

На правах рукописи



Зайцева Полина Владимировна

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ АТОМИЗАЦИИ
ЭЛЕМЕНТОВ И ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ В ТРАДИЦИОННЫХ
АТОМИЗАТОРАХ (НА ПРИМЕРЕ РЕНИЯ, ФТОРА И ХЛОРА)**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре физико-химических методов анализа Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Пупышев Александр Алексеевич

Официальные оппоненты: **Бурылин Михаил Юрьевич**,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
профессор кафедры аналитической химии факультета химии и
высоких технологий;

Майорова Анна Владимировна,
кандидат химических наук,
ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения
Российской академии наук, научный сотрудник лаборатории
аналитической химии

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань

Защита состоится 11 октября 2016 г. в 16:30 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=259721>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Определение фтора, хлора и других галогенов методом атомно-абсорбционной (АА) спектроскопии до последнего времени было практически невозможным, поскольку их резонансные аналитические линии расположены в вакуумном ультрафиолете, т.е. вне рабочего диапазона промышленных спектральных приборов. Появление АА приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра сделало реальным определение галогенов по спектрам поглощения их двухатомных молекул с использованием традиционных атомизаторов. Для развития этого направления требуется знание термохимических процессов образования данных молекул и возможностей управления ими, решение вопросов оптимизации методических условий анализа конкретных объектов.

Пламенное атомно-абсорбционное и атомно-эмиссионное определение рения затруднено из-за низкой чувствительности его определения, а электротермическая атомизация рения в графитовой печи экспериментально практически не наблюдается. Это требует понимания процессов атомизации рения, выяснения ограничений его АА определения.

Изучение термохимических процессов атомизации элементов и образования различных молекул в первую очередь сейчас требует развития и применения надежного высокоинформативного теоретического подхода, проверенного по экспериментальным данным. Поэтому сочетание теоретического и экспериментального изучения атомизации элементов и образования молекул в традиционных атомизаторах, направленное на оптимизацию методических условий АА и молекулярно-абсорбционного (МА) определения элементов является актуальным.

Степень разработанности темы исследования. В литературе не было найдено публикаций по теоретическому исследованию особенностей пламенной и электротермической атомизации рения.

Экспериментально изучен только процесс образования двухатомных молекул SrF в графитовой печи, а в случае других галогенсодержащих двухатомных молекул такие термохимические процессы только предполагаются. Для теоретического прогнозирования термохимических процессов атомизации элементов в графитовой печи достаточно успешно применяется метод термодинамического моделирования (ТДМ). Но применение данного метода к изучению термохимических процессов образования двухатомных молекул в данный момент ограничено из-за отсутствия надежного и проверенного алгоритма моделирования.

Цель работы: обосновать и разработать алгоритм ТДМ термохимических процессов образования двухатомных молекул галогенов в графитовой печи, учитывающий основные этапы температурно-временной программы (ТВП) нагрева атомизатора, реальный химический состав системы и ее неравновесность. Изучить термохимические процессы образования фтор- и хлорсодержащих двухатомных молекул в графитовой печи, атомов рения в пламенном и электротермическом атомизаторах для АА и МА анализа.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи:**

1. Теоретически с использованием опубликованных экспериментальных данных установить особенности термохимических процессов атомизации рения в пламенах и графитовой печи.

2. Экспериментально установить оптимальные условия определения фтора и хлора по молекулярному поглощению их некоторых двухатомных молекул.

3. Разработать алгоритм ТДМ для теоретического изучения термохимических процессов образования двухатомных молекул галогенидов в графитовой печи, адекватно описывающий экспериментальные данные и позволяющий теоретически изучать наблюдаемые явления и прогнозировать основные методические условия анализа.

4. С использованием разработанного алгоритма теоретически изучить термохимические процессы образования в графитовой печи различных двухатомных молекул фтора и хлора, пригодных для МА определения данных галогенов, аналитические возможности определения фтора и хлора в реальных объектах анализа.

