

УДК 543.064

А. Н. Захария¹, А. Н. Чеботарев¹, Белгин Изги²¹Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра аналитической химии, 65029, Одесса,
ул. Дворянская, 2, zacharia@chemt.intes.odessa.ua²Uludag University, Science and Art Faculty, Department of Chemistry,
16059, Bursa, Turkey, belizfil@yahoo.com

МОДИФИКАТОРЫ МАТРИЦЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ПРЯМОМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМНО- АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СВИНЦА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Обзор посвящен использованию “модификаторов матрицы” (ММ) при прямом электротермическом атомно-абсорбционном спектрофотометрическом определении (ЭТ ААС) микроколичеств свинца (Pb) в объектах окружающей среды, природных водах, донных осадках, почвах, материалах растительного происхождения и соответствующих пищевых продуктах. Обсуждена роль различных ММ при определении ЭТА АС Pb и предлагаются соответствующие методики анализа. Приводятся рекомендации по выбору ММ для решения разнообразных аналитических задач.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрофотометрия, свинец, модификаторы матрицы, окружающая среда.

Как известно, свинец (Pb), его неорганические, металлоорганические, алкильные соединения, комплексы с фульво-, гуминовыми кислотами, и т.п. принадлежит к одним из тех веществ, действие которых на организм человека чрезвычайно опасно. Высокие миграционные свойства Pb, легкость его распространения по пищевым цепям, а также способность накапливаться в организме человека, что в ряде случаев приводит к тяжелым заболеваниям, обуславливают значительный интерес к его определению в различных материалах. Высокая токсичность Pb обуславливает то, что нормы его предельно допустимых концентраций (ПДК) в объектах окружающей среды, пищевых, сельскохозяйственных продуктах и т.п. ограничены на низком уровне (0,01–0,2 мг·кг⁻¹), а соответствующему химико-аналитическому контролю уделяется особое внимание.

Определение микроколичеств Pb в объектах сложного химического состава, к которым относится и большая часть объектов окружающей среды, представляет несомненный практический интерес. Для решения этой задачи современная аналитическая химия предлагает большой арсенал методов, из общего числа которых электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия (ЭТ ААС) занимает одно из ведущих мест. Вместе с тем, при ЭТ ААС определении микроколичеств Pb в многокомпонентных системах приходится принимать во внимание различного рода помехи, которые влияют на достоверность результатов анализа. Для их устранения или снижения в аналитической химии традиционно

предлагается отделения Рb от мешающих компонентов (экстракция, хроматографическое выделение на неорганических и полимерных сорбентах, флотация, соосаждение на коллекторе, дистилляция и т.д. [1,2]). Однако все они усложняют общую процедуру анализа, в некоторых случаях способствуют загрязнению анализируемого материала Рb, а также его потерям на стадии предварительной подготовки.

К наиболее значимым достижениям в ЭТ ААС, которые позволили повысить эффективность метода, в том числе при определении тяжелых металлов в объектах окружающей среды, следует отнести: использование платформы Львова, “модификаторов матрицы” (ММ), коррекцию неатомного поглощения света по эффекту Зеемана, атомизаторы с продольным и ускоренным нагревом печей, а также STPF-технику анализа (Stabilized Temperature Platform Furnace) [3]. Последняя основана на испарении исследуемых растворов в присутствии ММ с платформы Львова, располагаемой в печи атомизатора изотермической конструкции при одновременной коррекции неселективного поглощения света по Зееману. Это позволяет выполнять прямой (без предварительного концентрирования и отделения мешающих компонентов) анализ традиционно сложных для аналитической химии материалов.

Из перечисленных средств использование модификаторов матрицы (ММ) представляется одним из наиболее простых и доступных аналитических приемов, дающих возможность существенно понизить, а в ряде случаев и полностью устранить эффект мешающих компонентов основы. Тем не менее, при определении Рb в объектах окружающей среды, в каждом случае требуется дополнительная оптимизация условий программированного нагрева печей, что объясняется различиями в качестве их пиролитического покрытия, а также конструктивных особенностей используемых атомизаторов.

К сожалению, в практике отечественных лабораторий метод прямого ЭТ ААС определения Рb в объектах сложного химического состава, в том числе в природных водах, почвах, пищевых продуктах и сельскохозяйственном сырье, основанный на использовании ММ, до настоящего времени не получил широкого распространения. В определенной степени это объясняется ограниченной доступностью для широкой аудитории отечественных пользователей ААС метода зарубежных изданий, а также отсутствием в украинской и русскоязычной периодической научной печати соответствующих литературных обзоров.

Настоящая статья является попыткой восполнить этот пробел и представить опубликованные за последние годы работы по использованию ММ при ЭТ ААС определении микроколичеств Рb в различных природных водах, почвах, донных осадках, частицах атмосферного воздуха (пыли), а также материалах растительного происхождения и соответствующих пищевых продуктах.

