

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ МОДИФИКАТОРОВ НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

*А. Ю. Сошникова, А. С. Алемасова, О. А. Пономаренко*

*Резюме.* Рассмотрены возможные схемы атомизации нитрата алюминия(III) в присутствии комплексообразующих химических модификаторов в графитовых печах при электротермическом атомно-абсорбционном определении. Показано влияние процесса комплексообразования ионов  $Al^{3+}$  с модификатором на эффективность атомизации.

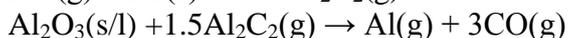
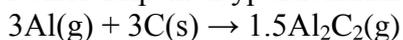
*Ключевые слова:* электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия, алюминий, комплексообразующие модификаторы.

Определение следов алюминия необходимо при анализе питьевой воды, крови больных, проходящих процедуру гемодиализа либо получающих лекарственные препараты, содержащие соединения алюминия и т.д. Электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия (ЭТААС) позволяет проводить анализ с высокой чувствительностью, при этом необходимое количество пробы составляет всего 0,5-1 мл и даже меньше. Актуальной задачей при ЭТААС определении следовых количеств алюминия является правильность результатов, так как сложная матрица оказывает существенное влияние как на чувствительность, так и на сходимость.

Матричные помехи при ЭТААС определении алюминия связаны с образованием легколетучих галогенидов. Именно улетучивание галогенидов, чаще всего хлоридов алюминия ( $T_{кип} AlCl_3 = 179,7^\circ C$  [1]), является причиной ухудшения метрологических характеристик его ЭТААС определения. Способы устранения матричных помех базируются на знании механизма или хотя бы схемы образования свободных атомов алюминия в графитовой печи.

Целью данной работы являлось исследование возможных схем атомизации соединений алюминия, в том числе в присутствии органических полидентатных лигандов в качестве химических модификаторов.

В литературе описаны результаты изучения механизма атомизации соединений алюминия в графитовых печах [2]. Львов Б.В. наблюдал образование кратковременных всплесков абсорбционного сигнала в процессе атомизации оксида алюминия в графитовой печи. Данные всплески проявлялись на фоне плавного изменения сигнала, вызванного термической диссоциацией оксида. Львов Б.В. предположил, что этот эффект связан с так называемым карботермическим восстановлением оксидов. Был предложен механизм автокаталитического восстановления оксидов газообразными молекулами карбидов алюминия. Этот механизм был детально рассмотрен для  $Al_2O_3$  и может быть выражен уравнениями:



где s, l и g – твердая, жидкая и газообразная фазы.

Однако в более поздних работах Львов Б.В. отказался от этой теории [3] и сейчас преобладает мнение о «традиционном» механизме образования свободных атомов алюминия для кислородсодержащих солей алюминия, а именно, термическая диссоциация оксида или его восстановление [4].

Термодинамическое компьютерное моделирование позволяет прогнозировать состав и свойства сложных гетерогенных, многоэлементных систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений, эффективно изучать термохимические процессы и оптимизировать условия их

проведения, прогнозировать результаты высокотемпературных взаимодействий, успешно систематизировать теоретическую и экспериментальную информацию.

В частности, в работах Пупышева А.А. [5] использовалось термодинамическое моделирование (ТДМ) химического состава конденсированной и газовой фаз аналитической зоны графитовой печи электротермического атомизатора. Расчет термодинамического равновесия произвольных систем осуществляется путем минимизации изобарно-изотермического потенциала или максимизации энтропии системы при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ. Проба с матрицей и химическим модификатором на поверхности атомизатора представляет собой достаточно «толстый» слой по сравнению с параметрами кристаллической решетки. Пупышев А.А. рекомендовал [6] рассматривать две зоны: нижняя зона (Б) контактирует и химически взаимодействует с материалом поверхности атомизатора (углеродом) (рис. 1) и верхняя (А), где такой контакт отсутствует.

