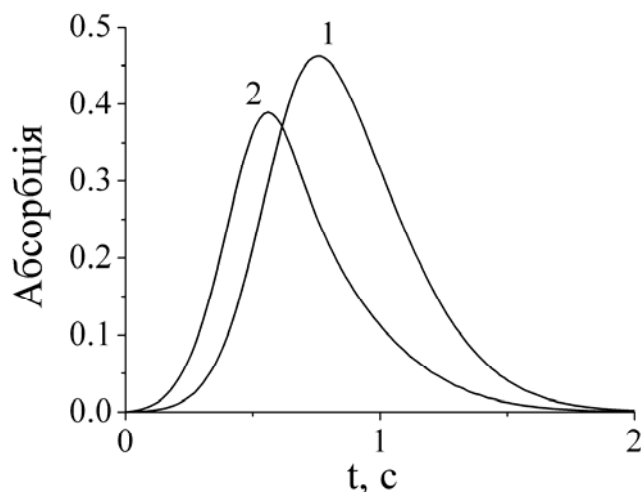


Рис. 3.19. Атомно-абсорбційний сигнал при різних співвідношеннях коефіцієнтів пропорційності: 1 – при $C_1 < C_2$; 2 – при $C_1 > C_2$

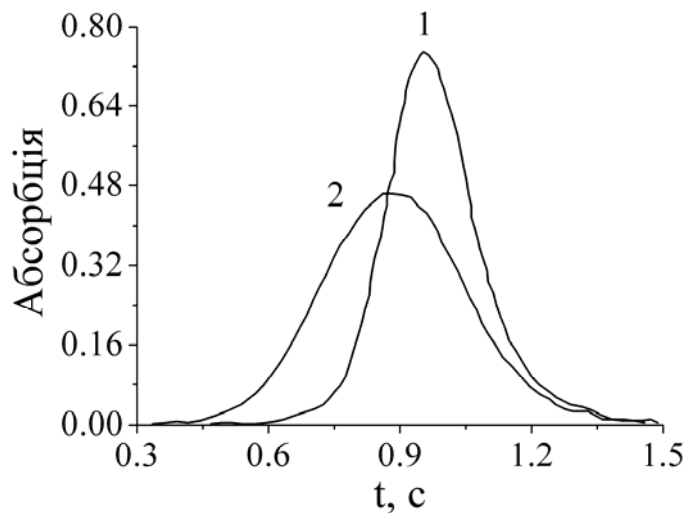


Рис. 3.20. Атомно-абсорбційні сигнали срібла при різних температурах сушіння: 1 – при $T_{dry} = 353$ К; 2 – при $T_{dry} = 673$ К [84]

Джерело в глибині графіту продовжує домінувати. При сушінні при температурі 673 К дифузія атомів в графіті відбувається активніше і більше атомів виходить до поверхні. Внаслідок цього процесу вклад джерела, що знаходиться на поверхні печі, стає значущим. Це відображається на формі атомно-абсорбційного сигналу. Ці експериментальні дані являються підтвердженням зроблених нами припущень про те, що C_1 та C_2 виражають масу атомів в джерелах перед атомізацією.

Висновки до розділу 3

1. Зміна стану поверхні графітової печі призводить до зміни інтенсивності та форми атомно-абсорбційного сигналу.
2. Найбільш суттєвий вклад при формуванні атомно-абсорбційного сигналу вносять два паралельні в часі процеси надходження атомів в аналітичну зону: один – на поверхні печі, інший – в об'ємі стінки графітової печі.
3. Температура газової фази співпадатиме з температурою поверхні печі за умови, що співвідношення характерних часів розігріву печі та газової

фази $\frac{\tau_c}{\tau_{gas}}$ буде більшим певної величини, яка визначається температурним діапазоном та конструкцією приладу.

4. Розв'язуванням одновимірного диференційного рівняння дифузії з двома незалежними джерелами отримано аналітичний вираз для атомарного поглинання в реальних неізотермічних умовах атомізації при довільному порядку кінетики утворення вільних атомів. При отриманні виразу було враховано проникнення проби вглиб графіту. Аналогічний вираз було отримано методами хімічної кінетики.

5. З'ясовано фізичний зміст параметрів кінетичної моделі процесів атомізації та вивчено їх вплив на форму аналітичного сигналу. Показано, що при інтерпретації механізмів атомізації наряду з енергією утворення вільних атомів необхідно враховувати передекспоненційні фактори k_0^s і k_0^p , величина яких пов'язана з часом перебування атомів в джерелах.

Основні наукові результати розділу 3 опубліковані в роботах [13-14, 16, 17-21].

РОЗДІЛ 4

МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ ВІЛЬНИХ АТОМІВ В ЕТААС

4.1. Розподіл проби в графітовій печі

Для того, щоб врахувати вплив хімічної природи елементів та з'ясувати умови в яких знаходиться проба після стадії піролізу, були проведені додаткові дослідження проб на поверхні за допомогою растрової електронної мікроскопії з рентгенівським мікроаналізатором.

На рис. 4.1 приведені мікрофотографії проб міді (а), срібла (б) і цинку (в) на поверхні графіту після піролізу (температура для міді 1273 К, для срібла і цинку – 773 К). Мідь і срібло на поверхні графіту розташовуються у вигляді часток субмікронного розміру. При цьому срібло розподіляється на поверхні більш рівномірно, а мідь – зосереджується в дефектних областях (тріщинах, нерівностях і т.д.). Аналогічні результати були отримані за допомогою растрового тунельного мікроскопу і для часток значно менших розмірів (нанометрових розмірів) на високовпорядченому графіті [136-137]. На рис. 4.2 приведено зображення кластерів міді та срібла на графітовій поверхні. Мідь розміщується на дефектах графіту (край сходинки), срібло розподіляється рівномірно.

Розподіл цинку істотно відрізняється. Із рис. 4.1в видно, що цинк на графіті розміщується у вигляді досить тонкого шару, причому на нерівностях товщина покриття збільшується. Така різниця в розподілі може бути викликана відмінністю хімічних властивостей елементів Cu, Ag від Zn і, відповідно, видом хімічної сполуки після стадії піролізу. Для з'ясування цієї особливості, був проведений елементний аналіз проб на поверхні графітової печі з використанням рентгенівських мікроаналізаторів. Кількісний рентгенівський мікроаналіз малих частинок вимагає особливих методик. Оскільки частинки металів на поверхні графіту мають розміри співрозмірні з

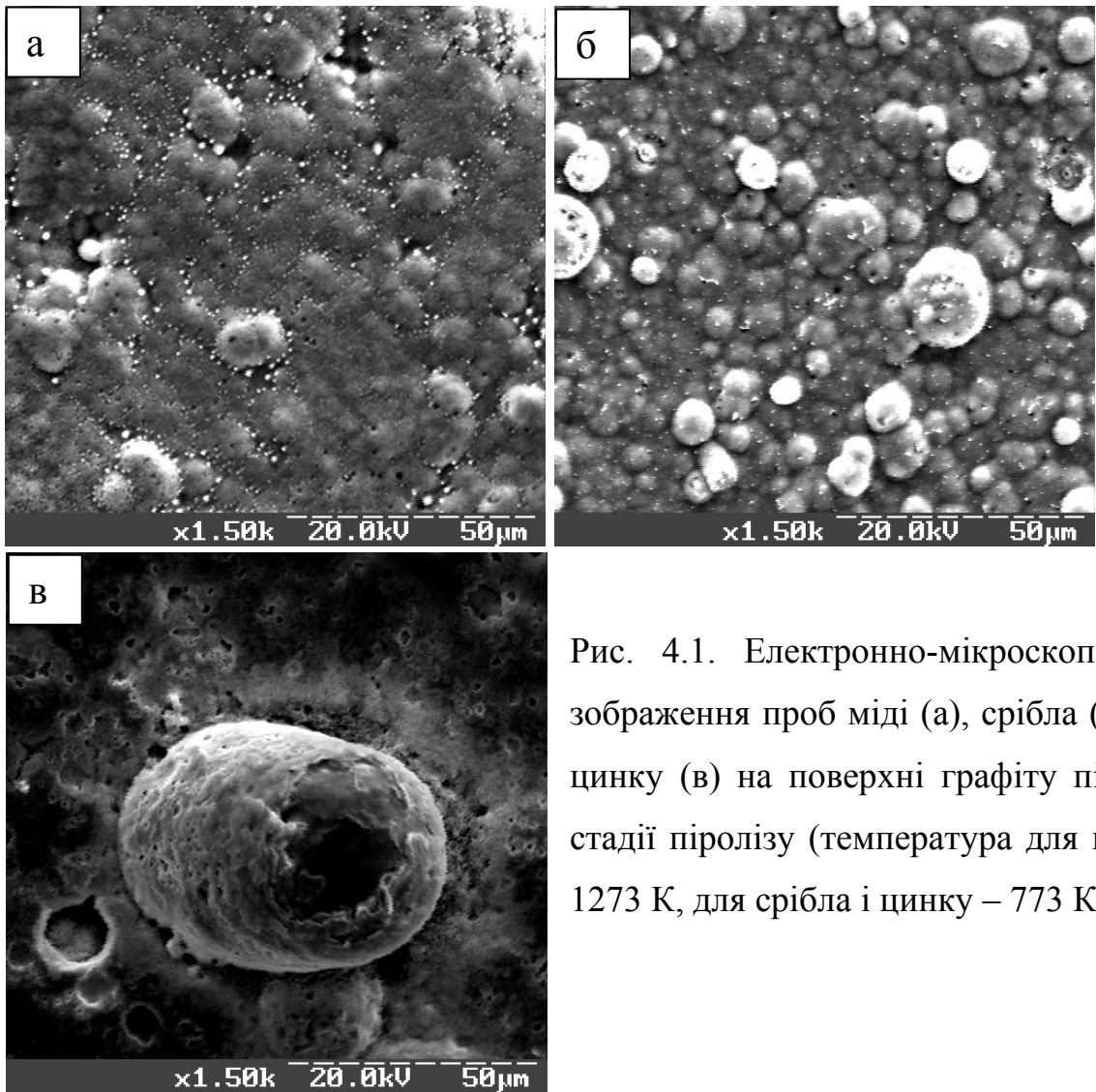


Рис. 4.1. Електронно-мікроскопічні зображення проб міді (а), срібла (б) і цинку (в) на поверхні графіту після стадії піролізу (температура для міді 1273 К, для срібла і цинку – 773 К)

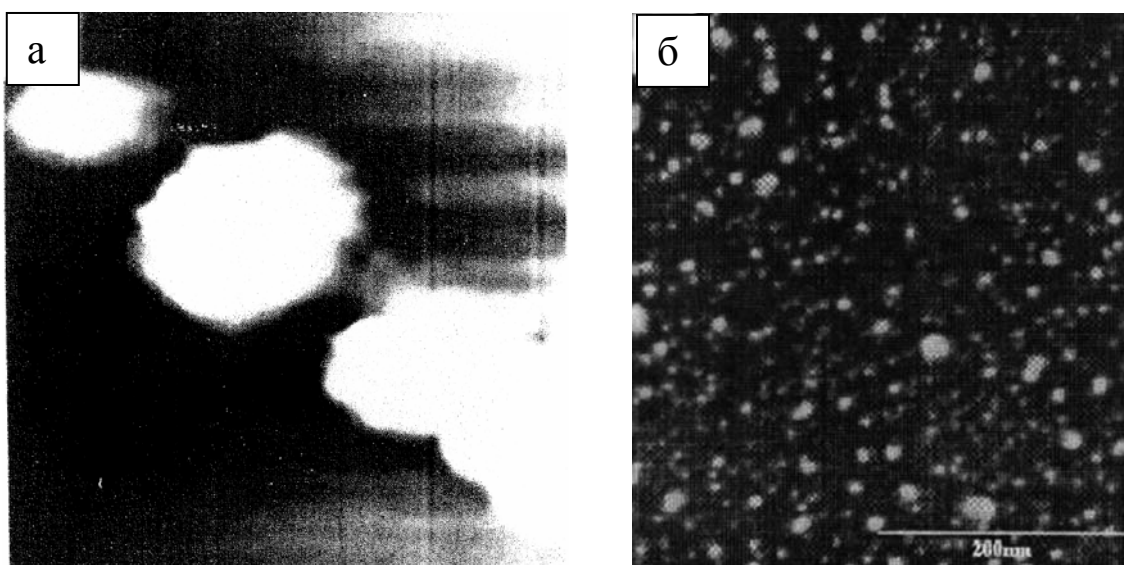


Рис.4.2. Кластери міді (а) (розмір зображення 20.8 нм×20.8 нм) та срібла (б) на поверхні графіту [136-137]

глибиною проникнення прискорених електронів в даний метал, то ці електрони будуть виходити за межі частинки і проникати в графіт. Область генерації рентгенівського випромінювання при цьому збільшується. Для правильного кількісного аналізу необхідно використовувати еталони з таких же малих частинок. Так як потрібних еталонів не було, ми використовували наступний підхід. За допомогою звичайних еталонів визначалась кількість знайдених елементів і кисню. Після чого, припустивши, що ці елементи знаходяться лише у вигляді оксидів, обраховували кількість кисню, яка повинна була б міститись при цьому і порівнювали з експериментально визначеною кількістю кисню. Якщо кількість кисню, яка визначена експериментально, перевищує обраховану, то знайдені елементи можуть бути у вигляді оксидів. Дослідження проводилися після пробопідготовки при температурних режимах, зазначених в розділі 2.

Рентгенівський мікроаналіз показав наявність у графіті домішок Al та Si (найімовірніше у вигляді дуже розповсюджених в природі стійких оксидів Al_2O_3 , SiO_2).

Склад проби міді після піролізу при температурі 773 K показує, що всі знайдені елементи можуть знаходитися у вигляді оксидів, тобто в області генерації рентгенівського випромінювання могли знаходитись оксиди міді Cu_2O/CuO та домішки Al_2O_3 , SiO_2 . Після піролізу при 1273 K вміст кисню в пробі вже недостатній для зв'язування всіх елементів в оксиди. Хімічно міцні оксиди – Al_2O_3 і SiO_2 зв'язують кисень [138], а оксиди міді повністю відновлюються до елементарної міді. Ці дані підтверджуються мас-спектрометричними дослідженнями. Отже, після піролізу при температурі 773 K мідь повністю не відновлюється і частково може знаходитися у вигляді оксидів. Після піролізу при 1273 K мідь знаходиться в елементарному стані у вигляді мікрочастинок металічної міді.