Техника ЭТ ААС анализа, основанная на использовании „модификаторов матрицы” впервые была предложена в 1975 г в статье R.D.Ediger [4]. Для устранения мешающего влияния хлоридов на результаты анализа ее автор предложил использовать добавки 5%-ного раствора нитрата аммония (определение Рb в морской воде), солей никеля, молибдена или меди (определение селена), фосфа-

та аммония (определение кадмия), а также азотной кислоты и сульфида аммония (определение ртути).

Позже для “модификаторов матрицы” предлагались и другие названия: “matrix/analyt” модификатор [5], “инструментальный модификатор матрицы” [6], который особо выделяет роль аппаратурных параметров эксплуатации печи атомизатора, в частности, изменения скорости потока подаваемого в нее защитного газа или другой газовой смеси, “внутренний модификатор матрицы” [7] (он позитивно влияет на процессы в графитовых печах), добавки т.н. “активаторов” (т.н. “постоянная модификация”) [8]. Последнюю осуществляют обработкой поверхности печи тугоплавкими благородными металлами или ее покрытием соответствующими карбидами. В результате исследований, посвященных данному вопросу было предложено несколько классификаций ММ, основанных на формальных теоретических, эмпирических и экспериментальных параметрах.

Сегодня концепция химической модификации чрезвычайно популярна в аналитической атомной спектроскопии. В соответствии с предложенными в 1992 г. рекомендациями ИЮПАК “модификаторы матрицы служат для того, чтобы желательным способом влиять на процессы, протекающие в атомизаторах. Они способствуют сохранению определяемого элемента в печи в течение всего периода высокотемпературного разложения анализируемых проб, а также удалению нежелательных компонентов и улучшению процесса атомизации”.

Информация о ММ, их классификациях, механизме действия, а также областях использования при определении различных элементов, в т.ч. Pb, содержится в обзорях [9, 10] и работах [11, 12].

К функциям, которые при этом возлагаются на ММ относятся:

1. Термическая стабилизация более чем 30 высоко- и среднелетучих элементов, включая Bi, Cd, Pb, Sb, Se, Sn и т.д., особенно при анализе легколетучих оснований.

2. Преобразование элементов, которые могут находиться в исследуемом материале в виде различных химических соединений, в единую химическую форму. Например, сульфида Pb, его алкильных соединений т.д. в менее летучие соединения.

3. Повышение летучести мешающих компонентов анализируемой основы с целью их удаления из атомизатора на стадии предварительной термической подготовки печи. Например, устранение мешающего эффекта хлоридов при анализе морской воды или мочи добавлением к исследуемым растворам NH_4NO_3 , других солей аммония или органических соединений, а также используя добавки H_2 к защитному газу (Ar) на стадии предварительной термической обработки (ПТО).

4. Улучшение минерализации матриц, содержащих в больших количествах органические вещества (анализ масел, сахара, цельной крови, сыворотки крови и т.д.), добавляя воздух или кислород к защитному газу в течение всей стадии их низкотемпературного пиролиза.

5. Термическая стабилизация некоторых мешающих компонентов, например, P_2 или PO при анализе фосфор содержащих объектов (молоко, костная ткань, биологические жидкости) добавлением к исследуемым растворам солей благородных металлов или Ni. Это приводит к задержке их испарения в течение всего

цикла атомизации и предотвращает появление т.н. структурированного фона, который в противном случае невозможно откорректировать.

6. Преобразование некоторых мешающих компонентов в менее активную форму, например, связывание сульфатов смешанными ММ, содержащими соли щелочно-земельных металлов: Pd-Mg-Ba [13], Pd-Ba [14], Pd-Sr [15] и т.д.

7. Действие ММ как “испарителя”, т.е. облегчение низкотемпературной атомизации определяемого элемента по сравнению с исследуемой матрицей. Это достигается добавлением, например, щавелевой кислоты при определении Cd, Pb и Zn в морской воде [16-19] и/или добавлением к защитному газу (Ar) 6 % v/v Фреона 23 [20].

8. Обеспечение лучшего контакта между анализируемым раствором и поверхностью печи в результате добавок смачивающих и/или различных органических реагентов, что способствует плавному и без потерь высушиванию анализируемых растворов при переходе к стадии их озоления.

9. Разделение (*in-situ*) смесей различных химических соединений определяемого элемента. Например, фракционированное и селективное испарение Se (IV) в виде летучего комплекса пиазселенола на стадии озоления, в то время как Se (VI) остается в атомизаторе для последующего избирательного определения [21].

10. Повышение чувствительности, что особенно привлекательно для улучшения атомизации, и во многих случаях невозможно без использования ММ. Например, помехи при определении высоколетучих металлоорганических соединений олова в результате его потерь на стадии ПТО можно существенно понизить добавками металлоорганического палладия - $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ [22;23,24].

11. Преобразование поверхности графитовой печи в результате ее обработки карбидами, благородными металлами или их смесями, что способствует лучшей адсорбции летучих гидридов различных элементов, в т.ч. Pb [25;26].

