

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ Pb, Cd, Bi И Zn В МЕТОДЕ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Н. Н. Адамович, А. А. Пупышев

Степень антропогенного влияния на окружающую среду возрастает, сдерживание и уменьшение этого воздействия невозможно без аналитического контроля уровня загрязнения, в частности, тяжелыми металлами (свинцом, ртутью, кадмием, цинком, висмутом, кобальтом, никелем и др.). Уровень загрязнения тяжелыми металлами в различных природных объектах часто контролируется высокочувствительным методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием графитовой печи или металлических атомизаторов. В лаборатории физико-химических методов исследования ИГГ УрО РАН подобные исследования выполняются на атомно-абсорбционных спектрометрах – AA-6300 (фирмы Shimadzu) и ContrAA 700 (Analytik Jena). **Правильному определению содержания тяжелых металлов в методе электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии препятствуют различные несектральные и сектральные матричные помехи, возникающие на стадии атомизации элементов.** Одним из наиболее эффективных способов устранения таких помех при атомизации элементов в графитовой печи является использование химических модификаторов. Химический модификатор представляет собой реагент или смесь реагентов, добавляемых для изменения химического состава матрицы пробы (модификация состава пробы), материала поверхности атомизатора (модификация поверхности атомизатора) и его газовой фазы (модификация газовой фазы). Химическая модификация нацелена на изменение химического состава термодинамической системы атомизатора на стадиях высушивания пробы, ее пиролиза и атомизации аналита. Это позволяет реформировать термостабильность определяемых элементов и/или матрицы (изменение летучести аналитов или/и матрицы, а также температуры пиролиза и атомизации), лучше разделять селективный и фоновый сигналы поглощения при электротермической атомизации, а также улучшать метрологические показатели методик анализа. Применение химической модификации в некоторых случаях позволяют снизить пределы обнаружения элементов.

Цель работы – систематизация экспериментальных данных по термодинамическому поведению элементов на различных стадиях температурно-временной программы атомизации, выявление степени влияния различных экспериментальных фак-

торов на температуры стадии высушивания, пиролиза и атомизации элементов, оценка границ применимости накопленных экспериментальных данных для создания и проверки теоретических моделей, опробование различных модельных представлений данных процессов и выдача методических рекомендаций по условиям проведения анализа.

Методы моделирования. Для изучения поведения элементов на различных стадиях атомизации использован метод равновесного термодинамического моделирования (ТДМ), заключающийся в анализе поведения многокомпонентной гетерогенной высокотемпературной системы на основе расчета ее полного равновесного химического состава в экстремуме термодинамического потенциала [4, 5] (максимизация энтропии или минимизация энергии Гиббса) при учете большинства потенциально возможных в равновесии компонентов. Основные принципы моделирования применительно к электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии и используемые допущения, подробно рассмотрены в [6], сводятся к следующему:

- в неравновесной термодинамической системе графитовой печи (электротермического атомизатора) можно выделить квазиравновесные подсистемы, соответствующие основным стадиям термодинамического преобразования пробы (аналит, матрица, сопутствующие компоненты) и химического модификатора: сушка, пиролиз, атомизация и очистка;

- проба, имеющая матрицу, и химический модификатор на поверхности атомизатора (испарителя) представляют собой достаточно “толстый”, по сравнению с параметрами кристаллической решетки, слой, в котором нижняя зона контактирует и химически взаимодействует с материалом поверхности, а верхняя – нет;

- химический состав выделяемых в графитовой печи квазиравновесных подсистем соответствует реальным соотношениям компонентов, причем для зоны пробы, контактирующей с материалом поверхности атомизатора, принимается молярное соотношение $\text{углерод/проба} = 10$;

- термодинамические процессы в каждой из этих подсистем рассматриваются в строгой последовательности термических преобразований компонентов пробы и химического модификатора: сушка (раствор); пиролиз и начальный период атомизации (сухой остаток на поверхности атомизатора); конеч-