Матеріальний баланс проби срібла показує, що після піролізу при 773 K срібло вже знаходиться у вигляді металу, а після піролізу при температурі 973 K – частково улетучується з поверхні графіту. На відміну від срібла і міді,

цинк, через міцність зв'язку з киснем, не відновлюється до елементарного металу ні при 773 К, ні при 973 К. Подальшого підвищення температури піролізу робити не варто, тому що цинк починає атомізуватися, що призводить до його втрат, які неприпустимі при аналізі. Таким чином, можна сказати, що характер розташування проби на графітовій поверхні після піролізу залежить від того, в якій хімічній сполуці знаходиться проба.

Як було відзначено раніше, проникнення проби всередину графіту під дією капілярних сил відбувається вже при кімнатній температурі [77-80]. Також було відзначено, що після нагрівання печі розподіл за глибиною змінюється, і для кожного елемента має свої особливості. Наприклад, кадмій після нагрівання повертається до поверхні і накопичується в приповерхневих шарах. При подальшому підвищенні температури відбувається його десорбція з верхніх шарів графіту [76-77].

Нами було проведено вивчення профілів розподілу по глибині для досліджуваних елементів. На жаль, кількісно отримати профіль розподілу для міді і срібла не вдалося, тому що ці елементи утворюють зерна металу і можуть бути виявлені лише тоді, коли електронний пучок влучить точно в зерно. Однак, дослідження елементного складу в режимі сканування по площі свідчить про наявність цих елементів всередині графіту.

На рис. 4.3 приведені профілі розподілу по глибині для цинку при різних температурах піролізу. Як видно з рис. 4.3, при підвищенні температури піролізу глибина проникнення цинку зменшується і росте його концентрація в приповерхневих шарах. Це свідчить про те, що цинк, як і кадмій, при нагріванні легко дифундує (виштовхується з об'єму графіту) назад до поверхні. Така поведінка, швидше за все, обумовлена абсолютною інертністю цинку і кадмію до графіту [68, 126]. На відміну від цинку, для срібла, яке хоча і слабо, але все ж взаємодіє з графітом, така поведінка властива менше [76].

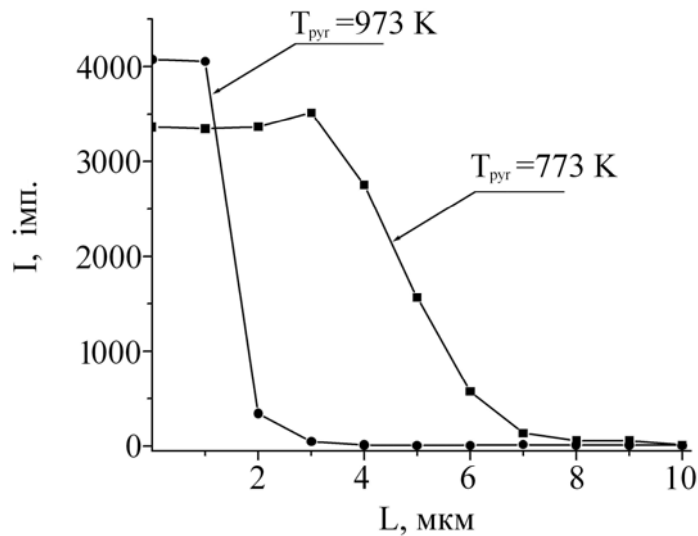


Рис. 4.3. Профілі розподілу по глибині для цинку в графіті при різних температурах піролізу

В розділі 1 відзначалось, що при підвищенні концентрації срібла в пробі максимум атомно-абсорбційного сигналу зміщується в сторону більш пізніх часів. Внаслідок того, що мідь має подібні до срібла фізико-хімічні властивості, таке явище очікувалось і для міді. В той же час положення максимуму атомно-абсорбційного сигналу міді не залежить від концентрації елементу. У літературі цей ефект пояснюється тим, що на поверхні графіту утворюються мікрокраплі срібла, які випаровуються з дробовим порядком кінетики (тобто ймовірність відриву від краплі для кожного атома не однакова). У той же час мідь не утворює мікрокрапель і десорбція відбувається з окремих адатомів і тому має порядок кінетики рівний одиниці. При цьому відзначалося, що при підвищенні концентрації розмір мікрокрапель повинен збільшуватися [27, 84]. Тому нами було проведене дослідження розподілу проб міді і срібла на поверхні графіту для різних концентрацій. Як видно з рис.4.4, і мідь, і срібло утворюють мікрозерна на поверхні графіту. Тенденція до зростання розмірів зерен при підвищенні концентрації спостерігається також для обох елементів. При цьому, розміри часток міді більші, ніж у срібла (при однакових концентраціях), тому виходить, що дробовий порядок кінетики утворення вільних атомів для міді більш ймовірний, ніж для срібла.

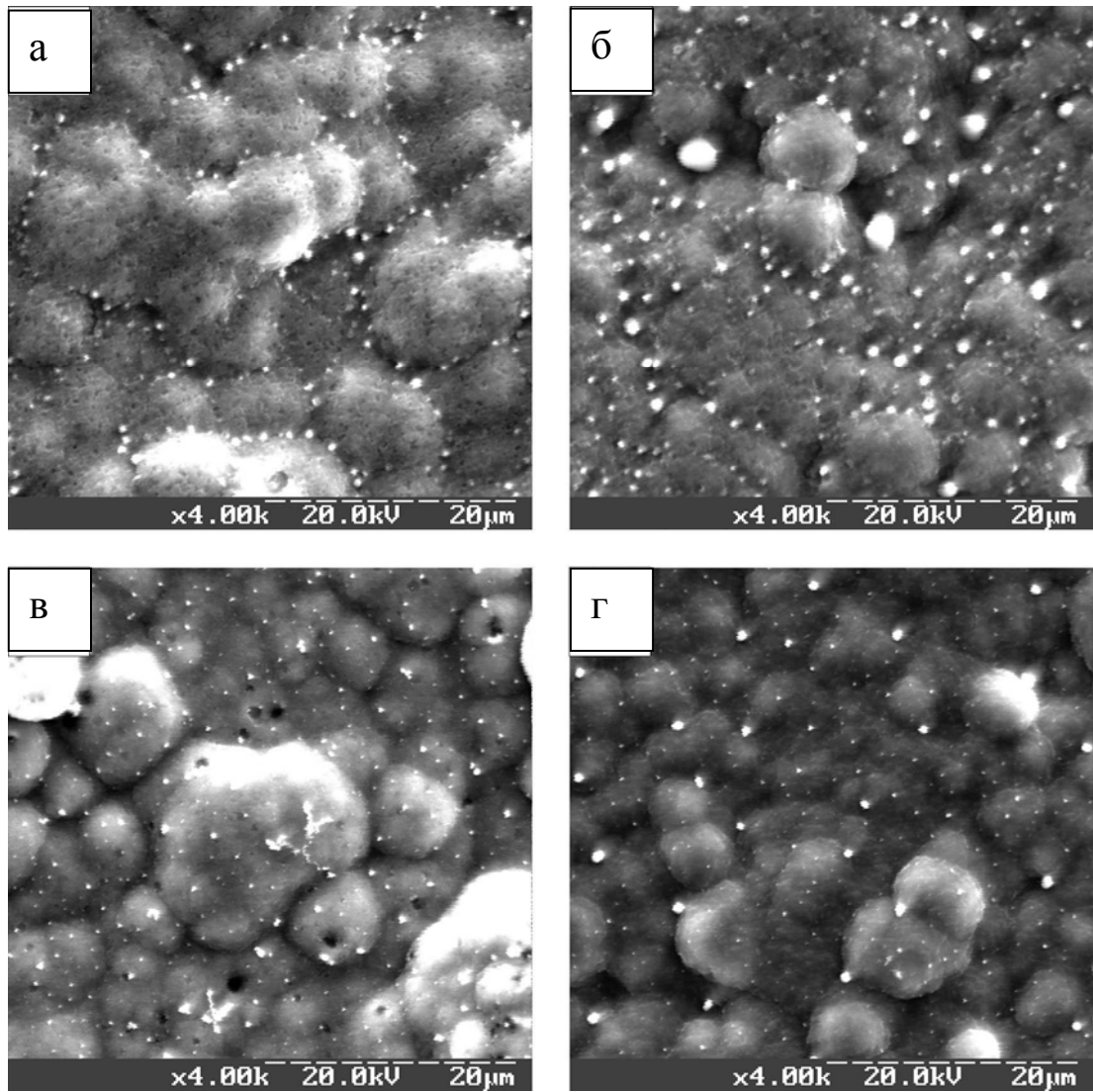


Рис. 4.4. Електронно-мікроскопічні зображення проб міді (а, б) і срібла (в, г) на поверхні графіту після стадії піролізу (температура для міді 1273 К, для срібла – 773 К) при різних концентраціях: а, в – 25 мг/л, б, г – 50 мг/л

4.2. Атомізація Cu, Ag та Zn

Отримані експериментальні атомно-абсорбційні сигнали при різних температурах були апроксимовані модельними кривими розраховані за формулою (3.37) з урахуванням (3.40), (3.49)–(3.52). При цьому визначались наступні параметри: кінетичні – енергія утворення вільних атомів E_a , передекспоненційні множники k_0^s і k_0^p ; дифузійні – енергія активації дифузії в графіті E_{diff} , передекспоненційний множник для дифузії в графіті D_0^{gr} .

Експериментальні атомно-абсорбційні сигнали міді (точки) при температурах 2373-2973 К представлені на рис. 4.5а. Тут же наведені атомно-абсорбційні сигнали срібла та цинку, які отримані при температурах 1873-2473 К (рис. 4.5б, 4.5в). Суцільними лініями показані апроксимуючі модельні криві для кожного атомно-абсорбційного сигналу.

Розраховані кінетичні та дифузійні параметри для міді при різних температурах представлені в табл. 4.1. Як видно, отримана запропонованим в цій роботі методом середнє значення енергії утворення вільних атомів для міді має значення порядку 153 кДж/моль. Зазвичай, енергію утворення вільних атомів порівнюють з ентальпіями фізико-хімічних процесів і роблять висновок про механізм атомізації. Наприклад, для міді, отримані різноманітними методами значення енергії утворення вільних атомів E_a лежать в широкому інтервалі 67-340 кДж/моль [139]. Відповідно, були запропоновані різноманітні механізми атомізації: відновлення оксиду міді вуглецем [30], дисоціація димерів в газовій фазі [107, 139], дифузія в графіті [140]. Окрім того, отримана вищезгаданими методами величина E_a , залежать від того, в якому інтервалі температур проводились дослідження. Зіставлення отриманого нами значення енергії утворення вільних атомів міді із значеннями енергії отриманими іншими авторами наведено в табл. 4.2.

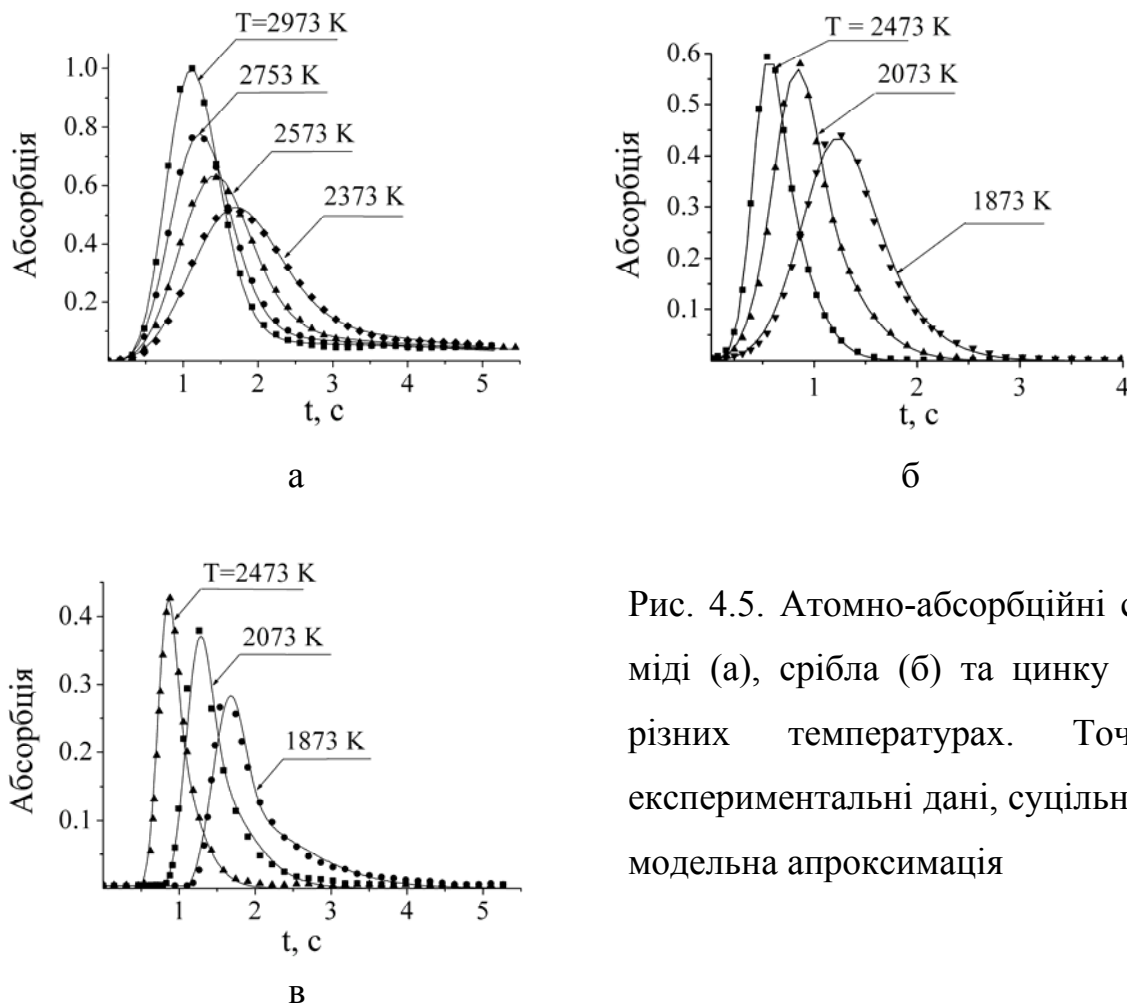


Рис. 4.5. Атомно-абсорбційні сигнали міді (а), срібла (б) та цинку (в) при різних температурах. Точки – експериментальні дані, суцільні лінії – модельна апроксимація