12. Повышение устойчивости печи к разрушающему действию кислот, органических растворителей, коррозионных матриц или т.н. “агрессивных” модификаторов и т.д. в том числе нанесением покрытий из карбидов TaC, WC, NbC.

13. Улучшение условий многоэлементного анализа в результате термической стабилизации легколетучих элементов, с близкими значениями температуры озоления ($T_{\text{руг}}$), и используя многостадийные универсальные программы нагрева печи, например, при определении As и Se [27]; Cd, Cr, Pb и Ni [28]; Cd, Cu, Mn и Pb [29]; Ag, Cd, Pb и Sb [30]; Cd, Cr, Cu, Pb и V [31]; Ag, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Pb и V [32]. При их реализации нагрев печи на стадии озоления ($T_{\text{руг}}$) более адаптирован к определению летучих элементов, например, Cd [33].

В работе [34] показана высокая эффективность смеси нитратов палладия и магния при прямом ЭТ ААС определении Pb и др. легколетучих элементов в морской воде, а в обзоре [35] достаточно подробно рассмотрены способы устранения помех, в т.ч. при определении Pb в объектах сложного химического состава.

Примеры использования ММ для определения Pb в различных объектах окружающей среды, а также в некоторых материалах растительного происхождения и соответствующих пищевых продуктах приведены в таблице [36-87].

Использование в аналитической практике ЭТ ААС модификаторов матрицы при определении Рb в объектах окружающей среды и растительных материалах

№ п/п	Анализируемый материал	Модификатор матрицы	Комментарии	Лит-ра
1	Воздушные фильтры	200 μg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -70 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -1% HNO_3	HNO_3 - HClO_4 разложение; ализируемый раствор – в среде 1% HNO_3 ; $T_{\text{двр}}$ 900°C; ПО-0.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	[36]
2	Атмосферная пыль	1.5 μg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Автоклавное разложение в HNO_3 ; $T_{\text{двр}}$ 700°C; STPF	[37]
3	Частицы атмосферного воздуха, растения, донные осадки	4 μL 3 М $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$T_{\text{двр}}$ 1100°C	[38]
4	Донные отложения	Pd-Mg(NO_3) ₂	Анализ суспензий; $T_{\text{двр}}$ 480 and 900°C	[39]
5	Донные осадки, почва	4 μg Pd-20 μg W	HNO_3 -HF или HNO_3 - HClO_4 разложение	[40]
6	Почвы	Pd-Mg(NO_3) ₂	Анализ суспензий; $T_{\text{двр}}$ 900°C	[41]
7	Почвы	Pd-Mg(NO_3) ₂ , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Анализ суспензий; STPF-техника	[42]
8	Донные осадки	Pd-Mg(NO_3) ₂	$T_{\text{двр}}$ 1000 and 850°C, соответственно;	[43]
9	Донные осадки	0.2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -0.02% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Анализируемый раствор после разложения содержит смесь HCl - HNO_3 -HF- H_3BO_3 кислот	[44]
10	Донные осадки, чайные листья	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$T_{\text{двр}}$ 500°C.	[45]
11	Донные осадки	9 μg Pd	Анализ суспензии; $T_{\text{двр}}$ 900°C, STPF-техника	[46]

№ п/п	Анализируемый материал	Модификатор матрицы	Комментарии	Лит-ра
12	Донные осадки, почвы	Pd-Mg(NO ₃) ₂	Анализ суспензий; STPF-техника; T _{пвр} 1100°C.	[47]
13	Донные отложения	5-30% v/v HF	Анализ суспензий, быстрая программа; T _{пвр} 400°C; STPF-техника	[48]
14	Канализационный ил, почвы	Добавка 10% H ₂ к защитному газу (Ar) на стадии озоления	Анализ суспензий; снижение неатомного поглощения света	[49]
15	Донные осадки	8 µg Pd-6 µg Mg	Анализ суспензий; изучен механизм действия T _{пвр} 600°C; STPF-техника	[50]
16	Горные породы, донные осадки, воды	Pd-Mg(NO ₃) ₂	T _{пвр} 420°C	[51]
17	Донные морские отложения	Pd-Mg(NO ₃) ₂ -Triton X-100	Анализ суспензий; T _{пвр} 900°C	[52]
18	Растения, морская вода, донные осадки, почвы	Pd-Mg(NO ₃) ₂ -NH ₄ H ₂ PO ₄	STPF-техника	[53]
19	Канализационный ил	15 µg Pd-10 µg Mg(NO ₃) ₂	Разложение в автоклаве; STPF-техника	[54]
20	Речная вода	Co(NO ₃) ₂ -NH ₄ H ₂ PO ₄	—	[55]
21	Морская вода	0.07 М щавелевая кислота; Pd-Mg(NO ₃) ₂ -0.1 М HNO ₃	Термическая стабилизация Pb обоими MM; ПО-0.3-0.5 µg/L; STPF-техника	[56]
22	Морская вода	Pd-Sr(NO ₃) ₂ ; Pd-Mg(NO ₃) ₂ ; Pd; La(NO ₃) ₃	Влияние SO ₄ ²⁻ устраняется с Pd-Sr-MM; T _{пвр} =1100°C	[57]