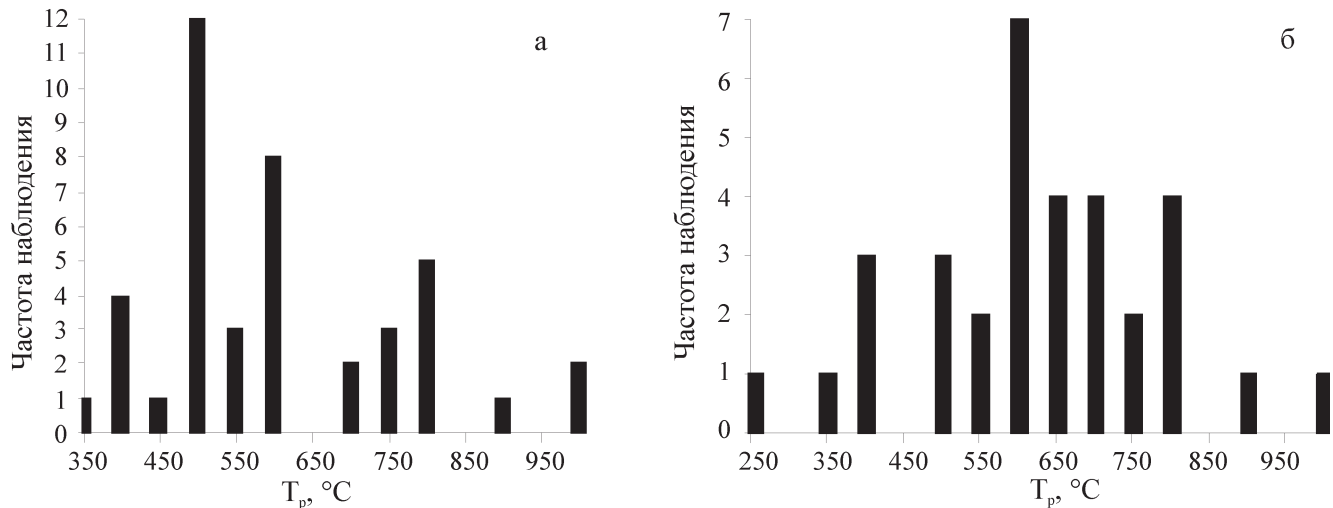


Рис. 1. Частоты наблюдения в различных публикациях экспериментальных температур стадии пиролиза свинца T_p для безматричных водных растворов (а) и в присутствии хлоридных матриц (б) [2].

ный период атомизации (газовая фаза атомизатора). Конечный равновесный состав предыдущей термодинамической подсистемы является исходным химическим составом для последующей подсистемы;

- аналит равномерно распределен в зонах “толстого” слоя пробы с матрицей и химическим модификатором;

- между всеми компонентами подсистем (аналит, матрица пробы, химический модификатор, материал поверхности атомизатора или испарителя, атмосфера атомизатора) возможны любые химические реакции, вероятность осуществления которых определяется термодинамическими характеристиками составляющих системы, с образованием индивидуальных веществ и ограниченных разбавленных конденсированных растворов;

- скорость выхода газообразных компонентов проб и химического модификатора из конденсированного остатка на поверхности атомизатора пропорциональна равновесному парциальному давлению этих компонентов в подсистеме.

Одними из наиболее эффективных программ, реализующих такие расчеты, являются программные комплексы (ПК) АСТРА. 4 и HSC Chemistry, последняя позволяет проводить расчеты с учетом гидролиза исследуемых веществ в системе, что особенно важно при моделировании стадии сушки водных растворов. Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО. База данных является составной частью программного комплекса. Основу информации в базе данных составляют термодинамические, теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ, систематизированные в Институте высоких температур РАН, Национальном бюро стандартов США, опубликованные в ряде справочников, а также рас-

считанные в Московском государственном техническом университете по молекулярным, калориметрическим и спектроскопическим данным.

Результаты и обсуждение. К настоящему времени накоплено и опубликовано огромное количество экспериментальных данных по изучению стадий пиролиза и атомизации элементов в чистых растворах, разнообразных матрицах, без и в присутствии неорганических химических модификаторов. Однако эта обширная информация чрезвычайно неэффективно используется в практическом анализе, поскольку эти данные рассеяны по большому числу несистематизированных публикаций. Поэтому при разработке методик анализа и выборе конкретного химического модификатора для определения заданного элемента в каком-то типе проб необходимо экспериментально подбирать из множества возможных вариантов оптимальный состав термодинамической системы и условия атомизации элементов. Это является мало производительным и не всегда приводит к положительному результату.