Як видно з табл. 4.2, отримана нами енергія утворення вільних атомів близька до значень отриманих рядом авторів і може бути приписана різним процесам. Наприклад, Фуллер (*Fuller*) [30] отримав $E_a = 138$ кДж/моль ($T > 1720$ K) і приписував цю енергію процесу відновлення оксиду міді вуглецем, Рохас (*Rojas*) [46, 96] отримала енергії утворення вільних атомів, що дорівнюють 154 кДж/моль для одноджерельної моделі і 145 кДж/моль для дводжерельної моделі. Холкомб (*Holcombe*) та співр. [27-28], виходячи з припущення, що механізмом утворення вільних атомів являється десорбція з поверхні графітової печі, отримали енергію порядку 130 кДж/моль. Тому ми вважаємо, що для визначення механізмів утворення вільних атомів недостатньо знати лише енергію утворення вільних атомів, а необхідно та-

Таблиця 4.1

Кінетичні та дифузійні параметри атомізації міді

Елемент	Температура атомізації, К	Дифузійні параметри		Кінетичні параметри		
		D_0^{gr} , м ² /с	E_{diff} , кДж/моль	k_0^s , с ⁻¹	k_0^p , с ⁻¹	E_a , кДж/моль
Cu	2373	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	80±6	8628±3652	6271±498	159±5
	2573	$(0.7 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	79±8	5896±676	5579±103	158±5
	2773	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	81±5	3244±317	3396±681	150±3
	2973	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-6}$	81±7	2056±91	2013±419	146±3

кож використовувати передекспоненційні фактори. Взявши до уваги міркування приведені в розділі 3, із значень передекспоненційних факторів k_0^s і k_0^p та із значення енергії утворення вільних атомів (табл. 4.1) можна зробити висновок, що саме десорбція з поверхні графіту являється одним із головних процесів, що визначають вигляд атомно-абсорбційного сигналу для міді. Малі значення k_0^s та k_0^p (порядку 10^3) підтверджують, що мідь має високу активність по відношенню до графіту. В літературі практично відсутні дані про значення передекспоненційних множників для порівняння з результатами отриманими в цій роботі. Рорер (*Rohrer*) та Вегшайдер (*Wegscheider*) [141] наводять величину 10^{12} с⁻¹ як нижню границю, що виражає слабку взаємодію атомів з поверхнею. Альварез (*Alvarez*) та ін. в своїх роботах [73-74] наводять дані по величині передекспоненційного множника отриманого для міді та нікелю, однак інтерпретація їх протилежна.

На прикладі атомно-абсорбційних сигналів міді можна спостерігати вплив дифузії в графіті на вигляд абсорбційного профілю. На рис.4.6 показано характерний атомно-абсорбційний сигнал для міді при температурі 2573 К, а також апроксимуючі модельні криві. Для сигналу міді характерна зтягнутість заднього краю абсорбційного профілю. В літературі зтягнутість

Літературні дані з механізмів атомізації міді в ЕТААС

Моделі з одним джерелом				
Посилання	E_a кДж/моль		T , K	Передбач. механізм
	I дж.	II дж.		
Сметс [82]	309		1350-2500	випаровування
Львов[22]	312		-	випаровування
Чакробарті [142]	220-355		1350-2500	випаровування
Катум [95]	184		1750-2300	не вказаний
Фуллер [30]	138		1500-2500	відновлення
Бріцке [31]	184-322		1500-2500	те саме
Вонг [29]	130±8		~ 2000	десорбція
Стеджін [107]	184-322		~ 1400	сублімація
МакНеллі [27]	125±8		2000-2500	десорбція
Блек [26]	121±12		до 2300	десорбція
Садагов [108]	115-124		1400-2500	не вказаний
Рохас [46]	154±12		-	не вказаний
Аллер[114]	197±3		1269-1908	десорбція
Боздоган [43]	144±4		1321-1614	десорбція
Горнюшкін [143]	195		1550-1770	випаровування
	77		1770-2600	дифузія в графіті
Рогульський [110-111]	89±7		2273-3073	відновлення
Моделі з двома джерелами				
Посилання	E_a кДж/моль		T , K	Передбач. механізм
	I дж.	II дж.		
Рохас [96]	145	145	1473-2273	десорбція
Запропонована модель	~150	~150 ~80	2173-2973	десорбція; дифузія в графіті

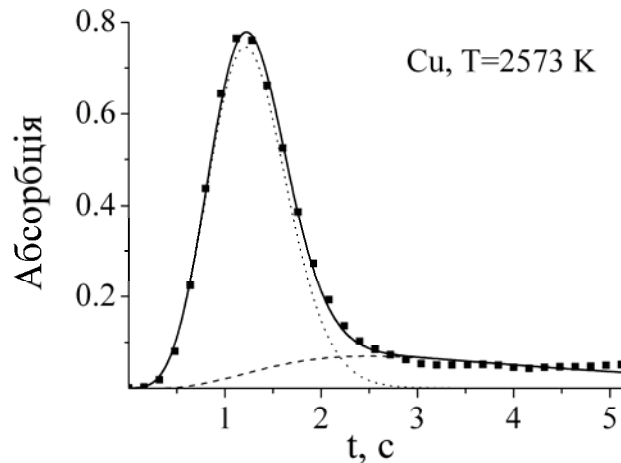


Рис. 4.6. Характерний атомно-абсорбційний сигнал міді при температурі 2573 К і його апроксимація модельними кривими. Точки – експеримент, пунктир – модельна крива, що описує процес атомізації з стінки графітової печі, штрих-пунктир – модельна крива, що описує процес атомізації з поверхні графітової печі, суцільна лінія – сумарна модельна крива.

приписується різним процесам. Наприклад, процесам адсорбції-перевипаровування атомної пари вздовж трубки [144-145], процесу конденсації на холодних поверхнях атомізатора [146]. Моделювання (рис.4.6) показує, що на цій ділянці експериментальний абсорбційний профіль співпадає з модельною кривою, яка описує процес атомізації з стінки графітової печі. При цьому процес атомізації лімітується міграцією атомів міді в графіті. Висока активність атомів міді по відношенню до графіту [127] призводить до того, що вихід атомів з графітової стінки відбувається значно повільніше, чим пряма атомізація атомів з поверхні. Це призводить до зтягнутості сигналу міді. Підтвердженням правильності цих тверджень являються отримані дифузійні параметри (табл. 4.1), які добре узгоджуються з літературними даними [140, 143, 147-148].

Для срібла було отримано енергію утворення вільних атомів енергія вільних атомів порядку 219 кДж/моль (табл.4.3). Інтерпретація цих значень енергії утворення вільних атомів, як і в випадку для міді, можлива з різних

поглядів. З літературних даних енергія утворення вільних атомів для срібла варіює від 69 до 330 кДж/моль і залежить від поверхні атомізатора та моделі, яка використовувалась для знаходження кінетичних параметрів (табл.4.4). Енергія утворення вільних атомів для срібла більша, ніж енергія утворення вільних атомів для міді. Однак, ми вважаємо, що механізмом утворення вільних атомів при атомізації срібла також являється десорбція з поверхні графіту. Передекспоненційні фактори для срібла мають значення порядку 10^8 c^{-1} , що на декілька порядків більше, ніж передекспоненційні фактори для міді. Це свідчить про більш слабку взаємодію срібла з графітом.

Таблиця 4.3

Кінетичні та дифузійні параметри атомізації срібла

Елемент	Температура атомізації, К	Дифузійні параметри		Кінетичні параметри		
		D_0^{gr} , м ² /с	E_{diff} , кДж/моль	k_0^s , с ⁻¹	k_0^p , с ⁻¹	E_a , кДж/моль
Ag	1873	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	81±7	$(2.0 \pm 1.0) \times 10^8$	$(6.2 \pm 2.6) \times 10^8$	227±53
	2073	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	83±7	$(2.0 \pm 0.7) \times 10^8$	$(8.5 \pm 2.8) \times 10^8$	227±36
	2273	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	79±10	$(0.2 \pm 0.1) \times 10^8$	$(7.4 \pm 1.7) \times 10^8$	208±13
	2473	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	80±7	$(0.2 \pm 0.1) \times 10^8$	$(1.6 \pm 1.0) \times 10^8$	211±6

Як було показано вище, срібло більш рівномірно розподіляється по поверхні графіту, а мідь накопичується в дефектних областях, які мають більшу кількість активних центрів. Ці результати свідчать про те, що атоми Ag має більшу спорідненість до інших атомів срібла, ніж до графіту (адатом-адатомна взаємодія). Для міді ж характерно переважання адатом-поверхневих взаємодій. В той же час активні центри графітової поверхні істотно впливають на атомізацію срібла. Так під час атомізації срібла в присутності міді поява атомно-абсорбційного сигналу срібла відбувається при такій температурі, при якій починає з'являтися сигнал при атомізації чистої міді. Це свідчить про те, що внаслідок більшої активності атомів міді

Літературні дані з механізмів атомізації срібла в ЕТААС

Моделі з одним джерелом				
Посилання	E_a кДж/моль		T , K	Передбач. механізм
	I дж.	II дж.		
Сметс [82]	277		<1250	випаровування
Львов [22]	250		-	випаровування
Лінч [149]	270±30		1000-1300	десорбція
Ван ден Брок [44]	69-190		<1500	реадсорбція
Кацков [150-151]	250±5		1300-1500	перевипаровування дифузія в графіті
	103±5		1500-2100	
Чанг [38]	269±18		-	випаровування
Зоу [152]	330		-	десорбція
Холкомб [153]	238-410		-	-
Фонсека [84]	99-145		<2300	десорбція
Горнюшкін [143]	238		1430-1750	випаровування дифузія в графіті
	97		1750-2280	
Рогульський [110-111]	165±10		1673-2473	випаровування
Моделі з двома джерелами				
Посилання	E_a кДж/моль		T , K	Передбач. механізм
	I дж.	II дж.		
Рохас [96]	240	117	1100-1800	десорбція
Гуелл [115]	238	117	-	випаровування / десорбція
Запропонована модель	~220	~220 ~82	1873-2473	десорбція; дифузія в графіті

по відношенню до активних центрів, атоми міді заповнюють ці центри і блокують атомізацію срібла [154]. Ще одним яскравим прикладом важливості активних центрів поверхні графіту при атомізації є атомізація срібла з поверхні графіту модифікованого вольфрамом [89]. Така модифікація поверхні графітового атомізатору призводить до появи двопікових атомно-абсорбційних сигналів Ag (рис.4.7а). Щоб з'ясувати причини цього явища нами були змодельовані аналогічні сигнали срібла за допомогою запропонованої дводжерельної кінетичної моделі. В роботі [89] в якості атомізатора використовувалась графітова піч з платформою і нам не відома функціональна залежність температури платформи від часу. Тому моделювання було якісним. Для описання залежності температури платформи від часу використовували вираз з роботи [108]:

$$T_p(t) = T_{end} - (T_{end} - T_{beg}) \left[1 - \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_p}\right) \right],$$

де $T_p(t)$ – температура платформи в момент часу t ;
 T_{end} – кінцева установочна температура розігріву;
 T_{beg} – початкова температура розігріву печі;
 τ_p – параметр розігріву печі.

Параметри підбирали так, щоб співвідношення температури печі і температури платформи якісно співпадали з експериментальними результатами роботи [155]. Кінетичні і дифузійні параметри підбирались таким чином, щоб отримати двопіковий атомно-абсорбційний сигнал срібла при температурі $T_{end}=2173$ К. Базовими параметрами при цьому були кінетичні та дифузійні параметри атомізації срібла з немодифікованого графіту (табл. 4.3). Далі, не змінюючи інші параметри, моделювали атомно-абсорбційні сигнали при інших температурах T_{end} . Як видно з рис. 4.7, форма змодельованих атомно-абсорбційних сигналів близька до форми експериментальних сигналів. Результати моделювання показують, що

залежність процесу атомізації срібла (і не лише срібла) від поверхні атомізатора виражається в зміні кінетичних та дифузійних параметрів. Модифікація вольфрамом поверхні графітової печі призводить до зменшення швидкості утворення вільних атомів і до збільшення швидкості дифузії в графіті. Ці факти вказують на те, що вольфрам (як і мідь) заповнює активні центри, а зміна кількості активних центрів на поверхні графіту (або зміна їх стану) спричиняє зміну швидкості процесів, що відбуваються при атомізації.