№ п/п	Анализируемый материал	Модификатор матрицы	Комментарии	Лит-ра
23	Вода (озерная, из крана)	Ni-в среде виннокислого аммония, NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, аскорбиновая кислота, Ni, Pd, лимонная, щавелевая кислота.	W ленточный атомизатор; T_{pyr} 700°C; ПО-0.1 $\mu\text{g/L}$ при многократном дозировании пробы	[58]
24	Морская вода	0.25 μg Pd	Pd наносят электроосаждением; Pb концентрируют электролизом и остатки раствора удаляют; m_{char} -7 μg	[59]
25	Морская вода	10 μg Pd	T_{pyr} 700-1200°C; сравнивали результаты при испарении растворов со стенки печи и платформы	[60]
26	Морская вода	4 μL of 0.2% Pd-0.1% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -0.1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Пиролиз в атмосфере смеси H_2 -Ar; Zeeman, STPF-техника	[61]
27	Морская вода	Pd- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	—	[62]
28	Сточные воды	5 μg Pd-3 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Zeeman-STPF-техника; T_{pyr} 400°C	[63]
29	Высоко минерализованные воды	15 μg Pd-10 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Ni- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Рекомендуется использовать Pd-Mg модификатор; T_{pyr} 1100°C; Zeeman-STPF-техника	[64]
30	Мука (рис, пшеница)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Анализ суспензий	[65]
31	Мука, растительные продукты	0.1% Pd в среде PO_4^{3-}	Pd предпочтительнее; m_{char} - 3-8 μg	[66]
32	Листья винограда, рапс, почва	10 μL 6% H_3PO_4	Микроволн. разложение; T_{pyr} 900°C	[67]
33	Перец	0.1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -0.1% Triton X-100	Карбонизация при 350°C; анализ суспензий; T_{pyr} 1000°C; ПО-0.2 $\mu\text{g/g}$; STPF-техника	[68]

№ п/п	Анализируемый материал	Модификатор матрицы	Комментарии	Лит-ра
34	Водоросли и наземные растения	15-30 $\mu\text{g NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Анализ суспензий; добавление раство-ра. NH_3 ; $T_{\text{двт}} 400^\circ\text{C}$; ПО-0.4 $\mu\text{g/g}$	[69]
35	Рис	20 $\mu\text{g Mg}(\text{NO}_3)_2$ -400 $\mu\text{g NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Зеeman STPF-техника; $T_{\text{двт}} 900^\circ\text{C}$	[70]
20	Овощи, листья растений,	$\text{Pd-Mg}(\text{NO}_3)_2, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Анализ твердых образцов с атомизатором "чашечка в печи"	[71]
36	Листья растений, донные осадки, почвы	125 $\mu\text{g} (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -0.04% Triton X-100	Анализ суспензий и твердых образцов; $T_{\text{двт}}-1000^\circ\text{C}$.	[72]
37	Растения, овощи	0.1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Анализ суспензий в среде 20% этилового спирта	[73]
38	Морские водоросли, елочные иголки, табачные листья	80 $\mu\text{g NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Различные методы кислотной экстракции; $T_{\text{двт}} 850^\circ\text{C}$; STPF-техника	[74]
39	Мука	Pd	Анализ суспензий в среде 25% триэаноламина; STPF-техника	[75]
40	Корень женьшеня	Pd-La	Использование платформы	[76]
41	Корень женьшеня	Pd-La	Анализируемый раствор содержит 0.64 М HNO_3 ; $m_{\text{char}} - 17 \mu\text{g}$.	[77]
42	Гумус, торф, стебли ржи	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$T_{\text{двт}} 700^\circ\text{C}$	[78]
43	Хлебобулочные изделия	PO_4^{3-}	Анализ суспензий в 20% растворе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; ПО- 8 ng/g ; STPF-техника	[79]
44	Растения, донные осадки, чай	Pd-лимонная кислота-Triton X-100	$T_{\text{двт}} -1100^\circ\text{C}$; $m_{\text{char}} - 44 \mu\text{g}$,	[80]

№ п/п	Анализируемый материал	Модификатор матрицы	Комментарии	Лит-ра
45	Листья растений, донные осадки, или, почвы	10 μg Pd-8 μg Mg	Анализ суспензий; изучены спектры молекул; $T_{\text{двг}}$ -1300°C	[81]
46	Растения	5 μg Pd-50 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Анализ суспензий и твердых образцов; $T_{\text{двг}}$ -700/500 °C	[82]
47	Растения, овощи, почвы	Pd, H_3BO_3 , Pd- H_3BO_3 -лимонная кислота	$T_{\text{двг}}$ 500-550°C (H_3BO_3); $T_{\text{двг}}$ 1000°C (Pd)	[83]
48	Растения	PO_4^{3-} - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$T_{\text{двг}}$ 1200°C, STPF-техника	[84]
49	Листья капусты, табака	Pd-Triton X-100	Анализ суспензий; $T_{\text{двг}}$ 550°C	[85]
50	Мука, почки растений, донные осадки, почвы	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Микроволновое разложение; Zeeman-STPF-техника	[86]
51	Водяной мох, злаки, продукты диетического питания	Pd- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Одновременное определение	[87]