5. Рекомендовать условия теоретического и экспериментального изучения образования двухатомных молекул галогенидов в графитовой печи с целью оптимизации методик определения галогенов по молекулярным спектрам поглощения.

Научная новизна. Впервые теоретически определены термохимические процессы пламенной и электротермической атомизации рения и установлены причины низкой чувствительности его атомно-абсорбционного определения в пламенах и графитовой печи.

Предложен, обоснован и разработан алгоритм ТДМ для изучения термохимических процессов образования двухатомных молекул в условиях электротермического варианта МА спектрометрии. Алгоритм позволяет описывать термохимические процессы при вариации операционных условий анализа, изменении состава пробы и химических модификаторов, применении различных способов градуировки.

Впервые теоретически определены термохимические процессы образования в графитовой печи двухатомных фтор- (CaF , BaF , AlF) и хлорсодержащих (InCl , SrCl) молекул,

пригодных для МА определения фтора и хлора. Показаны возможности и ограничения разработанного алгоритма ТДМ и даны практические рекомендации по его практическому использованию аналитиками.

Теоретическая и практическая значимость. Показаны причины ограничения чувствительности пламенной атомизации рения и невозможности его высокочувствительного электротермического АА определения из-за сочетания термодинамических (ТД) свойств индивидуальных ренийсодержащих веществ.

Предложенный алгоритм изучения термохимических процессов образования двухатомных молекул в графитовой печи можно применять для изучения механизмов образования двухатомных молекул фтора, хлора, брома и йода с целью оптимизации определения данных элементов методом МА анализа с электротермической атомизацией.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач в работе использован теоретический метод равновесного ТДМ сложных гетерогенных высокотемпературных систем, опирающийся на ранее разработанные и достаточно широко используемые алгоритмы моделирования атомизации элементов в традиционных атомизаторах, многочисленные экспериментальные результаты по изучению различных явлений в методах пламенной АА спектрометрии и молекулярно- и АА спектрометрии с электротермической атомизацией. Для получения экспериментальных результатов использован современный метод МА определения фтора и хлора, реализуемый с помощью АА приборов высокого разрешения с непрерывным источником света.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты теоретического изучения пламенной и электротермической атомизации рения.
2. Экспериментальные условия определения фтора и хлора по молекулярному поглощению их двухатомных молекул в графитовой печи.
3. Алгоритм ТДМ для изучения термохимических процессов образования двухатомных молекул галогенидов в графитовой печи.
4. Результаты теоретического исследования термохимических процессов образования двухатомных молекул фтора и хлора с помощью разработанного алгоритма.

Достоверность и обоснованность результатов исследования подтверждается тем, что:

– для определения полного химического состава рассматриваемых ТД систем в пламенах и графитовой печи использованы надежные программные комплексы HSC 6.1 и

TERRA с собственными обширными базами ТД данных, учитывающими максимально возможное в равновесии количество индивидуальных веществ;

– для равновесного ТДМ термохимических процессов в неравновесной системе графитовой печи использован неоднократно ранее проверенный принцип ее разбиения на последовательные локально-квазиравновесные ТД подсистемы, соответствующие основным стадиям ТВП преобразования пробы, и учет потерь газообразных компонентов в открытой системе атомизатора;

– предложенная ТД модель термохимических процессов атомизации рения в пламенах и графитовой печи и модель термохимических процессов образования газообразных двухатомных молекул в газовой фазе графитовой печи обоснованы на основе собственных экспериментальных и литературных данных и проверены на достоверность по многим опубликованным экспериментальным данным различных авторов;

– теоретическое изучение термохимических процессов в пламенах и графитовой печи проведено в одновременном сопоставлении с опубликованными экспериментальными результатами различных авторов.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены на XXII, XXIV и XXV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2012, 2014 и 2015), I и II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2012 и 2015), I Международной молодежной научной конференции Физико-технологического института (Екатеринбург, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит введение, 5 глав, выводы и список цитируемой литературы, состоящий из 156 наименований. Работа изложена на 180 страницах машинописного текста, включая 92 рисунка, 14 таблиц.