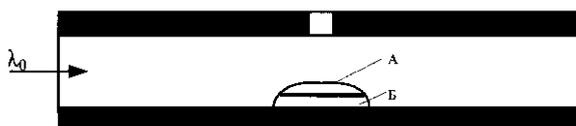


Рис. 1. А и Б –зоны слоя пробы, не контактирующие и контактирующие с материалом поверхности атомизатора, соответственно;  $\lambda_0$  – поток излучения от селективного источника света

Нами проведено ТДМ процессов атомизации для нитрата алюминия в обеих зонах с использованием программы Астра-4 с банком данных ИВТАНТЕРМО. Полученные данные представлены графически в виде зависимости количества индивидуальных веществ ( $n$ ) в молях в условной аналитической зоне от температуры графитовой печи для верхнего и нижнего слоев. Полученные данные представлены на рис. 2.

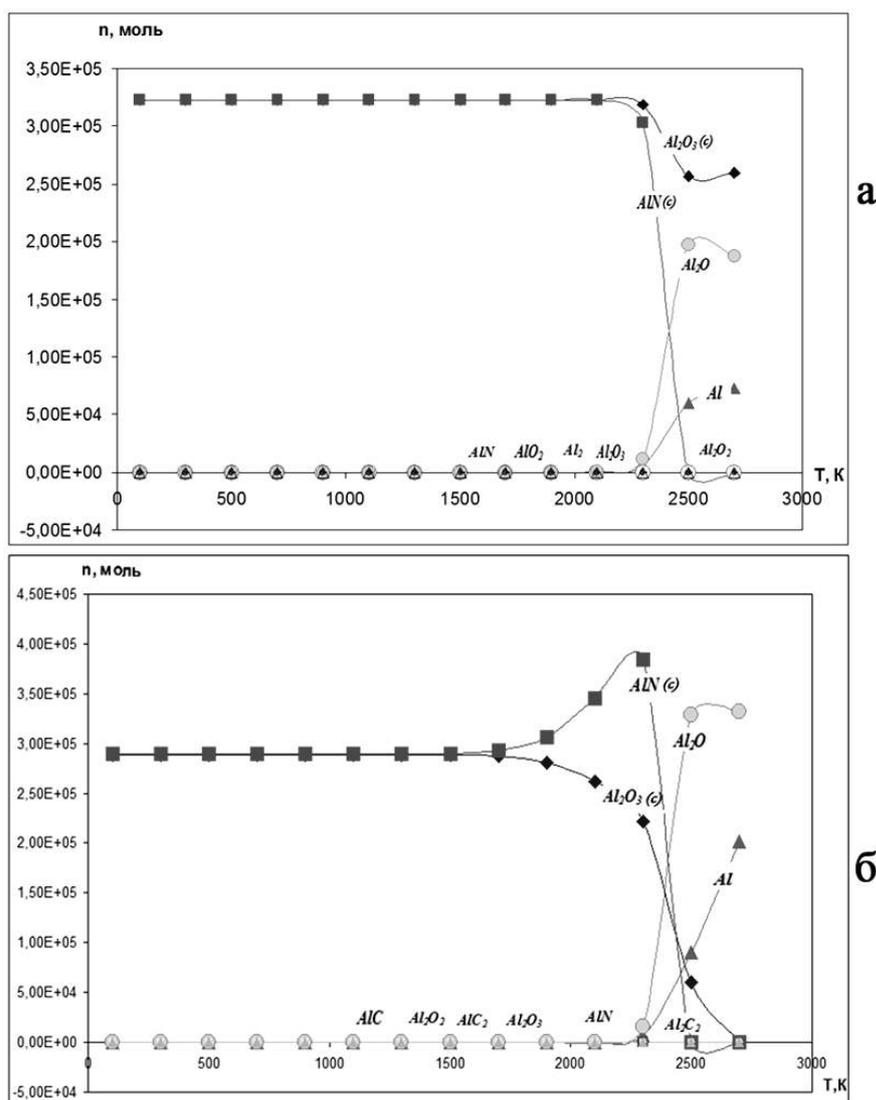


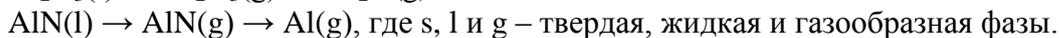
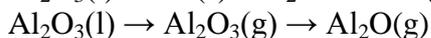
Рис. 2. Состав конденсированной и газовой фаз аналитической зоны при атомизации  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ : а – верхний слой; б – нижний слой; с – конденсированная фаза.

Видно, что химический состав аналитической зоны значительно сложнее, чем можно было себе представить, исходя из общепринятых представлений и механизмов атомизации. В конденсированной фазе присутствуют  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в газовой – различные оксиды, нитрид алюминия, восстановленный алюминий и его димер. Видно, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  остается в конденсированной фазе вплоть до  $2500^\circ\text{C}$ . Известно, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  одно из самых тугоплавких соединений, которое может существовать в различных модификациях. Наиболее устойчивая модификация  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд) имеет температуру плавления  $2044^\circ\text{C}$  и температуру кипения  $3530^\circ\text{C}$  [1]. Следовательно, говорить о том, что образование свободных атомов алюминия идет из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вряд ли приходится. Возможно, свободные атомы образуются из нитрида алюминия. Необходимо также отметить большое содержание  $\text{Al}_2\text{O}$  в газовой фазе.