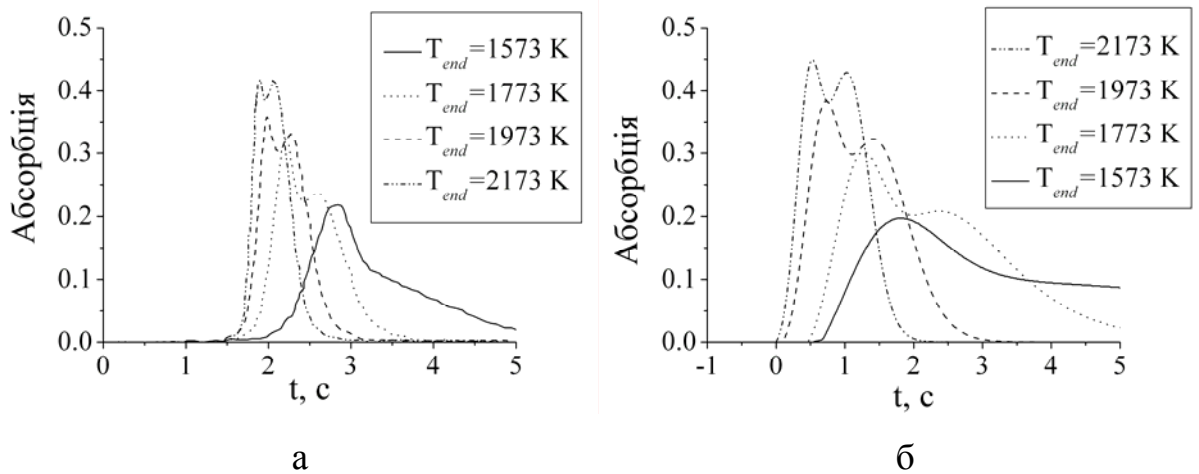


Рис. 4.7. Експериментальні (а) та змодельовані (б) атомно-абсорбційні сигнали срібла при атомізації з поверхні графітової платформи модифікованої вольфрамом

Характерна для срібла адатом-адатомна взаємодія призводить до зародження та утворення на поверхні графіту кластерів [136-137, 156]. Ці кластери можуть рухатися по поверхні графіту. Невеликі кластери рухаються по поверхні графіту вже при кімнатній температурі (рис. 4.8). При високих температурах, швидше за все, таку рухливість будуть мати кластери значно більших розмірів і ці кластери є двовимірними. Очевидно, активні центри сприяють відриву окремих атомів від рухомих кластерів і цей процес являється визначальним при атомізації срібла. Зміна розмірів кластерів може вести до зміни когезивної енергії атомів в кластері [156]. В такому випадку отримана енергія утворення вільних атомів являється усередненою величи-

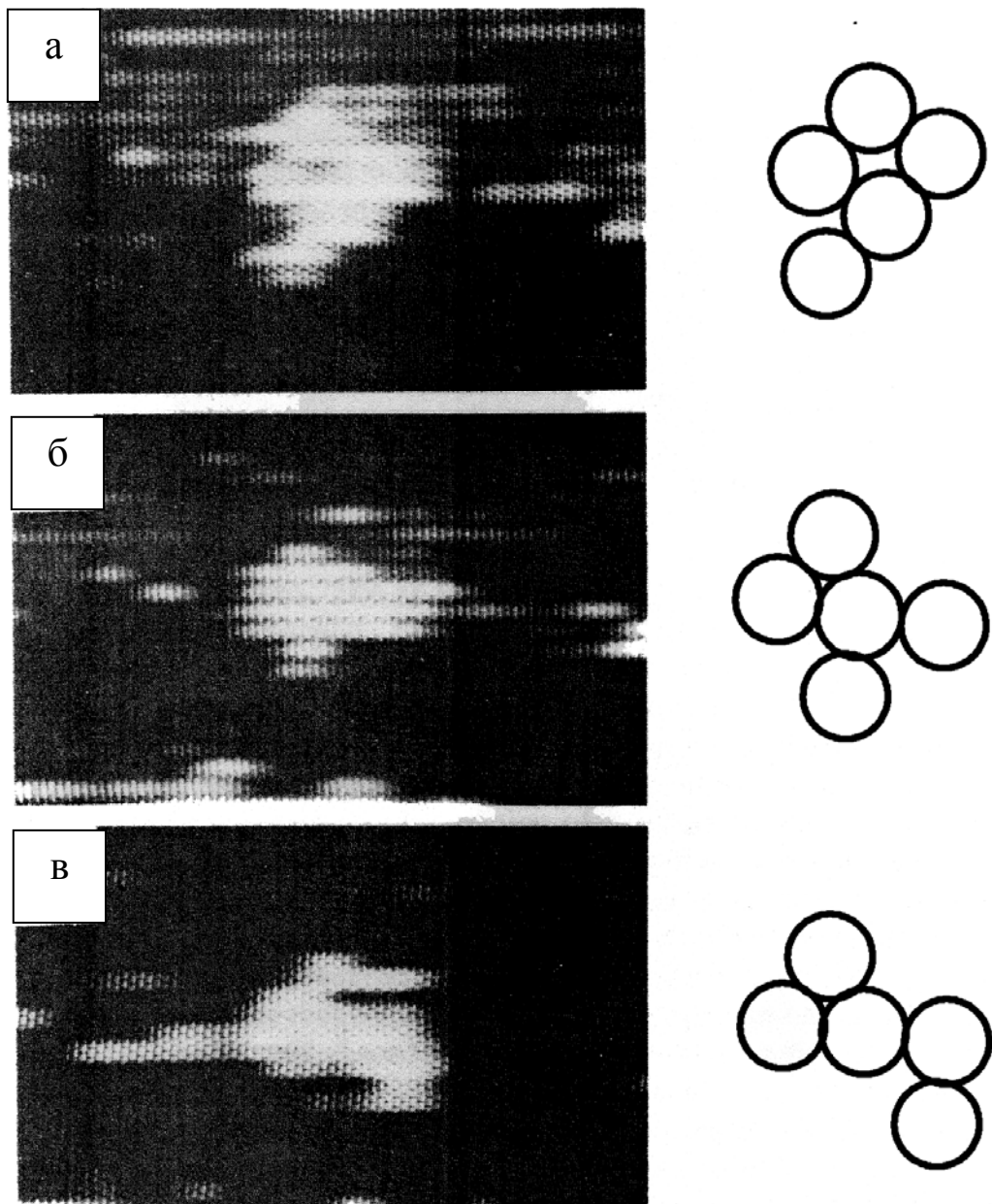


Рис.4.8. Кластер срібла (розмір зображення 3.5 нм×2.2 нм) в різних позиціях при пересуванні по поверхні графіту. Найбільш ймовірно кластер містить п'ять атомів [136]

ною, яка залежить від умов зародження та формування кластерів, стану поверхні атомізатора і т.д.

Слід також відзначити, що при використанні в дослідженнях термодинамічних характеристик слід враховувати, що зазвичай в літературі ці дані приводяться для масивних зразків. В системах, які характерні для атомно-абсорбційної спектроскопії, можуть проявлятися розмірні ефекти: зниження температури плавлення [157], зменшення величини теплоти випаровування [158].

На відміну від міді та срібла, дослідженню механізмів атомізації цинку присвячено значно менше публікацій. В роботах [38, 107] були отримані енергії утворення вільних атомів, що дорівнюють 326 кДж/моль і 272 кДж/моль, відповідно. В якості механізму атомізації цинку було запропоновано процес дисоціації його оксиду в газовій фазі. Однак теоретичні та експериментальні дослідження складу газової фази над оксидом цинку показують, що доля молекул ZnO в газовій фазі мізерна (0.3% при температурі 2000 K) [138, 159]. Ці дослідження доводять, що дисоціація оксиду цинку в газовій фазі не може бути визначальним процесом при атомізації цинку.

За допомогою запропонованої моделі для цинку було отримано середнє значення енергії утворення вільних атомів порядку 185 кДж/моль (табл. 4.5). Це значення енергії утворення вільних атомів є близьким до значення енергії активації для реакції карботермічного відновлення оксиду цинку [160]. В роботі [22] вважається, що механізмом атомізації цинку є термічна дисоціація ZnO в твердому стані і була отримана відповідно енергія утворення вільних атомів 428 кДж/моль. З літературних даних, відомо, що спонтанне протікання тієї чи іншої реакція термодинамічно можливе, якщо зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ в ході реакції задовольняє умові $\Delta G \leq 0$. На рис. 4.9 показано зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу при різних температур для реакцій термічної дисоціації оксиду цинку та карботермічного відновлення оксиду цинку.

Таблиця 4.5

Кінетичні та дифузійні параметри атомізації цинку

Елемент	Температура атомізації, К	Дифузійні параметри		Кінетичні параметри		
		D_0^{gr} , м ² /с	E_{diff} , кДж/моль	k_0^s , с ⁻¹	k_0^p , с ⁻¹	E_a , кДж/моль
Zn	1873	$(3.4 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	80±24	$(9.4 \pm 2.3) \times 10^6$	$(4.6 \pm 0.7) \times 10^6$	172±34
	2073	$(4.3 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	81±25	$(10.2 \pm 2.8) \times 10^6$	$(72.3 \pm 2.3) \times 10^6$	186±37
	2273	$(3.7 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	77±29	$(8.5 \pm 1.6) \times 10^6$	$(65.9 \pm 1.6) \times 10^6$	188±27
	2473	$(3.3 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	81±24	$(4.2 \pm 3.6) \times 10^6$	$(37.6 \pm 3.6) \times 10^6$	197±14

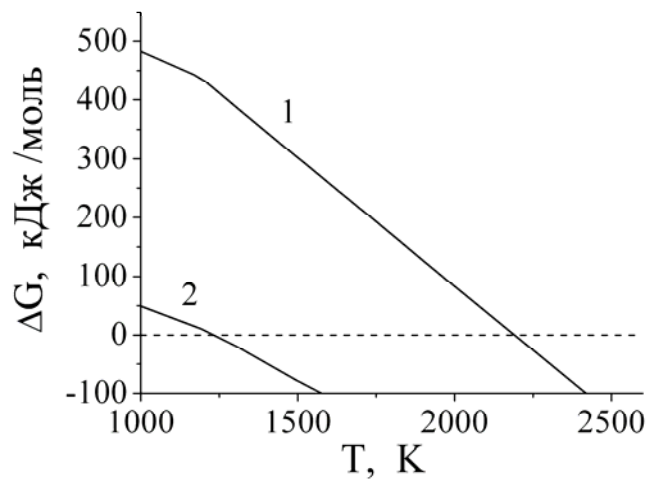
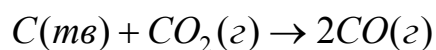
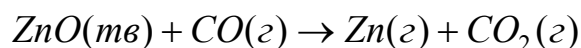


Рис. 4.9. Залежність зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ від температури для реакцій [161]: 1 – дисоціації: $2ZnO(mv) \rightarrow 2Zn(z) + O_2(z)$; 2 – карботермічного відновлення $ZnO + C(zp) \rightarrow Zn + CO$

Цілком очевидно, що реакція карботермічного відновлення енергетично більш вигідна, ніж термічна дисоціація. З рис. 4.9. також видно, що реакція карботермічного відновлення буде відбуватися починаючи з температури близько 1200 К. Тому нами була визначена температура появи атомно-абсорбційного сигналу цинку, що дорівнює ≈ 1170 К (для будь-якої встановленої на програматорі температури атомізації) і є близькою до температури початку реакції карботермічного відновлення.

З табл. 4.5 видно, що передекспоненційні фактори для цинку мають значення порядку 10^7 с⁻¹. Такі значення характерні для хімічних реакцій. Цей факт являється ще одним підтвердженням, що механізмом утворення вільних атомів цинку є карботермічне відновлення. Зазначимо, що деякі дослідники вважають, що головною реакцією у карботермічному відновленні цинку є реакція



Така реакція можлива, так як при нагріванні графіту відбувається виділення газу СО (при температурі 2373 К пірографіт виділяє 0.135 см³/см³ газів, СО складає 23 об. %) [68]. Також велика кількість кисню поступає в графітову піч з пробою. Цей кисень може вступати в хімічну реакцію з вуглецем, утворюючи СО. Ми вважаємо, що в даному випадку мають місце як відновлення цинку твердим вуглецем, так і відновлення оксидом вуглецю. Саме так відбувається карботермічне відновлення сполук CuO та Cu₂O [162].

Нам не вдалося знайти літературних даних для порівняння коефіцієнту дифузії атомів Zn в графіті. Однак з робіт [127, 163] можна зробити висновок, що коефіцієнт дифузії цинку в графіті значно більше коефіцієнту дифузії атомів міді в графіті і порівнянний з коефіцієнтом дифузії в графіті для срібла (величина коефіцієнту дифузії для цинку буде дещо більшою, ніж

величина коефіцієнту дифузії для срібла). Цей висновок якісно підтверджує отримані нами результати.

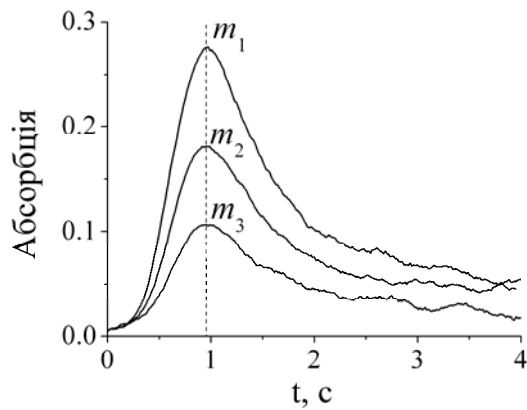
Відзначимо, що коли температура атомізації змінюється (при цьому змінюється швидкість нагрівання печі) досліджувані параметри для всіх елементів змінюють свої значення (табл. 4.1, 4.3, 4.5). Головною причиною цього є те, що модель враховує лише головні процеси і не враховує другорядні (наприклад, слабку залежність передекспоненційних факторів від температури, конденсацію і т.д.). Сумарний вклад другорядних ефектів спричинює зміну значень вищезгаданих параметрів.

4.3. Порядок кінетики утворення вільних атомів

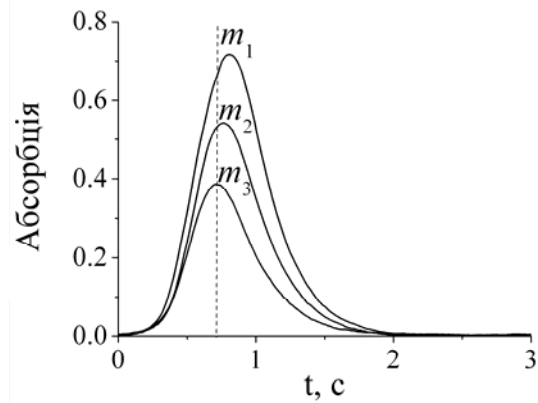
На рис.4.10 показані атомно-абсорбційні сигнали міді, срібла та цинку при різних початкових масах елементів помічених на поверхню графітової печі. При збільшенні кількості атомів срібла (тобто при збільшенні концентрації) відбувається зміщення максимуму атомно-абсорбційного сигналу в сторону більш пізнього часу (рис. 4.10б). Аналогічне явище спостерігається для золота (див., наприклад, [88]). В той же час, для міді (рис. 4.10а), що належить тій же підгрупі періодичної таблиці елементів і має подібні фізико-хімічні властивості зміщення не спостерігається. Не спостерігається зміщення і для цинку (рис. 4.10в).