Примечание: $m_{\text{двг}}$ – характеристическая масса, т.е. количество Pb в печи соответствующее 0,00434 ед. абсорбционности (A) его атомов; $T_{\text{двг}}$ – температура печи на стадии озоления (минерализации); ПО – предел обнаружения.

Правила, которые рекомендуется соблюдать при выборе ММ, в том числе при определении Рb в перечисленных выше материалах, заключаются в следующем:

1. ММ должен переводить определяемый элемент в химическую форму, устойчивую при высокой температуре печи (приблизительно до 1000°C), и при которой значительная часть мешающих компонентов удаляется из нее в результате их улетучивания;
2. желательно, чтобы ММ был пригоден для определения не одного, а нескольких элементов;
3. исходные компоненты, которые служат для приготовления ММ, также как и сам он должны быть достаточно чистыми и не содержать примесей определяемых элементов;
4. в состав ММ не должны входить элементы, определение которых вероятно позже;
5. ММ не должен снижать „время жизни” графитовых печей;
6. ММ не должен создавать чрезмерное фоновое поглощение света в рабочем спектральном диапазоне, т.е. вблизи аналитической линии определяемого элемента.

К сожалению, большинство существующих ММ не всегда отвечает указанным требованиям. Так, никель, который рекомендуют в качестве ММ для As, Bi, Sb, Se и Te [88-90], довольно часто необходимо определять позже на уровне очень малых концентраций в различных материалах и т.о. загрязнение им печи оказывается нежелательным. То же относится и к меди, которую предлагали в качестве ММ, альтернативного Ni [91]. Фосфат аммония, часто рекомендуемый в качестве ММ при определении Ag, Cd, Pb и Sn перед непосредственным использованием обычно приходится дополнительно очищать [92], а лантан оказывает сильный коррозионный эффект на графитовые печи и платформы [93]. Аналогичный, хотя и в несколько меньший коррозионный характерен и для дихромата калия [94].

В 1981 г. две группы независимых исследователей предложили в качестве ММ палладий. G. Weibuster и др. [95] сообщили, что при ЭТААС определении теллура в присутствии неорганических и органических соединений палладия или платины температура печи на стадии озоления может быть повышена до 1050°C. Используя палладий как ММ для определения в сточных водах, морской воде и моче висмута Jip и Ni [96] рекомендуют устанавливать температуру печи на стадии озоления - 1200°C. Несколько позже появились сообщения об использовании палладия как ММ для определения As в почвах, углях, материалах биологического происхождения [97] и в объектах окружающей среды [98], таллия в сточных водах [99], ртути [100, 101] и индия в полезных ископаемых, речных отложениях [102].

Заключение

Использование в практике ЭТААС при определении Рb в объектах окружающей среды ММ, в том числе на основе Pd, представляется одним из наиболее

простых и эффективных приемов устранения различного рода помех. При этом, последние представляются особенно перспективными. Это объясняется тем, что Рd относится к числу редко определяемых элементов, его легко можно получить в высокой степени чистоты, он не приводит к снижению времени жизни печи и не создает чрезмерного фонового поглощения света. Вместе с тем, создание т.н. “универсального” ММ и разработка “абсолютного метода анализа” на основе STPF-техники до настоящего времени остается нерешенной аналитической задачей. В результате, при ААС определении Рb в окружающей среде необходимо принимать во внимание не только конструкционные особенности используемых ЭТА и качество графитовых печей, но и сложность, непостоянство химического состава исследуемых объектов (атмосферного воздуха, природных вод), а также вероятность присутствия в них Рb в форме различных химических соединений.