Автор выражает благодарность лаборатории аналитической химии Института металлургии УрО РАН (ИМЕТ УрО РАН), лаборатории физических и химических методов исследования Института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого (ИГГ УрО РАН) и фирме Analytik Jena AG (Jena, Germany) за возможность проведения ряда экспериментов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность, раскрыта степень разработанности темы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, достоверность результатов и представлены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** рассмотрены литературные данные по АА (пламена и графитовая печь) и атомно-эмиссионному (пламя) определению рения. Показано, что экспериментально возможно его определение с низкой чувствительностью только в высоко обогащенных по топливу пламенах ацетилен-кислород и ацетилен-динитрооксид. В графитовой печи в некоторых случаях наблюдается поглощение атомов рения только при максимально высоких температурах стадии атомизации.

Для изучения атомизации рения использован метод ТДМ, заключающийся в анализе поведения многокомпонентной гетерогенной высокотемпературной системы на основе расчета ее полного равновесного химического состава в экстремуме ТД потенциала при учете большинства возможных в равновесии индивидуальных веществ. Адиабатические температуры горения пламен рассчитаны с использованием программного комплекса TERRA (максимизация энтропии ТД системы) и банка ТД данных ИВТАНТЕРМО. Термохимическое поведение рения в пламенах и графитовой печи рассчитано с помощью программных комплексов HSC 5.0 и HSC 6.1 (минимизация энергии Гиббса ТД системы) с собственными банками ТД данных.

Для задания степени обогащения пламени топливом применяли параметр α , который характеризует мольное отношение окислитель/горючий газ и равен единице для стехиометрических процессов горения топливной смеси до устойчивых конечных продуктов CO_2 , H_2O и N_2 . Расчеты выполнены в диапазоне $\alpha = 0.1-1.2$ с интервалами варьирования 0.01–0.1 для пламен ацетилен-динитрооксид, ацетилен-кислород, ацетилен-воздух и водород-кислород. Исходный состав термодинамической системы задавали численно равным скоростям подачи компонентов горючей смеси, скорости распыления аэрозоля, попадающего в пламя, и концентрации рения. В результате ТДМ, с использованием ранее разработанного алгоритма, были определены адиабатические температуры горения пламен и полный равновесный состав продуктов горения.

Теоретически показано, что определение рения методом пламенной АА спектрометрии возможно только в сильно восстановительных пламенах ацетилен-динитрооксид и аце-

тилен-кислород, причем в очень узкой области исходных составов газов пламени согласно рисунку 1. В этих же узких диапазонах значений α должны наблюдаться максимальные расчетные сигналы атомного поглощения рения и его атомной эмиссии. При меньших значениях α , когда температура пламен снижается, рения должен существовать в конденсированном состоянии. При больших значениях α прогнозируется переход рения в газообразное состояние с преимущественным образованием оксидов.