Як було показано раніше, згідно літературних даних, зміщення максимуму атомно-абсорбційного сигналу при збільшенні концентрації елементу в пробі приписується дробовому порядку кінетики утворення вільних атомів. При цьому фізичним змістом дробового порядку кінетики вважають випаровування з мікрокрапель і, відповідно, не однакова ймовірність відриву атомів від краплі. Такі результати були отримані в рамках одноджерельних моделей. В підрозділі 4.1 було показано, що виходячи з цих тверджень, дробовий порядок кінетики повинен спостерігатися і для міді, чого не спостерігається. Крім цього в попередньому підрозділі було показано, що процесом утворення вільних атомів для срібла є

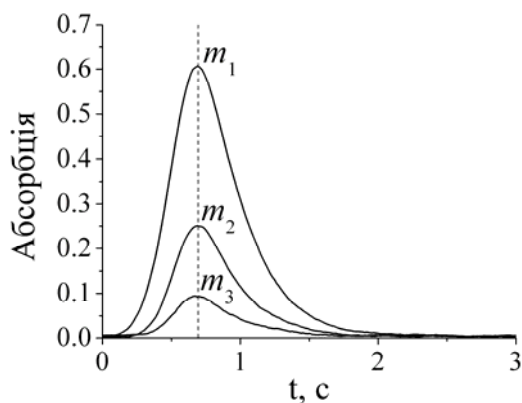
десорбція, а не випаровування з мікрокрапель. Ці факти ставлять під сумнів те, що причиною зміщення максимуму атомно-абсорбційного сигналу є дробовий порядок кінетики. Більше того, використання моделі з двома джерелами [96] призводить до результатів, які свідчать про те, що срібло атомізується з першим порядком кінетики.



а



б



в

Рис. 4.10. Атомно-абсорбційні сигнали міді (а), срібла (б) та цинку (в) при різних початкових масах елементів, розміщених на поверхні графітової печі ($m_1 > m_2 > m_3$)

Дослідження за допомогою запропонованої нами моделі сигналів срібла та міді при різних концентраціях показало, що як для срібла, так і для міді при збільшенні концентрації всі кінетичні та дифузійні параметри залишаються постійними (при цьому припускалось, що порядок кінетики дорівнює одиниці). Зміни спостерігались лише для коефіцієнтів пропорційності C_1 і C_2 . На рис. 4.11 представлені експериментальні залежності C_1 та C_2 від початкової маси елементу для срібла і для міді. В

досліджуваному діапазоні концентрацій, C_1 і C_2 пропорційні початковій масі і практично не залежать від інших факторів. Як видно з рис. 4.11а, коефіцієнт C_1 , який описує кількість атомів на поверхні графітової печі, збільшується більш повільно, ніж коефіцієнт C_2 , що відповідає за кількість атомів всередині стінок печі. Це свідчить про те, що при збільшенні концентрації, кількість атомів срібла на поверхні графітової печі збільшується більш повільно, ніж кількість атомів всередині графіту. Це пов'язано з сорбційною здатністю матеріалу. Так як сорбційна здатність матеріалу залежить від площі поверхні, а площа поверхні пор в графіті є більша, ніж площа “реальної” поверхні печі, то при збільшенні початкової маси аналіта, кількість атомів, що розміщуються в об'ємі графіту, буде рости швидше, ніж кількість атомів, що розміщуються на поверхні печі. Відповідно, це відображується на швидкості зміни величини коефіцієнтів C_1 та C_2 . Аналогічний характер зміни коефіцієнтів спостерігається для міді (рис. 4.11б). Це підтверджує дану гіпотезу.

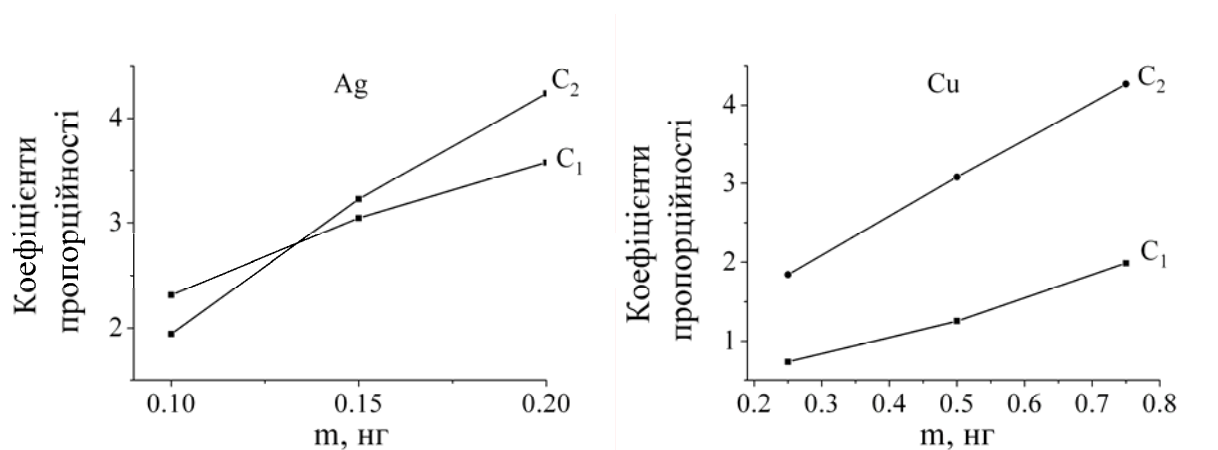


Рис. 4.11. Залежність коефіцієнтів пропорційності від початкової маси для срібла (а) і для міді (б)

В розділі 3 показано, що коефіцієнти C_1 та C_2 виражають долю вкладу джерел (джерела на поверхні графіту і джерела всередині графіту, відповідно) в сумарний сигнал, а вклад кожного з джерел обумовлює положення максимуму сумарного сигналу. Час максимуму сумарного

сигналу може змінюватись від часу максимуму сигналу з джерела на поверхні графітової печі (коли вклад джерела на поверхні в сумарний сигнал є набагато більшим, ніж вклад джерела, що знаходиться в об'ємі стінок графітової печі) до часу максимуму сигналу з джерела що знаходиться в об'ємі стінок графітової печі (коли це джерело повністю домінує). При малих початкових масах Ag вклад обох сигналів порівнянний. Внаслідок того, що при збільшенні початкової маси аналіта величина коефіцієнтів пропорційності C_1 та C_2 змінюється по-різному, доля вкладу в сумарний сигнал джерела з об'єму стінок графітової печі збільшується і спостерігається зміщення максимуму сумарного сигналу. При досягненні початковою масою срібла значення такого, що максимум сумарного сигналу співпадає з максимумом сигналу з джерела в об'ємі стінок печі, зміщення припиниться. Для підтвердження вищесказаного нами були змодельовані абсорбційні профілі при постійних кінетичних та дифузійних параметрах (в якості базових параметрів брали параметри для срібла (табл. 4.3)). Змінювались лише коефіцієнти C_1 та C_2 . Для того, щоб розрахувати C_1 та C_2 , були використані експериментальні залежності цих коефіцієнтів від початкової маси Ag (рис. 4.11). При цьому припускалось, що залежність коефіцієнтів C_1 та C_2 є лінійною в досить широкому діапазоні концентрацій. Далі було проведено лінійну апроксимацію експериментальних даних і за допомогою отриманих рівнянь розраховували C_1 та C_2 . В якості досліджуваного параметру використовували час максимуму сумарного сигналу t_{\max} . На рис. 4.12 показано зміну часу максимуму сигналу t_{\max} як функцію від початкової маси срібла. Можна відзначити, що при збільшенні початкової маси срібла від 0.01 до 0.33 нг, час максимуму сигналу збільшується, при початкових масах вище 0.33 нг, час максимуму сигналу не змінюється. Маса атомів $m_{\text{ср}}$, при якій зміщення максимуму сигналу закінчується, знаходиться в гарній відповідності з даними отриманими в роботі [96].

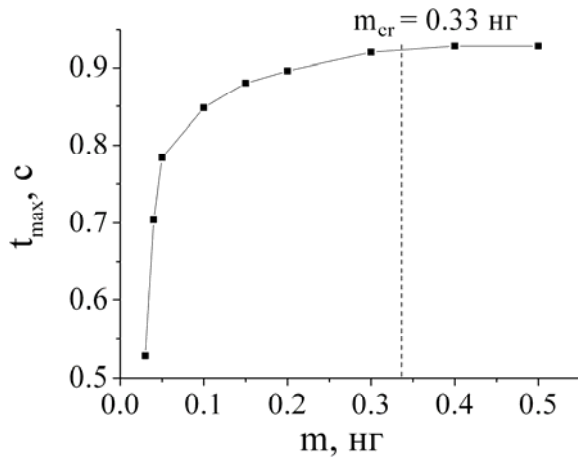


Рис. 4.12. Залежність часу максимуму атомно-абсорбційного сигналу від початкової маси срібла

Вплив коефіцієнтів пропорційності C_1 та C_2 (а значить вплив кожного з джерел вільних атомів) на сигнал призводить до того, що енергія утворення вільних атомів срібла, яка здобувається з експериментальних даних за допомогою інших моделей, змінюється при збільшенні початкової маси аналіта. На рис. 4.13 наведені результати отримані з експериментальних даних за допомогою дводжерельної моделі Рохас. Енергія утворення вільних атомів в області низьких температур (друге джерело) збільшується при збільшенні маси аналіта, в області високих температур (перше джерело) – залишається постійною. Зміна енергії утворення вільних атомів в області низьких температур (а значить і зміщення максимуму сигналу) закінчується при масі срібла порядку 0.4 нг.

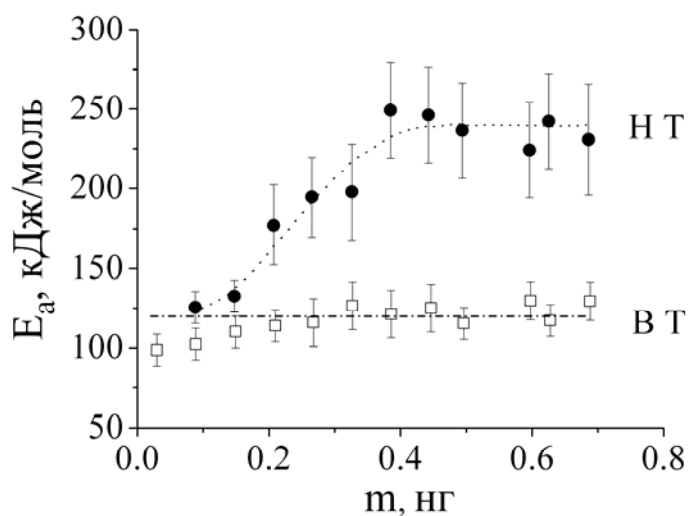


Рис. 4.13. Залежність енергії утворення вільних атомів від початкової маси срібла в області низьких (НТ) та високих (ВТ) температур [96]

Для підтвердження впливу коефіцієнтів пропорційності C_1 та C_2 на енергію утворення вільних атомів, модельні атомно-абсорбційні профілі були досліджені за допомогою двохджерельної моделі Рохас. При цьому було знайдено залежність функції $\ln W_m(t)$ (рівняння 1.19) від оберненої температури $1/T$ (рис. 4.14). Кут нахилу цієї кривої визначає величину енергії утворення вільних атомів E_a . Як видно з рис. 4.14, при збільшенні співвідношення C_2/C_1 кут нахилу в області високих температур не змінюється, а в області низьких температур кут нахилу збільшується при збільшенні співвідношення C_2/C_1 . При певному співвідношенні C_2/C_1 кут нахилу кривої перестав змінюватись і в області низьких температур. Тобто

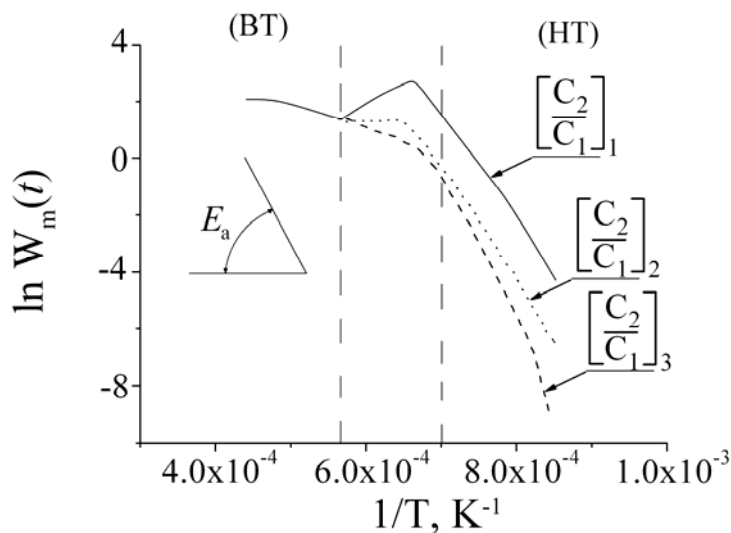


Рис. 4.14. Залежність функції $\ln W_m(t)$ (рівняння 1.19) від оберненої температури $1/T$ ($[\frac{C_2}{C_1}]_1 < [\frac{C_2}{C_1}]_2 < [\frac{C_2}{C_1}]_3$)

результати моделювання аналогічні експериментальним результатам наведеним на рис. 4.13.

Внаслідок більш сильної взаємодії міді з графітом, сигнал, що описує вихід атомів з об'єму стінок графітової печі, розширяється. Це призводить до того, що цей сигнал не може домінувати в сумарному сигналі. Тому для міді не спостерігається зміщення сигналу при збільшенні початкової маси аналіта.

4.4. Можливості практичного застосування дводжерельної кінетичної моделі процесів атомізації

Найбільшою проблемою при атомно-абсорбційному аналізі є підбір адекватних стандартних зразків для побудови калібрувального графіка. Для коректного аналізу необхідно, щоб матриця калібрувального розчину була максимально близькою до матриці проби. Інакше можна отримати недостовірні результати. Прикладом цього може бути відмінність графіків для градуювання для хрому в різних матрицях (рис. 4.15). Присутність бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в матриці призводить до зниження сигналу, хоча градуювальний графік стає при цьому більш лінійним.