Литература

1. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов. — М.: Химия, 1982. — 288 с.
2. Миццике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. — М., Химия, 1986. — 152 с.
3. L'yon B. V., Pelieva L. A. // *Progr. Anal. At. Spectrosc.*, 1980, V.3, P.65.
4. Ediger R. D. // *Atom. Absorp. Newslett.*, 1975. V.14. P. 127.
5. Chakrabarti C. L., Wan C. C., Li W.C. // *Spectrochim. Acta, Part B*, 1980, V. 35, P. 93.
6. Fazakas J. // *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1990, V. 35, P. 127.
7. Hulanicki A., Bulska E., Godlewska B., Wrobel K. // *Anal. Lett.*, 1989, V. 22, P. 1341.
8. Shuttler I., Feuerstein M., Schlemmer G. J. // *Anal. At. Spectrom.*, 1992, V. 7, P. 1299.
9. Байзель Н. Ф., Даамен Ф. И., Фукс-Поль Г. Р., Юдилевич И. Г. // *Журн. аналит. химии*, 1993. Т. 48. № 8. С. 1260
10. Tsalev D. L., Slaveykova V. I. “Chemical modification in electrothermal atomic absorption spectrometry”, In “Advances in Atomic Spectroscopy”, V. IV, J. Sneddon, (Ed.), JAI Press Inc., Greenwich, Connecticut, 1998, Chapter 2, P. 27.
11. Tsalev D. L., Slaveykova V. I., Mandjukov P. B. // *Spectrochim. Acta. Part. B, Rev.*, 1990, V. 13, P. 225
12. Tsalev D. L. In *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*; Meyers, R. E., Ed.; Wiley, New York, 1997, 235 P.
13. Welz B., Bozsai G., Sperling M., Radziuk B. // *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, V. 7, P. 505.
14. Ni Z., He B., Han H. // *Spectrochim. Acta, Part B*, 1994, V. 49, P. 947.
15. He B., Ni Z. // *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, V. 11, P. 165.
16. Cabon J. Y., Le-Bihan A. // *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, V. 7, P. 383.
17. Cabon J. Y., Le-Bihan A. // *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, V. 9, P. 487.
18. Cabon J. Y., Le-Bihan A. // *Spectrochim. Acta, Part B*, 1995, V. 50, P. 1703.
19. Cabon J. Y., Le-Bihan A. // *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, V. 51, P. 1245.
20. Knutsen E., Wibetoe G., Martinsen I. // *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, V. 10, P. 757.
21. Krivan V., Keuckewaitz M. // *Frezenius J. Anal. Chem.*, 1992, V. 342, P. 692.
22. Katsura T., Kato F., Matsumoto K. // *Anal. Sci.*, 1990, V. 6, P. 909.
23. Katsura T., Kato F., Matsumoto K. // *Anal. Chim. Acta*, 1991, V. 252, P. 77.
24. Matsumoto K., Katsura T., Kato E. // *Anal. Sci.*, 1991, V. 7 (Suppl.), P. 451.
25. Dedina J., Tsalev D. L. *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995, 147 p.
26. Matusiewicz H., Sturgeon R. E. // *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, V. 51, P. 377.
27. Garbos S., Walcerz M., Bulska E., Hulanicki A. // *Spectrochim. Acta, Part B*, 1995, V. 50, P. 1669.
28. Kobayashi R., Imaizumi K. // *Anal. Sci.*, 1991, V. 7 (Suppl.), P. 1197.
29. Drews W. In *CANAS'93 Colloquium Analytische Atomspektroskopie*; Dittrich, K., Welz, B., Eds.; Univ. Leipzig & UFZ, Leipzig-Halle, 1993, P. 553.
30. Latino J. C., Sears D. C., Portala F., Shuttler I. L. // *At. Spectrosc.*, 1995, V. 16, P. 121.