В то же время отсутствуют надежные теоретические модели, объясняющие экспериментальные данные, объединяющие и классифицирующие их множество, позволяющие выполнить быстрые прогнозные количественные оценки поведения элементов для различных составов проб и различных химических модификаторов. На современном этапе развития аналитической химии уже ясно, что для совершенствования экспериментальных методик анализа необходимо развивать теоретические модели термохимических процессов, протекающих при электротермической атомизации элементов.

В свою очередь, теоретические модели только тогда могут быть приняты аналитиками, когда будут качественно и количественно подтверждаться разнообразным экспериментальным материалом. Можно получить очень хорошее совпадение теоретической

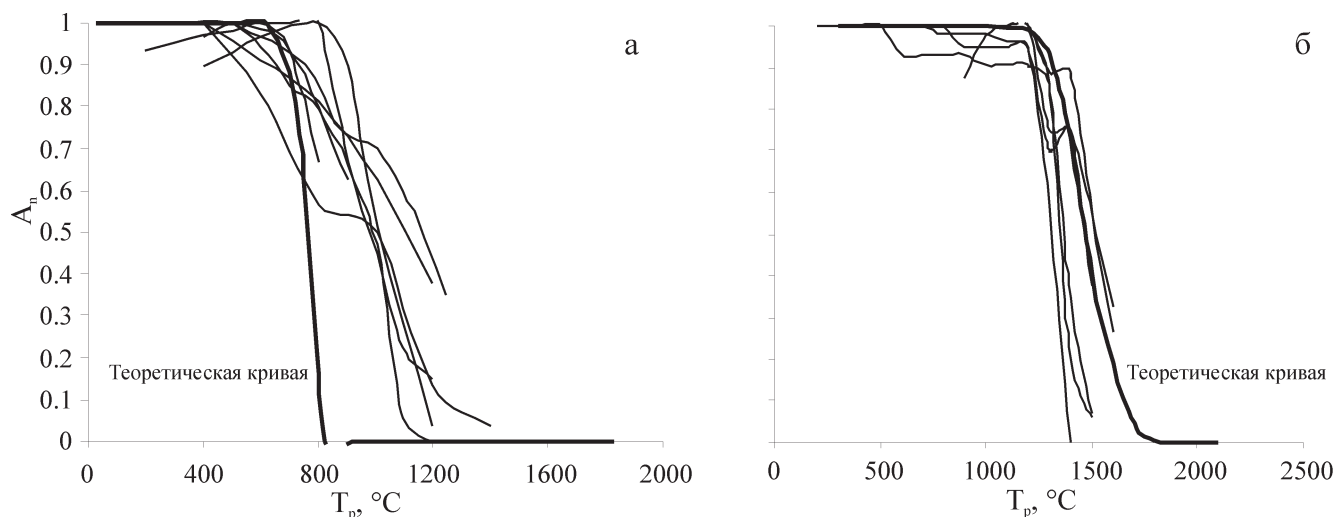


Рис. 2. Нормированные теоретическая (выделено жирным) и различные экспериментальные кривые пиролиза свинца в графитовой печи для безматричных водных растворов (а) и в матрице NaCl (б) с использованием палладий-магниевого модификатора с учетом образования конденсированных растворов (Pb–Pd, PbO–PdO–MgO) [2].

A_n – нормированный сигнал поглощения, T_p – температура стадии пиролиза.

модели с конкретным экспериментом, но очень трудно достичь этого для большого числа экспериментов, проведенных авторами исследований на различных приборах, в различное время, при широко варьируемых условиях опыта. Как пример, на рис. 1 представлены гистограммы, наглядно показывающие разброс экспериментально полученных температур стадии пиролиза для свинца, полученных различными авторами для однотипных проб.