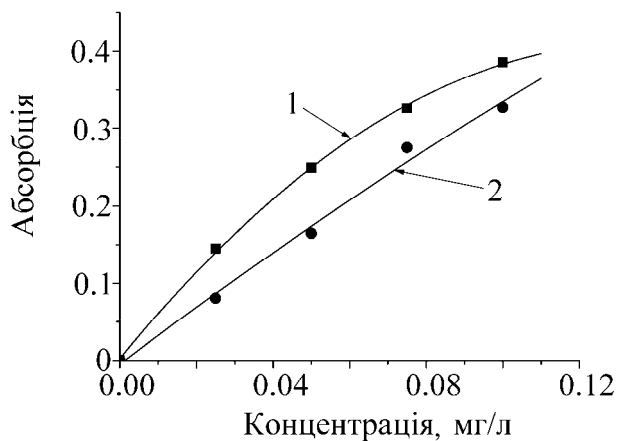


Рис. 4.15. Залежність абсорбції від концентрації хрому в різних матрицях: 1 – в присутності азотної кислоти, 2 – в присутності бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Але часто склад матриці при аналізі невідомий і підібрати стандартні зразки стає дуже складно. При відсутності стандартних зразків рекомендують використовувати метод стандартних добавок, що також не завжди розв'язує проблему. По-перше, добавки не завжди можна ввести в тій хімічній формі, яка відповідає формі елемента в пробі. По-друге, правильний результат може бути отриманий лише за умови, що графік, який будується при використанні методу стандартних добавок, є лінійним. Але ця умова не завжди виконується при складних матрицях (наприклад, при аналізі срібла в присутності надлишку хлорид-іону).

Вищевказані проблеми можуть бути розв'язані підбором індивідуальної методики пробопідготовки і/або аналізу. Однак, необхідно знайти критерій за допомогою якого можна було б визначити відповідність даної методики і визначити чи впливає матриця проби на результат аналізу.

Нами було запропоновано використовувати кінетичну модель атомно-абсорбційного сигналу для контролю впливу матриці проби на результат аналізу та вірогідності отриманих результатів аналізу.

В якості критерію пропонується використовувати відповідність кінетичних та дифузійних параметрів атомізації проби до параметрів атомізації калібрувальних розчинів. Поставлена мета у цьому випадку досягається тим, що в графітовій трубчатій печі послідовно атомізують пробу та калібрувальні розчини і вимірюють абсорбцію на резонансній лінії елементу, який аналізують (тобто отримують залежність абсорбції від часу), а після цього отримані залежності апроксимують виразом запропонованої феноменологічної моделі. Використання феноменологічної моделі дозволяє простежити фізичні та хімічні перетворення елементу в процесі аналізу, виявити випадки коли матриця проби зв'язує елемент у сполуки, які важко атомізуються, або навпаки, сполуки стають легко летючі. Ці хімічні перетворення змінюють умови атомізації, що веде до зміни значень кінетичних параметрів. Якщо матриця проби не заважає вимірюванню, то розраховані значення кінетичних параметрів (таких як енергія утворення вільних атомів E_a , передекспоненційні множники k_0^s , k_0^p) проби та розчинів для градування співпадають (близькі за значенням), у випадку коли матриця заважає, розраховані значення кінетичних параметрів значно відрізняються. Для перевірки цих тверджень були отримані атомно-абсорбційні сигнали срібла, що знаходиться в пробі у вигляді хлориду і нітрату (рис. 4.16). Описавши атомно-абсорбційні сигнали, були отримані параметри, які відрізняються (табл. 4.6).

Таким чином, описуючи сигнали калібрувального графіка і проби ми можемо отримати параметри, які описують фізико-хімічні процеси під час

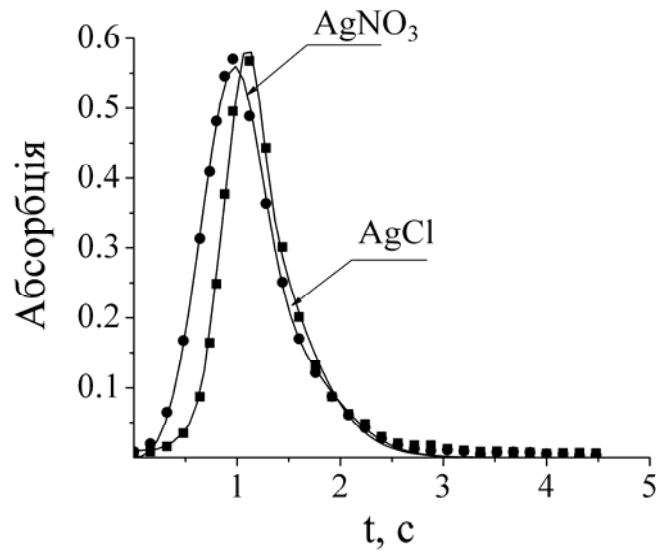


Рис. 4.16. Атомно-абсорбційні сигнали срібла, що знаходилось у вигляді різних хімічних сполук.

Таблиця 4.6.

Кінетичні та дифузійні параметри атомізації різних сполук срібла

Сполука	Температура атомізації, К	Дифузійні параметри		Кінетичні параметри		
		D_0^{gr} , м ² /с	E_{diff} , кДж/моль	k_0^s , с ⁻¹	k_0^p , с ⁻¹	E_a , кДж/моль
AgNO ₃	1973	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	76.6 ± 6.2	$(3.2 \pm 0.2) \times 10^8$	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^8$	228.6 ± 9.3
AgCl	1973	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	86.3 ± 4.0	$(9.0 \pm 1.9) \times 10^5$	$(8.0 \pm 1.7) \times 10^6$	212.1 ± 30.0

аналізу. Відповідність цих параметрів є критерій відповідності калібрувального графіка для проби, що аналізується.

Запропонований нами критерій контролю вірогідності аналізу був апробований при атомно-абсорбційному аналізі біологічних об'єктів рослинного походження. В якості тестового зразка використали сухий лишайник LICHEN MATERIAL IAEA-336, який був проаналізований багатьма аналітичними лабораторіями Євросоюзу і має Сертифікат складу NANRES-33.

Аналіз проб рослинного походження супроводжується рядом ускладнень. Перш за все це велика різноманітність форм в яких знаходяться хімічні елементи в таких пробах. Розподіл елементів в пробах рослинного походження є нерівномірним. Існує можливість втрат летючих елементів в процесі підготовки проби. Крім цього, проби рослинного походження зазвичай містять високі концентрації аніонів – нітрати, сульфати, галіди і т.д. і катіони – натрій, калій, кальцій, магній і т.д. Всі вони являються потенційними перешкодами для аналізу. В деяких випадках навіть необхідно застосовувати екстракцію розчинниками, щоб відділити аналіт від перешкоджаючої матриці. Тому для аналізу проб рослинного походження, в зарубіжній літературі рекомендують використовувати спеціальні стандартні зразки із садового листя (NBS orchard leaves standard) [61], але він не завжди доступний. Ми пропонуємо використовувати калібрувальні розчини виготовлені самостійно з стандартних складів водних розчинів солей металів, але при цьому контролювати за допомогою запропонованого методу можливість використання того чи іншого калібрувального розчину при аналізі проб рослинного походження.

Результати аналізу сухого лишайника LICHEN MATERIAL IAEA-336 представлені в таблиці 4.7.

Порівняння одержаних аналітичних даних з Сертифікатом складу NANRES-33 дає змогу стверджувати, що аналіз лишайників, з використанням запропонованого нами критерію контролю вірогідності аналізу, дає

можливість отримувати правильні результати при використанні доступних калібрувальних розчинів. Тобто, критерій контролю вірогідності можна використовувати при підборі методик пробопідготовки і аналізу за відсутності адекватних стандартних зразків.

Таблиця 4.7

Вміст хімічних елементів в еталоні LICHEN MATERIAL IAEA-336, мг/кг

Елемент	NAHRES-33		Методика ПФ НАНУ	
	Вміст	Довір. інтервал	Вміст	Довір. інтервал
Al	645	568-782	508	486-657
Co	0.29	0.25-0.34	0.33	0.26-0.39
Cr	1.06	0.9-1.2	2.0	1.6-2.9
Fe	428	381-475	410	395-420
Mn	63.4	56.5-70.4	65.7	52.5-78.2
Ni	1.65	0.6-4.0	3.9	3.5-4.3
Pb	4.9	4.3-5.5	3.5	2.8-4.2
Mo	0.15	-	0.32	0.2-0.43
Sr	12.7	8.2-10.4	7.9	7.2-8.5
Cu	-	2.3-5.2	3.2	3.0-3.5
Zn	-	18-36.6	27	19-32
Cd	0.117	0.10-0.134	0.135	0.121-0.143

Висновки до розділу 4

1. Розподіл проби залежить від того, у якій хімічній сполуці після стадії піролізу вона перебуває. Мідь і срібло, що після стадії піролізу знаходяться на графіті у вигляді вільного металу, утворюють частки субмікронного розміру. Цинк (знаходиться у вигляді оксиду) утворює тонкий шар на поверхні графіту. При підвищенні концентрації проби (для міді і

срібла) максимальний розмір частинок збільшується. Рівномірний розподіл часток срібла по поверхні графіту свідчить про переважання адатом-адатомних взаємодій. Для міді, яка накопичується в дефектних областях, характерно переважання адатом-поверхневих взаємодій.

2. Процес атомізації срібла визначається кількістю активних центрів на поверхні графітової печі.

3. За допомогою моделі отримані фундаментальні параметри, які визначають процес атомізації для міді, срібла та цинку. Отримані значення енергій утворення вільних атомів міді (153 ± 7 кДж/моль) та срібла (219 ± 9 кДж/моль) відповідає енергії десорбції атомів цих елементів з поверхні графіту. Значення енергії утворення вільних атомів цинку (185 ± 12 кДж/моль) відповідає енергії активації хімічної реакції карботермічного відновлення.

4. Запропонована модель дозволила пояснити явища затягування заднього краю атомно-абсорбційного сигналу міді та зміщення максимуму сигналу при підвищенні концентрації елементу в пробі для срібла і золота.

5. За міжнародними стандартами була перевірена можливість використання запропонованої моделі в якості критерію контролю вірогідності аналізу. Результати тестування свідчать, що застосування критерію контролю вірогідності аналізу гарантує точність та вірогідність визначення елементного складу.

Основні наукові результати розділу 4 опубліковані в роботах [13, 15-16, 18-21].

ВИСНОВКИ

1. Розроблено кінетичну модель процесів атомізації, яка базується на розв'язку одновимірного рівняння дифузії з двома незалежними джерелами. Одне джерело описує атомізацію атомів, що знаходяться на поверхні графітової печі, друге – утворення вільних атомів вглибині стінки графітової печі та їх вихід в аналітичну зону.

2. З'ясовано фізичний зміст параметрів кінетичної моделі процесів атомізації та вивчено їх вплив на форму аналітичного сигналу:

– передекспоненціальні фактори в рівняннях, що описують температурну залежність швидкостей утворення вільних атомів на поверхні та вглибині стінки графітової печі, обернено пропорційні позірному середньому часу перебування атомів у зв'язаному стані, їх кількісна величина залежить від кількості зіткнень атома зі стінками печі (пори) та ймовірності реадсорбції, яка залежить від здатності атомів взаємодіяти з графітом;

– доля вкладу кожного з джерел вільних атомів залежить від розподілу маси аналіту на поверхні і вглибині графіту і виражається відповідними коефіцієнтами пропорційності в рівнянні, що описує атомно-абсорбційний сигнал.

3. Показано, що для інтерпретації механізмів атомізації разом з енергією утворення вільних атомів необхідно використовувати передекспоненціальні фактори, за допомогою яких описують температурну залежність швидкостей утворення вільних атомів на поверхні та вглибині стінки графітової печі.

4. Апробація дводжерельної кінетичної моделі процесів атомізації показана на прикладі дослідження процесів атомізації міді, срібла та цинку. Отримані результати дозволяють говорити про такі закономірності:

– процес утворення вільних атомів залежить від стану поверхні атомізатора, стану проби, в якому вона перебуває після стадії піролізу, та спроможності проби взаємодіяти з графітовою поверхнею печі;

– процес десорбції є визначальним при атомізації міді та срібла; визначальним процесом при атомізації цинку є карботермічне відновлення оксиду цинку;

– швидкість процесів при атомізації срібла залежить від кількості активних центрів на поверхні графітової печі та їх стану, швидкість процесів при атомізації міді менш залежна від активних центрів;

– повільна дифузія (через досить сильну взаємодію з графітом) атомів міді призводить до затягування заднього краю атомно-абсорбційного профілю.

5. Зміщення максимуму сигналу при підвищенні початкової маси срібла (аналогічно і золота) в графітовій печі викликано не дробовим порядком кінетики, а більш швидким (порівняно з сигналом з поверхні атомізатора) ростом сигналу з джерела, що описує вихід атомів з графіту. Внаслідок більш сильної взаємодії міді з графітом сигнал з джерела, що описує вихід атомів з об'єму стінок графітової печі, розширюється. Тому цей сигнал не може домінувати в сумарному сигналі і зміщення піку для міді не спостерігається.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Чистые металлы: Сборник докладов 7-го Международного симпозиума «Чистые металлы». – Харьков: ИПЦ «Контраст», 2001. – 236 с.
2. Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы: Сборник докладов 8-го Международного симпозиума «Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы и сплавы». – Харьков: ИПЦ «Контраст», 2002. – 208 с.
3. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Наука, 1966. – 392 с.
4. Столярова И.А., Филатова М.П. Атомно-абсорбционная спектрометрия при анализе минерального сырья. – Л.: Недра, 1981. – 152 с.
5. Харламов И.П., Еремина Г.В. Атомно-абсорбционный анализ в черной металлургии. – М.: Металлургия, 1982. – 166 с.
6. Обухов А.И., Плеханова О.И. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 184 с.
7. Ермаченко Л.А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. Методическое пособие. – М.: Изд-во «Чувашия», 1997. – 208 с.
8. Методы анализа пищевых продуктов / Под ред. Ю.А. Клячко, С.М. Беленького. – М.: Наука, 1988. – 207 с.
9. Volynsky A.V. Modern atomic absorption spectrometry: achievements and future prospects // Book of Abstracts International Conference “Analytical chemistry and chemical analysis”. – Kyiv, Ukraine, 2005. – P. 71.
10. Волынский А. Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // ЖАХ. – 2003. – Т. 58. – С. 905-921.
11. Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. – Донецк: Изд-во ДонГУ, 1997. – 297 с.

12. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry—mechanisms of action / H.M. Ortner, E. Bulska, U. Rohr et al. // *Spectrochimica Acta, Part B.* – 2002. – Vol. 57. – P. 1835-1853.