Можно было ожидать, что нижняя зона, контактирующая с углеродом, будет более важной и информативной в плане выяснения схемы образования свободных атомов алюминия. Это подтверждают данные рис. 2б. В этой зоне также присутствуют  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в конденсированном состоянии. Видно, что при температуре  $1700^\circ\text{C}$  содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  резко уменьшается. Эта температура совпадает с экспериментально найденной нами максимально допустимой температурой пиролиза. Однако при этой температуре согласно данным ТДМ не отмечается рост количества восстановленного

алюминия в газообразном состоянии. По-видимому, имеет место промежуточная стадия: вначале образуется нитрид AlN из оксида в присутствии углерода при 1600-1800°C  $Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO$ . Это согласуется с данными [7]. А затем AlN переходит в газовую фазу и разлагается.

Таким образом, можно представить схему испарения и атомизации нитрата алюминия в виде совокупности одновременно протекающих процессов:



Ранее был установлен факт влияния процесса комплексообразования иона алюминия(III) в растворе с органическими комплексообразующими модификаторами на величину аналитического сигнала алюминия при его ЭТААС определении. Исследовались такие модификаторы, как хинолин, 8-меркаптохинолин и 8-оксихинолин. Депрессирующее влияние солянокислой матрицы устранялось в присутствии всех трех модификаторов, однако, наиболее эффективным являлся 8-оксихинолин, образующий устойчивый комплекс с ионом алюминия(III) [8]. Было интересно проследить, как добавки органических модификаторов повлияют на схему атомизации. На рис. 3 представлены данные ТДМ для нитрата алюминия в присутствии 8-меркаптохинолина в нижней зоне.