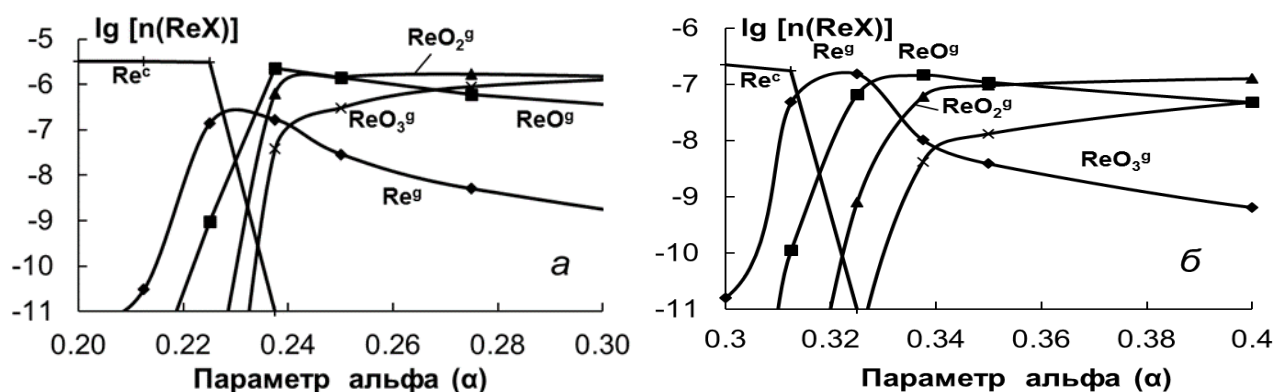


Рисунок 1 – Расчетные зависимости логарифмов количеств индивидуальных веществ, содержащих рений $n(\text{ReX})$ (моль), от параметра альфа (α) для адиабатических температур пламен ацетилен-динитрооксид (а) и ацетилен-кислород(б)

Максимальная эффективность атомизации рения $\beta(\text{Re})$ в данных пламенах, проверенная путем оценки устойчивости решений при понижении температуры пламен на 50–100 °С относительно адиабатической, не превышает 0.05 (для более 60 ранее изученных элементов Me $\beta(\text{Me}) \approx 1.0$). Теоретически показана невозможность АА определения рения с использованием пламен ацетилен-воздух (Рекомендован МУК 4.1.1711–03 "Измерение массовых концентраций аммоний перрената в воздухе рабочей зоны методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии") и водород-кислород. Все это объясняется сочетанием ТД свойств индивидуальных ренийсодержащих веществ и хорошо подтверждает опубликованные многочисленные экспериментальные данные.

Методом ТДМ, с использованием ранее разработанного алгоритма установлено, что в соответствии с рисунком 2 в условиях графитовой печи рений должен восстанавливаться на стадии пиролиза до металлического состояния, что обуславливает низкую эффективность его атомизации даже при предельно высоких температурах стадии. Присутствие в пробах матричного элемента молибдена, обычно сопровождающего рений при его технологическом выделении, может привести, согласно расчетам, к полному подавлению АА сигнала рения за счет его связывания с молибденом и его карбидами в виде разбавленного

конденсированного раствора. Расчетное термодимическое поведение рения в графитовой печи хорошо подтверждает опубликованные экспериментальные данные.

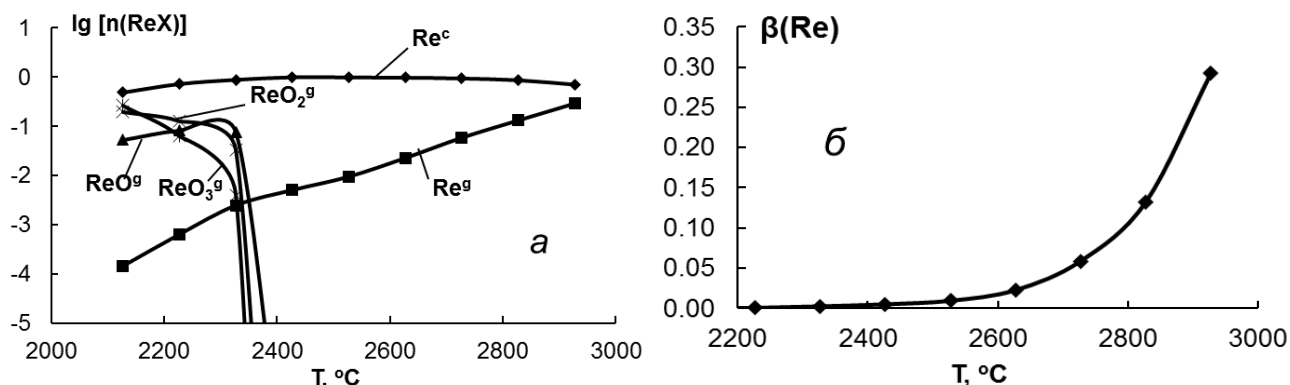


Рисунок 2 – Расчетные зависимости логарифмов количества индивидуальных веществ, содержащих рений $n(\text{ReX})$ (моль) (а) и степени атомизации рения $\beta(\text{Re})$ от температуры стадии атомизации T в графитовой печи (б)