13. Simulation of atomic absorption signals: A kinetic model with two independent sources / O.M. Buhay, Yu.V. Rogulsky, A.N. Kulik et al. // *Spectrochimica Acta, Part B.* – 2005. – Vol. 60. – P.491-503.

14. Рогульский Ю. В., Бугай А.Н., Кулик А. Н. Влияние пористости поверхности графитовой печи на атомизацию пробы // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2004. – Т. 71, № 2. – С. 259-263.

15. Дослідження розподілу проби на графітовій поверхні печі атомно-абсорбційного спектрометра методами растрової електронної мікроскопії / О.М. Бугай, П.О. Павленко, О.М. Кулик та ін. // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2005. – Т. 6, №4. – С. 702-707.

16. Кинетическая модель поступления свободных атомов в электротермический атомизатор / А.Н. Бугай, Ю. В. Рогульский, А. Н. Кулик, Л. Ф. Суходуб // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2005. – Т. 72, № 2. – С. 241-246.

17. Температура аналитической зоны в электротермическом анализаторе при атомно-абсорбционном анализе / Ю.В. Рогульский, Р.И. Холодов, А.Н. Бугай, А.А. Борисенко // *Вісник Сумського держуніверситету. Серія Фізика, математика, механіка.* – 2002. – №4-5. – С. 101-105.

18. Бугай О.М. Процеси при електротермічній атомізації та їх моделювання // *Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету.* – Суми: Вид-во СумДУ, 2006.– С. 41-42.

19. Бугай А.Н., Кулик А. Н., Рогульский Ю. В. Электротермическая атомизация в графитовой печи: кинетическая модель с двумя независимыми источниками // *Матеріали Відкритої Всеукраїнської конференції молодих вчених та науковців “Сучасні питання матеріалознавства”.* – Харків, Україна, 2003.– С. 21.

20. Бугай А.Н., Рогульский Ю. В., Кулик А. Н. Моделирование процессов атомизации в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии и его практическое применение // III Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. –Харків, Україна, 2005.– С. 5.

21. Buhay O.M., Rogulsky Yu.V., Kulik A.N. Electrothermal atomization in graphite furnace: A kinetic model with two independent sources // Book of Abstracts International Conference “Analytical chemistry and chemical analysis”. – Kyiv, Ukraine, 2005. – P. 105.

22. L'vov B.V. Interpretation of atomization mechanisms in electrothermal atomic absorption spectrometry by analysis of the absolute rates of the processes // Spectrochimica Acta, Part B. – 1997. – V.52. – P. 1-23.

23. Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А. Фундаментальные исследования Электротермической атомизации в аналитической спектроскопии // Изв. АН СССР сер.физ. 1989. – Т.53, №9. – С. 1821-1828.

24. Львов Б.В. Современное состояние и основные проблемы атомно-абсорбционного анализа: Обзор. // ЖАХ. – 1971. – Т.26, №3. – С. 590-608.

25. Львов Б.В. Проблемы атомизации веществ в атомно-абсорбционном анализе и некоторые применения атомно-абсорбционной спектроскопии: Дис. ...д-ра физ.-мат. наук. – Л.: ГИПХ, 1972. – 397 с.

26. Black S.S., Riddle M.R., Holcombe J.A. A Monte Carlo Simulation for Graphite Furnace Atomization of Copper // Appl. Spectrosc. – 1986. – Vol. 40, №7. – P. 925-933.

27. McNally J., Holcombe J.A. Existence of Microdroplets and Dispersed Atom on the Graphite Surface in Electrothermal Atomizer // Anal.Chem. – 1987. – Vol. 59, №8. – P. 1105-1112.

28. Guell O.A., Holcombe J.A. Monte Carlo optimization of graphite furnace geometry and sample distribution for copper // Spectrochimica Acta, Part B. – 1988. – Vol. 43. – P. 459-480.

29. Wang P., Majidi V., Holcombe J.A. Copper atomization mechanisms in graphite furnace atomizers // *Anal.Chem.* – 1989. – Vol. 61, №3. – P. 2652-2658.

30. Fuller C.W. A kinetic theory of atomisation for non-flame atomic-absorption spectrometry with a graphite furnace. the kinetic and mechanism of atomization for copper // *Analyst.* – 1974. – Vol. 99. – P. 739-744.

31. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ: (Методы аналитической химии). – М.: Химия, 1982. – 224 с.

32. Львов Б.В., Баюнов П.А. Влияние проникновения раствора внутрь стенки графитовой печи и полидисперсного сухого остатка пробы на форму аналитического сигнала в атомно-абсорбционной спектрометрии // *ЖАХ.* – 1985. – Т.40, №4. – С. 614-625.

33. Львов Б.В. Механизм термического разложения нитратов металлов в графитовых печах для атомно-абсорбционного анализа // *ЖАХ.* – 1990. – Т.45, №11. – С. 2144-2148.

34. Львов Б.В. Роль свободного углерода в газовой фазе при карботермическом восстановлении оксидов в графитовых печах для атомно-абсорбционного анализа // *ЖАХ.* – 1984. – Т.39, №11. – С. 1206-1212.

35. Львов Б.В., Савин А.С. Автокаталитический механизм карботермического восстановления труднолетучих оксидов в графитовых печах для атомно-абсорбционного анализа // *ЖАХ.* – 1983. – Т.38, №11. – С.1925-1932

36. Львов Б.В., Яценко Л.Ф. Карботермическое восстановление оксидов цинка, кадмия, свинца и висмута в графитовых печах для атомно-абсорбционного анализа в присутствии органических соединений // *ЖАХ.* – 1984. – Т.39, №10. – С. 1773-1780.

37. Львов Б.В., Романова Н.П. Механизм формирования всплесков абсорбционного сигнала в процессе карботермического восстановления оксидов в графитовых печах для атомно-абсорбционного анализа // *ЖАХ.* – 1990 – Т.45, №3. – С. 506-517.

38. Chung C.H. Atomization mechanism with Arrhenius plot taking the dissipation function into account in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal.Chem.* – 1984. – Vol.56, №4. – P. 2714-2720.

39. Ахметов Н.С. Неорганическая химия: 2-е изд. – М.: Высшая школа, 1975. – 672 с.

40. Жданов В.П. Скорость химической реакции. – Новосибирск: Наука, 1986. – 102 с.

41. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ: 3е изд. – М.: Химия, 1985. – 592 с.

42. Химия. Справочное руководство: Пер. с нем. – М.: Химия, 1975. – 567 с.

43. Bozdogan A.E. A method for the determination of the kinetic parameters relevant to atom formation processes in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochimica Acta, Part B.* – 1999. – Vol. 54. – P. 557-569.

44. Van den Broek W.M.G.T., De Galan L. Supply and removal of sample vapor in graphite thermal atomizers // *Anal. Chem.* – 1977. – Vol. 49. – P.2176-2186.

45. Akman S., Bektas S., Genc O. A novel approach to the interpretation of graphite furnace atomic absorption. signals // *Spectrochimica Acta, Part B.* – 1988. – Vol. 43. – P. 763-772.

46. Rojas D., Olivares W. A method for the determination of the kinetic order and energy of the atom formation process in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS) // *Spectrochimica Acta, Part B.* – 1992. – Vol. 47. – P. 387-397.

47. An approach to the determination of the kinetic parameters for atom formation in electrothermal atomic absorption spectrometry / Y. Xiu-Ping, N. Zhe-Ming, Y. Xiao-Tao, H. Guo-Qiang // *Spectrochimica Acta, Part B.* – 1993. – Vol. 48. – P. 605-624.

48. Gilmutdinov A.Kh., Fishman I.S. The theory of sample transfer in semi-closed atomizers for atomic absorption spectroscopy // *Spectrochimica Acta, Part B.* – 1984. – Vol. 39. – P. 171-192.

49. Николаев Г.И., Немец А.М. Атомно-абсорбционная спектрометрия в исследовании испарения металлов. – М.: Металлургия, 1982. – 152 с.

50. Николаев Г.И., Алесовский В.Б. Атомно-абсорбционный спектральный метод определения коэффициентов диффузии атомов металлов в атмосфере инертного газа // *ЖТФ.* – 1964. – Т.34. – С. 753-756.

51. Hirschfelder J.D., Curtis Ch.F., Bird R.B. *Molecular Theory of Gases and Liquids.* – New York: 1954.

52. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. – М.: 1960.

53. Львов Б.В., Николаев В.Г. Расчет коэффициентов диффузии паров металлов в аргоне применительно к задачам электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1987. – Т. 46, № 1. – С. 7-12.

54. Рогульський Ю.В., Холодов Р., Суходуб Л.Ф. Дослідження дифузії пари металу атомно-абсорбційним методом // *УФЖ.* – 1999. – Т.44, №4. – С. 529-534.

55. Sadagoff Yu.M. Measurement of the diffusion coefficient of metal vapors in graphite furnaces // *Spectrochimica Acta, Part B.* – 2000. – Vol. 55. – P. 907-915.

56. Sadagoff Yu. M., Dedina J. Atom diffusion in furnaces – models and measurement // *Spectrochimica Acta, Part B.* – 2002. – Vol. 57. – P.535-549.

57. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью: Методическое пособие для практического использования в санитарно-гигиенических исследованиях. – М.: ПАИМС, 1999. – 219 с.

58. Кюрегян С.К. Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. – М.: Химия, 1985. – 319 с.

59. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
60. Czobik E.J., Matousek J.P. Interference effects in furnace atomic absorption spectrometry // *Anal.Chem.* – 1978. – Vol. 50. – P.2-10.
61. Analytical methods for graphite tube atomizers / Editor: E. Rothery. – Varian Publication № 85-100848-00. – 1988. – 193 с.
62. Tsalev D. L., Slaveykova V. I., Mandjukov P. B. Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta Rev.* – 1990. – Vol. 13. – P. 225-274.
63. Volynsky A.B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2004. – Vol. 59. – P. 1799-1821.
64. Volynsky A.B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2000. – Vol. 55. – P. 103-150.
65. Volynsky A.B. Investigation of the mechanisms of the action of chemical modifiers for ETAAS: What for and how? // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1998. – Vol. 53. – P. 139-149.
66. Волинский А.Б. Систематический подход к устранению матричных влияний в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – М., 2001. – 47 с.
67. А.С. Алемасова, А.М. Рокурн, І.О. Шевчук. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. Навчальний посібник. – Севастополь: "Вебер", 2003. – 308с.
68. Свойства конструкционных материалов на основе углерода / Нагорный В.Г., Котосонов А.С., Островский В.С. и др.; Под ред. В.П. Соседова. – М.: Металлургия, 1975. – 336 с.
69. Benesovsky F. Carbides // *Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie.* – 4th edition. – Weinheim: Verlag Chemie, 1975. – Vol. 9. – P. 122-136.

70. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. Справ. изд. – Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение, 1988. – 320 с.

71. Volynsky A. B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I General approach // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1998. – Vol. 53. – P. 509-535.

72. Volynsky A. B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1998. – Vol. 53. – P. 1607-1645.

73. Alvarez M., Carrion N., Gutierrez H. Effect of atomization surfaces and modifiers on the electrothermal atomization of cadmium // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1995. – Vol. 50. – P. 1581-1594.

74. Alvarez M., Carrion N., Gutierrez H. Effect of atomization surfaces and modifiers on the kinetics of copper atomization in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1996. – Vol. 51. – P. 1121-1132.

75. Rohr U. Korrosionsphänomene und Wirkungsmechanismen in der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie: Ph. D. Thesis. – Darmstadt, 1996.

76. Observation of pre-atomization events on electrothermal atomizer surfaces / V. Majidi, R.G. Smith, R.E. Bossio et al. // *Spectrochimica Acta, Part B.* – 1996. – Vol. 51. – P. 941-959.

77. Eloi C.C., Robertson J.D., Majidi V. Investigation of high temperature reactions on solid substrates with Rutherford backscattering spectrometry: interaction of cadmium, lead and silver with a phosphate modifier // *Journal of Anal. Atomic Spectrometry.* – 1993. – Vol. 8. – P.217-222.

78. Eloi C.C., Robertson J.D., Majidi V. Rutherford backscattering spectrometry investigation of the effects of oxygen and hydrogen pretreatment of pyrolytically coated graphite on Pb atomization // *Anal. Chem.* – 1995.– Vol. 67. – P.335-340.

79. Eloi C.C., Robertson J.D., Majidi V. Rutherford backscattering spectrometry investigation of the permeability of pyrolytically coated graphite substrates // *Applied Spectroscopy*. – 1997. – Vol. 51, №2. – P.236-239.

80. Majidi V., Robertson J.D. Investigation of high temperature reactions on solid substrates with Rutherford backscattering spectrometry: interaction of palladium with selenium on heated graphite surfaces // *Spectrochimica Acta, Part B*. – 1991. – Vol. 46. – P. 1723-1733.

81. Bulska E., Thybush B., Ortner H.M. Surface and subsurface examination of graphite tubes after electrodeposition of noble metals for electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochimica Acta, Part B*. – 2001. – Vol. 56. – P. 363-373.

82. Smets B. Atom formation and dissipation in electrothermal atomization // *Spectrochimica Acta, Part B*. – 1980. – Vol. 35. – P. 33-41.

83. Jackson J.G., Fonseca R.W., Holcombe J.A. Migration of Ag, Cd and Cu into highly oriented pyrolytic graphite and pyrolytic coated graphite // *Spectrochimica Acta, Part B*. – 1995. – Vol. 50. – P. 1837-1846.

84. Fonseca R.W., McNally J., Holcombe J.A. Mechanisms of vaporization for silver and gold using electrothermal atomization // *Spectrochim. Acta, Part B*. – 1993. – Vol. 48. – P. 79–89.

85. Hahn L., Müller-Vogt G., Wendl W. Role of oxygen in the determination of oxide forming elements by electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 1. Effect of oxygen on the reactions of thallium // *Journal of Anal. Atomic Spectrometry*. – 1993. – Vol. 8. – P.223-227.

86. Role of oxygen in the determination of oxide forming elements by electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 2. Effect of oxygen on the reactions of thallium, bismuth and lead in uncoated furnaces, pyrolytic coated furnaces and on platforms / G. Müller-Vogt, L. Hahn, H. Muller et al. // *Journal of Anal. Atomic Spectrometry*. – 1995. – Vol. 10. – P.777-783.