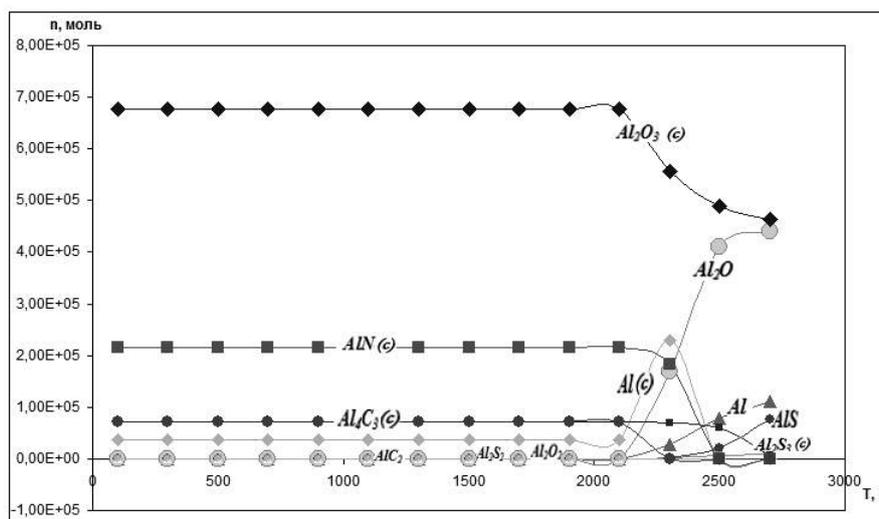


Рис. 3. Состав конденсированной и газовой фаз аналитической зоны при атомизации  $Al(NO_3)_3$  в присутствии 8-меркаптохинолина

В конденсированной фазе преобладает  $Al_2O_3$ , однако добавка серусодержащего реагента приводит к появлению значительных количеств  $Al_2S_3$ , AlN,  $Al_4C_3$  и Al по сравнению с аналогичными расчетами для системы без модификатора. Причем, по мере расходования  $Al_2O_3$ , AlN,  $Al_4C_3$  увеличивается содержание Al в конденсированной фазе до 2000°C. Свыше этой температуры идет существенный рост содержаний Al и  $Al_2O$  в газообразной фазе. Четко видно, что добавка серусодержащего реагента меняет схему атомизации. Вероятнее всего, что свободные атомы алюминия образуются путем испарения восстановленного алюминия.

Аналогичные расчеты были проведены и для системы «Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + модификатор 8-оксихинолин» (рис. 4).

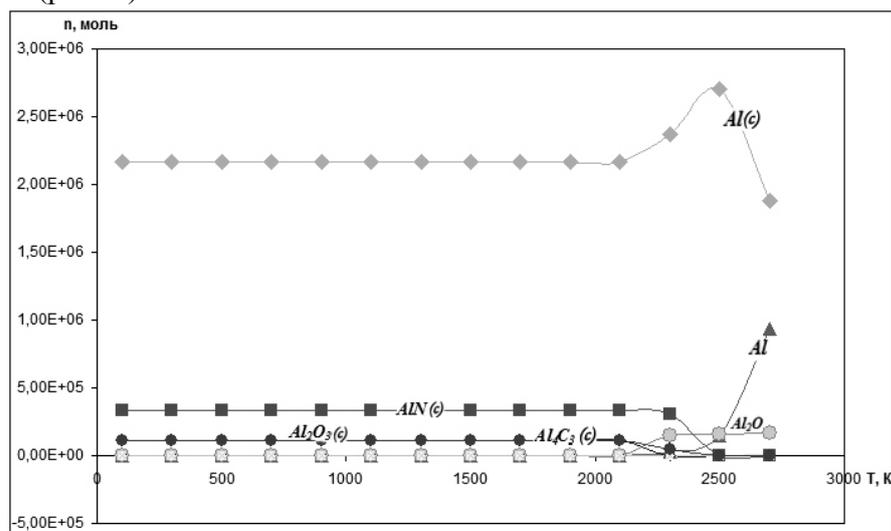


Рис. 4. Состав конденсированной и газовой фаз аналитической зоны при атомизации Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в присутствии 8-оксихинолина

Из данных рис. 4 видно, что схема образования свободных атомов алюминия в присутствии 8-оксихинолина существенно отличается от аналогичных расчетов в присутствии других модификаторов. В широком диапазоне температур преобладает восстановленный алюминий в конденсированной фазе. Очевидно, что добавка модификатора создает условия для раннего восстановления алюминия, что связано, вероятно, с характером пиролиза оксихинолината алюминия. При 1800°C начинается образование газообразного Al<sub>2</sub>O из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Однако в данной системе в газовой фазе преобладают свободные атомы алюминия, чего не наблюдалось для рассматриваемых ранее модификаторов.