При изучении публикаций данного направления, основное внимание акцентировалось на экспериментально установленных температурах различных стадий температурно-временной программы атомизации, дозировке анализта и химического модификатора, виде матрицы пробы, материале поверхности атомизатора, месте дозировки пробы (платформа или стенка печи), составе защитной или активной атмосферы атомизатора, а также химических формах анализта и химического модификатора, поскольку для понимания факторов, которые регулируют концентрацию металла в природных водах, их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое содержание, но и долю связанных и свободных форм. Токсичность металла в результате комплексообразования может сильно измениться. Так, например, хелатные формы **Cu, Cd и Hg менее токсичны, нежели свободные ионы.**

Ранее [2, 3] нами были систематизированы многочисленные опубликованные данные по термодинамическому поведению в графитовой печи свинца, висмута, кадмия и цинка, электротермическое атомно-абсорбционное определение которых из-за их высокой летучести затруднено, особенно в слож-

ных матрицах. Это позволило выявить общие закономерности влияния экспериментальных факторов, которые обязательно необходимо учитывать при разработке теоретических моделей атомизации элементов.

На рис. 2 сопоставлены теоретические и экспериментальные кривые пиролиза при определении свинца из безматричных водных растворов (а) и хлоридной матрицы NaCl с использованием наиболее часто применяемого смешанного палладий-магниевого модификатора (б) (смесь нитратных солей палладия и магния). Видно, что результаты расчетов достаточно хорошо совпадают с экспериментом и подтверждают правильность использованной модели.

С использованием разработанной модели [6] высокотемпературные термодинамические процессы, происходящие с анализтом и компонентами проб на стадиях пиролиза и атомизации можно сейчас теоретически описывать уже достаточно точно. Расчеты позволяют прогнозировать конкретную форму химического модификатора для определения заданного элемента в известной матрице, количественно сравнивать эффективность действия химических модификаторов между собой, прогнозировать необходимое соотношение анализт/модификатор, температуры стадий пиролиза и атомизации элемента.

Но для стадии высушивания пробы теоретическая модель до настоящего времени отсутствовала. При разработке такой модели мы опирались на экспериментальные данные по процессу высушивания проб с хлоридными, сульфатными и нитратными матрицами, рассматривали возможность взаимодействия компонентов проб с материалом поверхности атомизатора, оценивали изменения, про-

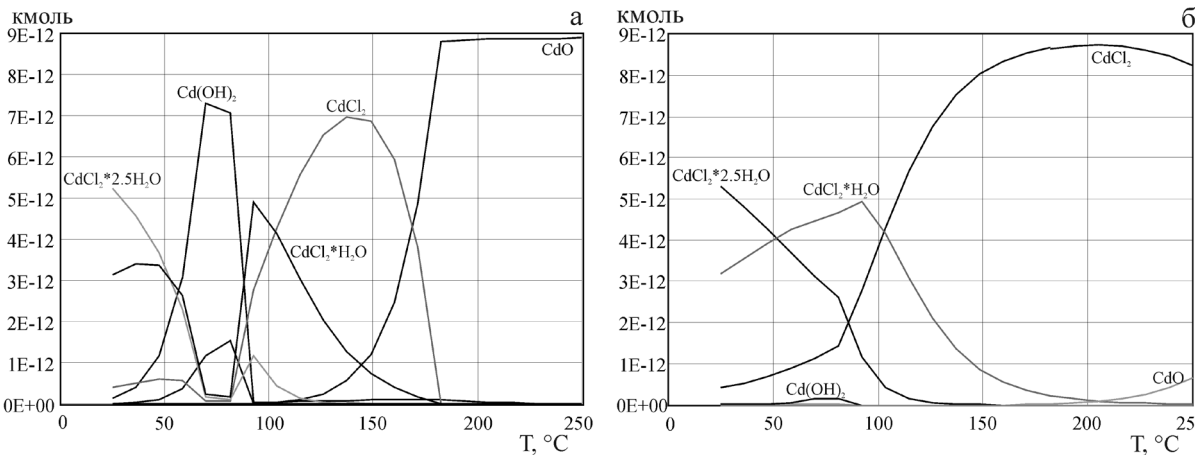


Рис. 3. Зависимость содержания индивидуальных соединений определяемого элемента кадмия (введен в систему в виде хлорида) в термодинамической системе атомизатора на стадии высушивания в безматричных водных растворах (а) и в матрице NaCl (б).