31. Harnly, J. M., Radziuk, B. // J. Anal. At. Spectrom., 1995, V. 10, P. 197.
32. Berglund M., Frech W., Baxter D. C. // Spectrochim. Acta, Part B, 1991, V. 46, P. 1767.
33. Edel H., Quick L., Cammann K. // Anal. Chim. Acta, 1995, V. 310, P. 181.
34. Schlemmer G., Welz B. // Spectrochim Acta, Part B, 1986, V. 41, P. 1157.
35. Matousek J. P. // Progress Analyt. At. Spectrosc., 1981, V. 4, P. 247.
36. Kalaidjieva I. // Analytical Laboratory (Sofia), 1995, V. 4, P. 235.
37. Chernyakhovskiy V., Chernyakhovskaya S., Cirillo A. // At. Spectrosc., 1994, V. 15, P. 250.
38. Okamoto Y., Kakigi H., Kumamaru T. // Anal. Sci., 1993, V. 9, P. 105.
39. Bermejo-Barrera P., Barciela-Alonso M.P., Aboal-Somoza M., Bermejo-Barrera A. // J. Anal. At. Spectrom., 1994, V. 9, P. 469.
40. Slaveykova V. I., Matanova E., Draganova S., Daiev Ch. // Analytical Laboratory (Sofia), 1992, V. 1, P. 12.
41. Hinds M. W., Jackson K. W. // J. Anal. At. Spectrom., 1990, V. 5, P. 199.
42. Hinds M. W., Laitimer K. E., Jackson K. W. // J. Anal. At. Spectrom., 1991, V. 6, P. 473.
43. Zhang L., Carnrick G., Slavin W. // Spectrochim. Acta, Part B, 1993, V. 48, P. 1435.
44. Giordano R., Musmeci L., Ciaralli L., Vernillo I. Chirico M., Piccioni A., Costantini S. // Mar. Pollut. Bull., 1992, V. 24, P. 350.
45. Stalikas C., Pilidis G., Karayannis M. // J. Anal. At. Spectrom., 1996, V. 11, P. 595.
46. Sandoval L., Herraes J.C., Steadman G., Mahan K.I. // Mikrochim. Acta, 1992, V. 108, P. 19.
47. Klemm W., Bombach G. // Fresenius J. Anal. Chem., 1995, V. 353, P. 12.
48. Lopez Garcia I., Sanchez Merlos M., Hernandez Cordoba M. // Anal. Chim. Acta, 1996, V. 328, P. 19.
49. Ebdon L., Fisher A. S., Hill S. J. // Anal. Chim. Acta, 1993, V. 282, P. 433.
50. Chen G., Jackson K.W. // Spectrochim. Acta, Part B, 1996, V. 51, P. 1505.
51. Sen Gupta J. G., Bouvier J. L. // Talanta, 1995, V. 42, P. 269.
52. Bermejo-Barrera P., Beceiro-Gonzalez E., Bermejo-Barrera A. // Anal. Chim. Acta, 1990, V. 236, P. 475.
53. Hoenig M., Gilissen A. // Spectrochim. Acta, Part B, 1993, V. 48, P. 1303.
54. Bettinelli M., Baroni U. // Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1990, V. 43, P. 22.
55. Shirasaki T., Nakamura H., Hiraki K. // Bunseki Kagaku, 1994, V. 43, P. 1149.
56. Cabon J. Y., Le Bihan A. // Spectrochim. Acta, Part B, 1996, V. 51, P. 1245.
57. He B., Ni Z.-m. // J. Anal. At. Spectrom., 1996, V. 11, P. 165.
58. Sekerka I., Lechner J.F. // Anal. Chim. Acta, 1991, V. 254, P. 99.
59. Matousek J. P., Powell H. K. J. // Spectrochim. Acta, Part B, 1995, V. 50, P. 857.
60. Alvarez-Cabal Cimadevilla E., Wrobel K., Gayon G., Sanz-Medel A. // J. Anal. At. Spectrom., 1995, V. 10, P. 149.
61. Hoenig M., Puskaric E., Choisy P., Wartel M. // Analisis, 1991, V. 19, P. 285.
62. Sachsenberg S., Klenke T., Krumbein W. E., Schellnhuber H. J., Zeeck E. // Anal. Chim. Acta, 1993, V. 279, P. 241.
63. Latino J. C., Sears D. C., Portala F., Shuttler I. L. // At. Spectrosc., 1995, V. 16, P. 121.
64. Bozsai G., Schlemmer G., Grobanski Z. // Talanta, 1990, V. 37, P. 545.
65. Zhou H., Peng, X., Tao, R. Guangpuxue Yu. // Guangpu Fenxi, 1992, V. 12, P. 97.
66. Tahvonen R., Kumpulainen J. // J. Anal. At. Spectrom., 1994, V. 9, P. 1427.
67. Teissedre P. L., Cabanis M. T., Cabani, J. C. // Analisis, 1993, V. 21, P. 249.
68. Hernandez Cordoba M., Lopez Garcia I. // Talanta, 1991, V. 38, P. 1247.
69. Yu Z., Vandecasteele C., Desmet B., Dams R. // Mikrochim. Acta, 1990, V. 1, P. 41.
70. Ji X. P., Ren J. J. // At. Spectrosc., 1995, V. 16, P. 224.
71. Baxter D. C., Frech W. // Fresenius J. Anal. Chem., 1990, V. 337, P. 253.
72. Dolinsek F., Stupar J., Vrscaj V. // J. Anal. At. Spectrom., 1991, V. 6, P. 653.
73. Vinas P., Campillo N., Lopez Garcia I., Hernandez Cordoba M. // Food Chem., 1994, V. 50, P. 317.
74. Wieteska E., Zioek A., Drzewinska A. // Anal. Chim. Acta, 1996, V. 330, P. 251.
75. Qian S., Yang P. // Lihua Jianyan, Huaxue Fence, 1991, V. 27, P. 25.
76. Yao J.-y., Jiang Y.-q. // Fenxi Ceshi Tongbao, 1990, V. 9, P. 35.
77. Yao J., Song J., Zhou J. // Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi, 1990, V. 10, P. 27.
78. Lippo H., Sarkela A. // At. Spectrosc., 1995, V. 16, P. 154.
79. Vinas P., Campillo N., Lopez Garcia I., Hernandez Cordoba M. // Fresenius J. Anal. Chem., 1994, V. 349, P. 306.