87. Müller-Vogt G., Weigend F., Wendl W. Role of oxygen in the determination of oxide forming elements by electrothermal atomic absorption

spectrometry. Part 3. Effect of oxygen on the reactions of tin in uncoated, pyrolytically coated and zirconium carbide coated graphite tube atomizers // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1996.– Vol. 51. – P. 1133–1137.

88. Atomization mechanisms of gold from thermally decomposed and crudely roughened pyrolytically coated graphite furnaces using electrothermal atomization / S. Imai, M. Hayashi, Y. Nishiyama et al. // *Anal. Sciences.* – 1998. – Vol. 14. – P. 831-834.

89. Permanent iridium modifier deposited on tungsten and zirconium-treated platform in electrothermal atomic absorption spectrometry: vaporization of bismuth, silver and tellurium / V.I. Slaveykova, L. Lampugnani, D.L. Tsalev et al. // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1999.– Vol. 54. – P. 455–467.

90. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality / D.L. Tsalev, V.I. Slaveykova, L. Lampugnani et al. // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2000. – V.55. – P. 473–490.

91. Chen G., Jackson K.W. Low-temperature migration of lead, thallium, and selenium onto a palladium modifier during the analysis of solutions and slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1996. – Vol. 51. – P. 1505–1515.

92. Chen G., Jackson K.W. Wall-to-platform migration in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 2. Low-temperature migration characteristics of thallium, lead, cadmium, and manganese during thermal pretreatment // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1998. – Vol. 53. – P. 981–991.

93. Redhead P.A. Thermal desorption of gases // *Vacuum.* – 1962. – Vol. 12. – P. 203-211.

94. Arthur J. R., Cho A. Y. Adsorption and desorption kinetics of Cu and Au on (0001) graphite // *Surface Science.* – 1973. – Vol. 36. – p.641-660.

95. Cathum S.J., Chakrabarti C.L. Investigation of the order of copper atomization at the absorbance maximum in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1991. – Vol. 46. – P. 35-44.

96. Rojas D., Olivares W. Electrothermal atomization of silver in graphite furnaces. Part 1. A two-precursor mechanism // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1995. – Vol. 50. – P. 1011–1030.

97. Пупышев А.А., Музгин В.Н. Использование термодинамики для изучения, прогнозирования и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров // *ЖАХ.* - 1995. - Т.50, №7.- С. 694-704.

98. Пупышев А.А., Музгин В.Н. Методические вопросы термодинамического моделирования атомизации элементов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // *ЖАХ.* – 1993. – Т.48, №5. – С. 774-794.

99. Термодинамическое моделирование атомизации элементов в пламенах ацетилен-воздух, ацетилен-оксид азота (I), пропан (бутан)-оксид азота (I) и метилацетилен-воздух / А.А. Пупышев, В.Н.Музгин, Н.Л. Васильева и др. // *ЖАХ.* – 1993. – Т.48, №8. – С. 1378-1386.

100. L'vov B.V. A physical approach to the interpretation of the mechanisms and kinetics of analyte release in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochimica Acta, Part B.* – 1997. – Vol. 52. – P.1-23.

101. Мурадов В.Г. Атомно-абсорбционная спектроскопия в термодинамических исследованиях. – Ульяновск: Изд-во Ульяновского пединститута, 1975.– 75 с.

102. Кацков Д.А. Теория и новые способы электротермической атомизации в атомно-абсорбционном анализе: Дис. ...д-ра техн. наук. – Л.:1989. – 430 с.

103. Кацков Д.А., Орлов Н.А. Атомно-абсорбционный анализ геологических образцов. Электротермическая атомизация. – Апатиты: Наука, 1990. – 106 с.

104. Frech W., Zhou N.G., Lundberg E. A critical study of some methods used to investigate atom formation processes in GFAAS // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1982. – Vol. 37. – P. 691-702.

105. Holcombe J.A. Fallacies in deducing gas phase reactions in electrothermal atomization through the use of Arrhenius plots // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1989 – Vol. 44. – P. 975-983.

106. Xiu-ping Y. Improvement of the Smets method in electrothermal atomic-absorption spectrometry // *Talanta* – 1990. – Vol. 37, №2. – P. 167-171.

107. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Langford C.H. Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal.Chem.* – 1976. – Vol. 48. – P. 1792-1807.

108. Садагов Ю.М., Лаптев С.А. Формирование аналитических сигналов в графитовых печах // *ЖАХ.* – 1998. – Т. 53, №10. – С. 1051-1059.

109. Theoretical analysis of atom formation-time curves for HGA-74 / S. Akman, A. Genc, A.R. Ozdural et al. // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1980. – Vol. 35. – P. 373-378.

110. Рогульский Ю.В., Холодов Р.И., Суходуб Л.Ф. Кинетическая модель атомно-абсорбционного сигнала // *ЖАХ.* – 2000. – Т.55, №4. – С. 1-6.

111. Рогульський Ю.В., Холодов Р., Суходуб Л.Ф. Кінетична модель атомно-абсорбційного сигналу // *УФЖ.* – 2001. – Т. 46, №4. – С. 436–442.

112. Three-dimensional modeling of the analyte dynamics in electrothermal atomizers for analytical spectrometry: influence of physical factors / A.Kh. Gilmutdinov, R.M. Mrasov, A.R. Somov et al. // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1995. – Vol. 50. – P. 1637-1654.

113. Monte Carlo simulation of electrothermal atomization on a desktop personal computer / T.E. Histen, O.A. Guell, I.A. Chavez, J.A. Holcombe // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1996. – Vol. 51. – P. 1279-1289.

114. Aller A.-J. A model for the determination of the activation energy and the order of release of the atom formation in electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2001. – Vol. 56. – P. 1441-1457.

115. Guell O.A., Holcombe J.A. Monte Carlo optimization of signal-to-noise ratio for electrothermal atomizers // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1988. – Vol. 43. – P. 459-480.
116. Musil J., Rubeska I. Mathematical model of electrothermal atomisation signals based on free atom redeposition. // *Analyst.* – 1982. – Vol. 107. – P. 588-590.
117. Дробышев А.И. Основы спектрального анализа: Учеб. пособ. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1997. – 200 с.
118. Блок управления БУ-36. Техническое описание и инструкция по эксплуатации: АЯЕ 2.390.009 ТО. – Сумы: ПО «Электрон», 1988. – 66 с.
119. Спектрофотометр атомно-абсорбционный С-115-М1. Техническое описание и инструкция по эксплуатации: 2.851.034-04 ТО СССР – М.: Внешторгиздат, 1989. – 47 с.
120. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Методические рекомендации. – Сумы: ПО «Электрон», ЦЕЛ, 1994, – 36 с.
121. Levenberg K. A method for the solution of certain problems in least squares // *Quart. Appl. Math.* – 1944. – Vol. 2. – P. 164–168.
122. Marquardt D. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters // *SIAM J. Appl. Math.* – 1963. – Vol. 11. – P. 431–441.
123. Corrosion of transversely heated graphite tubes by iron and lanthanum matrices / Ortner H.M., Rohr U., Schlemmer et al. // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2002. – Vol. 57. – P. 243-260.
124. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // *УФН.* – 1975. – Т. 117. – С. 401-407.
125. Соколов И.М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // *УФН.* – 1986. – Т.150, №2. – С. 221-255.
126. Separation of metal vapors for atomic spectroscopy techniques by high-temperature chromatography on graphite / I.L. Grinshteyn, V.A. Kopeikin, L.A. Vasilieva et al. // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1997. – V.52. – P. 1421-1430.

127. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л. Исследование химического взаимодействия меди, золота и серебра с углеродом атомно-абсорбционным методом с электротермическим атомизатором // Журнал прикладной спектроскопии. – 1979. – Т. 30, № 5. – С. 787-793.

128. Нестационарная структура атомных и молекулярных слоев в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Теневая спектральная киносъемка атомов серебра / А.Х. Гильмутдинов, Ю.А. Захаров, В.П. Иванов, А.В. Волошин // ЖАХ. – 1993. – Т.48, №1. – С. 28-45.

129. Рогульский Ю.В., Холодов Р.И., Суходуб Л.Ф. Определение скорости разогрева графитовой печи для атомно-абсорбционной спектрометрии // ЖАХ. – 1999. – Т.54, №10. – С. 1077-1080.

130. Temporal and spatial temperature distributions in transversely heated graphite tube atomizers and their analytical characteristics for atomic absorption spectrometry / M. Sperling, B. Welz, J. Hertzberg et al. // Spectrochim. Acta, Part B. – 1996. – Vol. 51. – P.897-930.

131. Рогульський Ю.В. Кінетична модель процесів електротермічної атомізації в атомно-абсорбційному спектрометрі: Дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.01. – Суми, 2000. – 145 с.

132. Розбери Ф. Справочник по вакуумной технике и технологии: Пер. с англ. – М.: Энергия, 1972. – 456 с.

133. Перри Дж. Справочник инженера-химика. Т.1. – Л.: Химия, 1969. – 640 с.

134. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. - М.: Физматгиз, 1963. – 708 с.

135. Голиков Г.А. Руководство по физической химии: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1988. – 383 с.

136. Ganz E., Sattler K., Clarke J. Scanning tunneling microscopy of Cu, Ag, Au and Al adatoms, small clusters, and islands on graphite // Surf. Sci. – 1989. – Vol. 219 – P. 33–67.

137. The impact of size-selected Ag-clusters on graphite: an STM study / Carroll S. J., Weibel P., von Issendorff B. et al. // *J. Phys.:Condens. Matter.* – 1996. – Vol. 8. – P.617-624.
138. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.
139. Akman S., Genc O., Bektas S. Investigation of the atomization mechanism of copper, platinum, iridium and manganese in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1991. – Vol. 46. – P.1829-1839.
140. Сурский Г.А., Авдеенко М.А. Применение метода атомной абсорбции для изучения процесса испарения примесей из графита // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1972. – Т. 27, №4. – С. 564-566.
141. Rohrer C., Wegscheider W. The atomization of silver in graphite furnace atomic absorption spectrometry – a Monte Carlo study of physical parameter // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1993. – Vol. 48. – P.315-329.
142. Chakrabarti C.L., Cathum S.J. Arrhenius plots for activation energy of atomization in graphite-furnace atomic-absorption spectrometry // *Talanta.* – 1991. – Vol.38, №2. – P. 157-166.
143. Gornuchkin I.B., Smith B.W., Winefordner I.D. A kinetic study of diffusion in the electrothermal atomizer with a graphite filter by laser excited atomic fluorescence // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1996. – Vol. 51. – P. 1679-1693.
144. McNally J., Holcombe J.A. Topology and vaporization characteristics of palladium, cobalt, manganese, indium and aluminium on a graphite surface using electrothermal atomic absorption // *Anal. Chem.* – 1991. – V.63. – P.1918-1926.
145. Fonseca R.W., Guell O., Holcombe J. A. Electrothermal atomization of copper from graphite and tantalum surfaces // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1990. – V.45. – P.1257-1264.

146. L'vov B.V., Novichikhin A.V., Polzik L.K. Critical comments on the application of the adsorption/desorption concept in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1992. – V.47. – P.289-296.
147. Weisweller W., Nageshwar G.D. Pseudo diffusion of nonvolatile metals in electro graphite // *Carbon.* – 1975. – V.13. – P. 175-180.
148. Weisweller W., Alavi M. Anisotrope Diffusionkinetik von Metallen und Carbiden in Pyrographit // *Ber. Dt. Keram. Ges.* – 1976. – V.53. – P. 179-183.
149. Comparison of the energetics of desorption of solution and vapour phase deposited analytes in graphite furnace atomic absorption spectrometry / S. Lynch, R.E. Sturgeon, V.T. Luong et al. // *Journal of Anal. Atomic Spectr.* – 1990. – V.5. – P. 311-319.
150. Васильева Л.А., Гринштейн И.Л., Кацков Д.А. Атомно-абсорбционный анализ с атомизатором «печь с графитовым фильтром» // *ЖАХ* – 1993. – Т. 48, №8. – С.1345-1354.
151. Diffusion of molecular vapors through heated graphite / D.A. Katskov, R. Schwarzer, P.J.J. Marais, R.I. McGrindle // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1995. – V.50. – P. 763-780.
152. Zhou N.G., Frech W., de Galan L. On the relationship between heating rate and peak height in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1984. – V.39. – P. 225-235.
153. Holcombe J.A., Rayson G.D. Analyte distribution in graphite furnace atomizers // *Prog. Anal. At. Spectrosc.* – 1983. – V. 6. – P. 225-251.
154. Rojas D. Electrothermal atomization of silver in graphite furnaces. Part 2. Effects of copper, ascorbic acid and Triton X-100 // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1995. – V.50. – P. 1031–1044.
155. Berglund M. Towards multielement electrothermal atomic absorption spectrometry: Diss. Umea University, 1995. (ISBN 91-7191-023-9).
156. Minot C., Bigot B., Hariti A. A theoretical investigation of the two-dimensional growth of silver clusters: the silver bubble // *Surf. Sci.* – 1988. – V. 203 – P. 525-553.

157. Проценко І.Ю., Саєнко В.А. Тонкі металеві плівки (Технологія та властивості). – Суми: Вид-во СумДУ, 2002. – 187 с.
158. Slaveykova V., Manev S., Lazarov D. Application of the Kelvin equation to vaporization of silver and gold in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1995. – V.50. – P. 1725–1732.
159. Казенас Е.К., Чижигов Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Изд-во “Наука”, 1976. – 342 с.
160. Chen H.-K. Kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide // *Scand. J. Metallurgy.* – 2001. – V. 30. – P. 292-296.
161. Murray J.P., Steinfeld A., Fletcher E.A. Metals, nitrides, and carbides via solar carbothermic reduction of metal oxides // *Energy.* – 1995. – V. 20, №7. – P. 695-704.
162. Павлюченко М.М, Шелкановцева Н.А. Кинетика и механизм восстановления окиси и закиси меди твердым углеродом // *Гетерогенные химические реакции: Сборник статей.* – Минск: Изд-во МВСС и ПОБССР, 1961. – С. 212-224.
163. Гринштейн И.Л., Васильева Л.А., Кацков Д.А. Влияние взаимодействия паров металлов со стенкой атомизатора на процесс транспорта атомов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1987. – Т. 46, № 1. – С. 13-20.