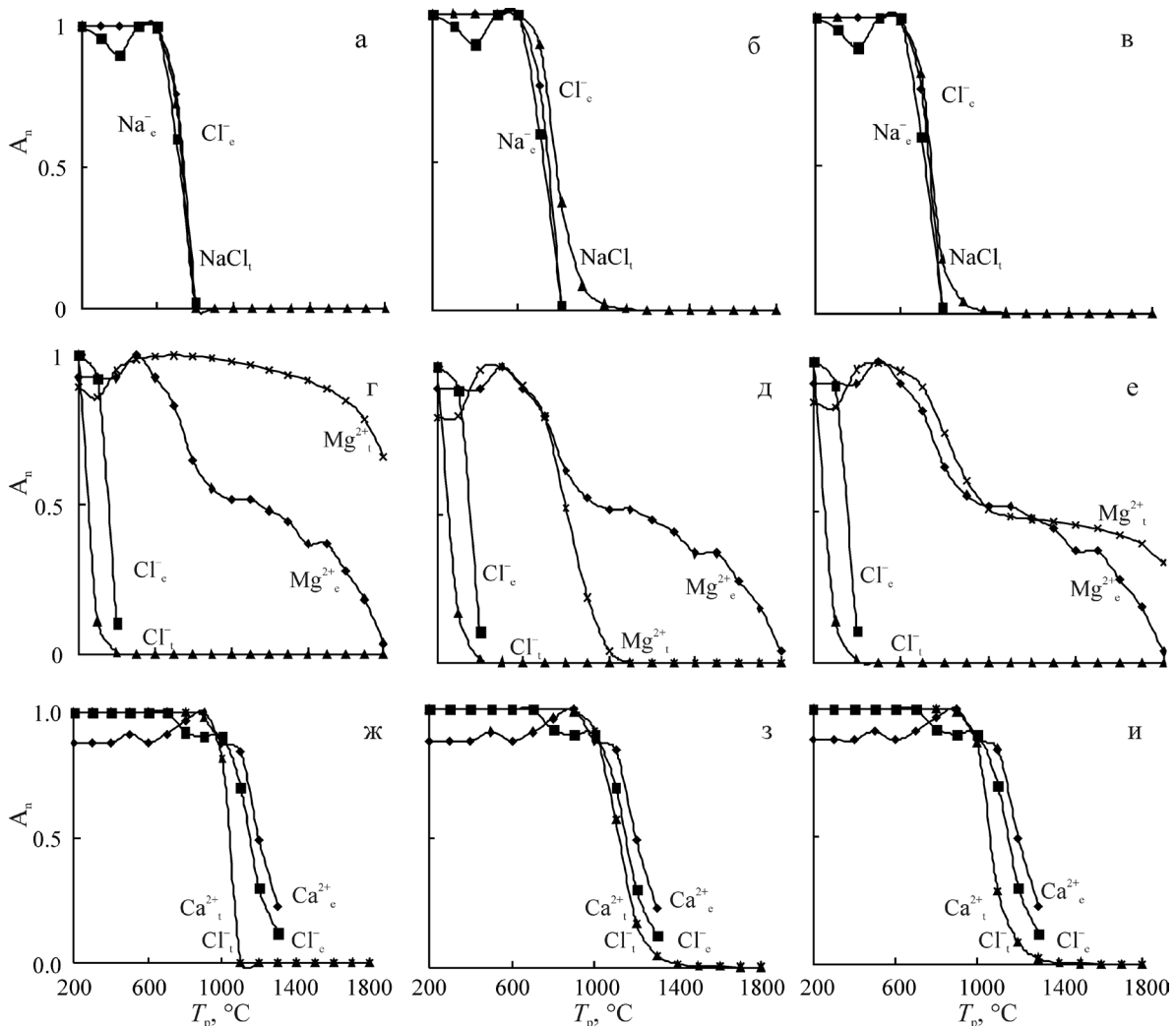


Рис. 4. Нормированные экспериментальные (нижний индекс – е) [7] и теоретические (индекс – т) [1] температурные зависимости содержаний основных компонентов матричных солей NaCl (а–в), MgCl₂ (г–е) и CaCl₂ (ж–и), находящихся на поверхности графитовой печи в конденсированном состоянии.