80. Granadillo V. A., Romero R. A., Navarro J. A. // *Anal. Sci.* 1991, V. 7, P. 1189.
81. Tittarelli P., Biffi C. // *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, V. 7, P. 409.
82. Mohl C., Bargouth I., Duebeck H. W. In CANAS'93 Colloq. Analyt. Atomspektros., Eds.; Univ. Leipzig & UFZ, Leipzig-Halle, 1993, P. 423.
83. Martin M.-L. In CANAS'93 Colloq. Analyt. Atomspektros. Eds.; Univ. Leipzig & UFZ, Leipzig-Halle, 1993, P. 603.
84. Zhou C. Y., Wong M. K., Koh L. L., Wee Y. C. // *Talanta*, 1996, V. 43, P. 1061.
85. Dobrowolski R., Mierzwa J. // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, V. 346, P. 1058.
86. Chakraborty R., Burguera M., Burguera J. L. // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, V. 347, P. 233.
87. Edel H., Quick L., Cammann K. // *Anal. Chim. Acta*, 1995, V. 310, P. 181.
88. Slavin W., Carnrick G. R., Manning D. C., Pruszkowska E. // *At. Spectrosc.*, 1983, V. 4, P. 69.
89. *Techniques in graphite furnace atomic absorption spectrophotometry*, Perkin-Elmer Part No. 0993 – 8150, April (1985).
90. Bauslaugh J., Radziuk B., Saeed K., Thomassen Y. // *Anal. Chim. Acta*, 1984, V. 165, P. 149.
91. Welz B., Schlemmer G., Voellkopf U. // *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, V. 38, P. 501.
92. Welz B., Schlemmer G. // *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, V. 1, P. 119.
93. Welz B., Curnus A. J., Schlemmer G., Ortner H. M., Bihzer W. // *Spectrochim. Acta*, Part B, 1986, V. 41, P. 1175.
94. Welz B., Schlemmer G., Ortner H. M. // *Spectrochim. Acta*, Part B, 1986, V. 41, P. 567.
95. Weibust G., Langmyhr F. J., Thomassen Y. // *Anal. Chim. Acta*, 1981, V. 128, P. 23.
96. Jin-Long-Zhu, Ni-Zhe-Ming // *Can. J. Spectrosc.*, 1981, V. 26, P. 219.
97. Shan Xiao-Quan, Ni Zhe-Ming, Zhang Li // *Anal. Chim. Acta*, 1983, V. 151, P. 179.
98. Shan Xiao-Quan, Ni Zhe-Ming, Zhang Li // *At. Spectrosc.*, 1984, V. 5, P. 1.
99. Shan Xiao-Quan, Ni Zhe-Ming, Zhang Li // *Talanta*, 1984, V. 31, P. 150.
100. Grobowski Z., Erler W., Voellkopf U. // *At. Spectrosc.*, 1985, V. 6, P. 91.
101. Ping L., Fuwa K., Matsumoto K. // *Anal. Chim. Acta*, 1985, V. 171, P. 279.
102. Shan Xiao-Quan, Ni Zhe-Ming, Yvan Zhi-Neng // *Anal. Chim. Acta*, 1985, V. 171, P. 269.

О. М. Захарія¹, О. М. Чеботарьов¹, Белгін Изгі²

¹Одеській національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії, 65026, Одеса,
вул. Дворянська, 2, zacharia@chemt.intes.odessa.ua

²Uludag University, Science and Art Faculty,
Department of Chemistry, 16059, Bursa, Turkey, belizfil@yahoo.com

МОДИФІКАТОРИ МАТРИЦІ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ПРИ ПРЯМОМУ ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОМУ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОМУ ВИЗНАЧЕННІ СВИНЦЮ В ОБ'ЄКТАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Резюме

Огляд присвячений використанню „модифікаторів матриці” (ММ) для прямого електротермічного атомно-абсорбційно-спектрофотометричного (ЕТ ААС) визначення мікрокількостей свинцю (Pb) в об'єктах довкілля: природних водах, донних осадах, ґрунтах, матеріалах рослинного походження та відповідних харчових продуктах. Обговорена роль різноманітних ММ при визначеннях Pb та запропоновані відповідні методики аналізу. Зроблено рекомендації по вибору ММ при вирішенні різноманітних аналітичних завдань.

Ключові слова: модифікатори матриці, свинець, атомно-абсорбційне визначення, навколишнє середовище

A. N. Zacharia¹, A. N. Chtbotarev¹, Belgin Izgi²

¹I. I. Mechnikov Odessa National University,

Department of Analytical Chemistry,

65026, Odessa, Dvorjanskaya str., 2, zacharia@chemt.intes.odessa.ua

²Uludag University, Science and Art Faculty, Department of Chemistry,

16059, Bursa, Turkey, belizfil@yahoo.com

**MATRIX MODIFIERS AND ITS UTILIZATION AT DIRECT
ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY
DETERMINATION OF LEAD IN ENVIRONMENTAL**

Summary

The review is devoted to matrix modifiers (MM) utilization at direct electrothermal atomic absorption spectrophotometry (ET AAS) determination trace amounts of lead (Pb) in environmental: natural waters, sediments, soils, plants materials, as well as corresponding foods. The role of different MM in analytical procedure has been illustrated and appropriate methods of ET AAS determination of Pb are proposed. The recommendations are made at choice of MM for the solution some of analytical problems.

Key words: matrix modifiers, lead, atomic absorption determination, environmental