Адекватность использованного нами приема моделирования и корректность предложенных схем подтверждают проведенные нами экспериментальные исследования метрологических характеристик чувствительности и сходимости ЭТААС определения Al в присутствии модификаторов. Чувствительность в ЭТААС принято характеризовать характеристической массой (масса, обеспечивающая 1% поглощения или 99% пропускания или величину A=0,0044). Для ее определения в графитовую печь электротермического атомизатора спектрометра Сатурн-3 дозировали 20 мкл раствора Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с концентрацией 20 мкг/л в 0,001 М водно-этанольных (3:2) растворах 8-оксихинолина и 8-меркаптохинолина. Для сравнения исследовали также добавку хинолина, который не содержит функционально-аналитических групп и не образует комплексов с ионами Al(III). Проводили нагрев печи по следующей программе: сушка 30 с при температуре 100°C; пиролиз 40 с при температуре 1700°C; атомизация 5 с при 2600°C; очистка 3 с при 2900°C. На стадии атомизации отключали аргон во внутренней полости графитовой печи. Измеряли интегральное значение абсорбционности алюминия A(t) на резонансной длине волны 309,3 нм при ширине щели монохроматора 0,2 нм. Источником резонансного излучения служила лампа с полым катодом. Характеристическую массу m<sub>хар</sub> (в пг) рассчитывали как:

$$m_{хар} = \frac{C \cdot V \cdot 0.0044}{A(t)}, \text{ где } C \text{ – концентрация алюминия, мкг/л; } V \text{ – объем аликвоты, мкл; } A(t) \text{ – интегральное значение абсорбционности.}$$

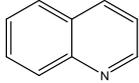
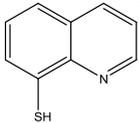
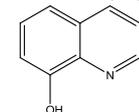
Дозирование проводили несколько раз и рассчитывали показатель сходимости – относительное стандартное отклонение S<sub>r</sub>:

$$S_r = \frac{1}{\bar{A}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}}, \text{ где } A_i - \text{измеренные значения абсорбционности; } \bar{A} - \text{среднее значение абсорбционности; } n - \text{количество параллельных измерений.}$$

Полученные данные обобщены в табл. 1.

Таблица 1

Значение метрологических характеристик ЭТААС метода определения алюминия в присутствии органических модификаторов (n= 5; P=0.95)

Модификатор 0,001 М *	m <sub>хар</sub> , пг	S <sub>r</sub>
Раствор Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> без модификатора	10	0.12
Хинолин 	11	0.16
8-меркаптохинолин 	15	0.16
8-оксихинолин 	9	0.06

\* - водно-спиртовые растворы (H<sub>2</sub>O : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH= 3:2)

Полученные нами значения характеристических масс хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым m<sub>хар</sub> при ЭТААС определении алюминия составляет от 6 до 10 пг [9].

Видно, что наилучшая чувствительность и сходимость ЭТААС определения алюминия достигаются в присутствии 8-оксихинолина. Полученные нами экспериментальные данные полностью совпадают с результатами термодинамического моделирования.

Однако влияние комплексообразующих модификаторов не сводится только к изменению химического состава предатомизационных соединений алюминия. Модификатор влияет также на свойства аналитической зоны в целом. Одним из важнейших факторов является окислительно-восстановительные свойства аналитической зоны, оценить которые можно по величине инертной массы алюминия m<sub>i</sub>. Величина m<sub>i</sub> прямо пропорциональна парциальному давлению свободного кислорода в аналитической зоне. От содержания свободного кислорода зависит не только степень диссоциации газообразных оксидов, но и скорость их испарения. Так как инертное количество элемента m<sub>i</sub> должно оставаться постоянным независимо от общего количества элемента, то градуировочный график оказывается параллельно смещен относительно своего идеального положения на величину инертной массы. Экспериментальные градуировочные графики для ЭТААС определения алюминия в безматричном растворе и в присутствии наиболее эффективного модификатора 8-оксихинолина представлены на рис. 5.