а, г, ж – испарение из поверхностной зоны слоя пробы; б, д, з – испарение из зоны, контактирующей с углеродом атомизатора; в, е, и – суперпозиция теоретических кривых для двух зон слоя пробы; A_n – нормализованные количества компонентов; T_p – температура стадии пиролиза.

исходящие в случае вариации исходного состава термодинамической подсистемы (аналит и матрица пробы, растворитель, защитный газ), и опробовали способы расчета с учетом и без учета присутствия различных ионных форм в водных растворах.

На рис. 3 приведены расчетные графики зависимостей содержания индивидуальных соединений кадмия от температуры стадии высушивания для безматричных водных растворов (а) и в присутствии матрицы – хлорида натрия (б). Приведенные зависимости позволяют проследить, как матрица пробы влияет на термодинамическое поведение аналита в графитовой печи уже на стадии высушивания пробы.

На рис. 4 сопоставлены экспериментальные [7] и теоретические [1] температурные зависимости содержания основных составляющих матричных солей NaCl, MgCl₂ и CaCl₂, испытывающих термические превращения на стадиях высушивания и пиролиза пробы в графитовой печи. Раздельные расчеты для слоев пробы, контактирующих и не контактирующих с поверхностью графитового атомизатора, с последующей суперпозицией происходящих процессов, наглядно показывают хорошее совпадение с экспериментом, что свидетельствует о правильности разработанной модели процесса. Это позволяет изучать термодинамическое поведение различных матриц проб при электротермической атомизации элементов, прогнозировать уровень помех для аналита на стадии атомизации и опять же подбирать оптимальный состав химического модификатора и его количество для устранения спектральных и неспектральных помех.

Таким образом, нами были систематизированы обширные экспериментальные данные, выявлена степень влияния различных экспериментальных факторов на температуры стадии высушивания, пиролиза и атомизации элементов, опробованы различные модельные представления данных процессов и даны методические рекомендации по условиям проведения анализа. На основании этого разработаны модели термодинамических процессов, происходящих при атомизации микроэлементов в графитовой

печи, которые могут быть использованы для прогнозных расчетов в случае различных определяемых элементов в разнообразных матрицах проб.

Работа выполнена в рамках программ РАН № 14 “Научные основы рационального природопользования” и № 20 “Создание и совершенствование методов химического анализа”, а также при поддержке гранта РФФИ № 07-05-00097а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адамович Н.Н., Пупышев А.А.* Моделирование термодинамического поведения различных матриц проб при атомно-абсорбционном спектральном анализе в графитовой печи // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Вып. 22. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. С. 33–46.
2. *Адамович Н.Н., Пупышев А.А.* Оценка степени применимости экспериментальных данных стадий пиролиза и атомизации свинца для проверки теоретических моделей термодинамических процессов в графитовой печи. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 55 с. Деп. в ВИНТИ 27.02.2006 № 194–В2006
3. *Адамович Н.Н., Пупышев А.А.* Оценка степени применимости экспериментальных данных стадий пиролиза и атомизации кадмия для проверки теоретических моделей термодинамических процессов в графитовой печи. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. 64 с. Деп. в ВИНТИ 27.05.2008 № 452–В2008.
4. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М: Металлургия, 1994. 352 с.
5. *Моисеев Г.К., Вяткин Г.П.* Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: Юж.-Ур. ГУ, 1999. 256 с.
6. *Пупышев А.А.* Механизм действия неорганических химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // Украинский химический журнал. 2005. Т. 71. № 9-10. С. 17–24.
7. *Cabon J.Y.* Interference of salts on the determination of lead by electrothermal atomic absorption spectrometry. Ion chromatographic study / J.Y. Cabon, A. Le Bihan // Spectrochimica Acta. Part B. 1996. V. 51. P. 619–631.