Найденные значения инертных масс составили соответственно (в нг): для раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  – 0,09; для раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в присутствии 0,001 М раствора 8-оксихинолина – 0,01. Таким образом, добавка 8-оксихинолина ведет к увеличению восстановительных свойств аналитической зоны и способствует образованию атомного пара алюминия.

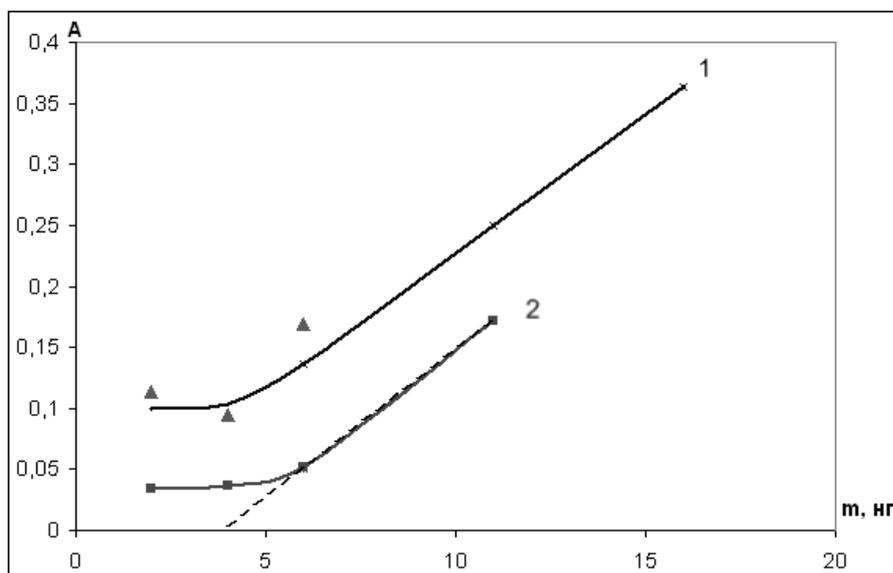


Рис. 5. Градуировочные графики для ЭТААС определения алюминия: 1 – раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ; 2 – раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в присутствии 0.001 М раствора 8-оксихинолина

Таким образом, природа функциональных групп органических комплексообразующих модификаторов оказывает значительное влияние на химический состав предатомизационного соединения и процессы образования свободных атомов алюминия в графитовой печи. Модификатор оказывает также существенное влияние на окислительно-восстановительные свойства зоны. Используя этот факт, можно целенаправленно выбирать модификатор для ЭТААС определения алюминия в сложных многокомпонентных системах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кнунянц И.Л., Краткая химическая энциклопедия. Том 1. – Советская энциклопедия, 1961. – 631с.
2. Львов Б.В. Атомизация элементов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии твердофазным восстановлением оксидов углерода. Журнал аналитической химии. – 1982. – Т.37, №12. – С. 2116 – 2124.
3. Львов Б.В. Механизм термического разложения нитратов металлов в графитовых печах для атомно-абсорбционного анализа. Журнал аналитической химии. – 1990. – Т.45, №11. – С. 2144 – 2153.
4. Львов Б.В. Терморазложение твердых и жидких веществ. – Санкт-Петербург: Издательство политехнического университета, 2006. – 275 с.
5. Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в спектральных источниках. – Екатеринбург, 2007. – 85 с.
6. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – Москва: Техносфера, 2009. – 783 с.
7. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
8. Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. – Донецк: ДонГУ, 1997. – 297 с.
9. Welz B., Schlemmer G. and Mudakavi J. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. \*Performance for the determination of 21 elements. In: Journal of analytical atomic spectrometry. – 1992. – №7. – P. 1257–1271.