Во второй главе проведен анализ литературных данных по электротермическому молекулярно-абсорбционному (ЭТ-МА) определению фтора и хлора по поглощению их двухатомных молекул в графитовой печи, необходимых для создания и проверки разрабатываемого алгоритма моделирования, определены задачи дальнейшего диссертационного исследования. Отмечено, что только авторы работы [1] экспериментально, с использованием приемов пространственного разнесения аналита (F) и химического агента (Sr), а также внесения влияющего катиона (Ga), изучали механизмы образования молекул SrF^g в графитовой печи. Но, по их мнению [1, 2], невозможно на основе этих экспериментов сделать однозначный вывод о пути перехода от пробы до SrF^g .

В третьей главе на примере ЭТ-МА определения фтора (SrF^g) предложен, разработан и опробован с использованием метода ТДМ алгоритм описания, изучения и прогнозирования протекающих при этом термодимических процессов. Алгоритм ТДМ базируется на возможности разбиения неравновесной ТД системы графитовой печи на локальные квазиравновесные ТД подсистемы, соответствующие преобразованию исходной пробы на отдельных последовательных стадиях ТВП нагрева (высушивание пробы, пиролиз, испарение и образование молекул). При этом конечный равновесный химический состав предыдущей ТД подсистемы использовали как исходный состав для последующей подсистемы. Предлагаемый алгоритм моделирования учитывает открытость графитовой печи, продуваемой инертным газом, и отличается от ранее используемого алгоритма ТДМ атомизации элементов в графитовой печи следующим: уточнением параметров ТДМ стадии высушивания

пробы, обоснованием количества газовой фазы на стадии пиролиза, количественным заданием конденсированной фазы на стадии пиролиза с учетом потери основных компонентов в газовую фазу графитовой печи, введением отдельных этапов испарения и образования молекулярных соединений, изучением возможности проявления матричных помех в конденсированной и газообразных фазах, исследованием способа градуировки. Правильность предложенного алгоритма подтверждена сравнением расчетных кривых пиролиза и образования молекул с собственными и опубликованными [1, 2] данными экспериментов при совместном и отдельном внесении растворов аналита (фтора) и химического агента (стронция) на графитовую платформу.

Все расчеты в этой и последующей главах выполнены с использованием программного комплекса HSC 6.1. В расчетах использованы реальные экспериментальные количества исходных компонентов проб (аналита и химического агента) согласно собственным или опубликованным экспериментальным данным. Количество аргона задавали согласно мольным соотношениям на стадии: высушивания пробы – $Ar : H_2O = 1 : 1$, пиролиза – $Ar : \text{конденсированный остаток} = 2.3 \cdot 10^3$, испарения и образования молекул – равным количеству, вмещаемому в графитовую печь при соответствующей температуре стадии. Расчеты для стадии высушивания выполнены в диапазоне температур $T = 25–150$ °C с шагом 10 °C, для стадии пиролиза – 150–1750 °C с шагом 50 °C, для стадии испарения и образования молекул – 900–2900 °C с шагом 100 °C. В расчетах учитывали возможность образования разбавленных конденсированных растворов между соединением аналита и химическим агентом, вносимым в пробу в значительном избытке над аналитом. На стадии пиролиза рассматривали возможность образования «толстого» слоя пробы, состоящей из двух зон: контактирующей ($\text{углерод} : \text{конденсированный остаток} = 10$) и не контактирующей с поверхностью атомизатора.

С использованием разработанного алгоритма ТДМ изучены термохимические процессы образования газообразной молекулы SrF^g при совместном и отдельном внесении растворов NaF (химическая форма аналита) и $Sr(NO_3)_2$ (химический агент) в графитовую печь, а также в присутствии мешающих компонентов, что соответствует экспериментальным данным [1, 2].

Согласно результатам расчета на рисунке 3, на стадии высушивания прогнозируется образование SrF_2^c при совместном введении растворов. Это термически устойчивое соединение, существующее на стадии пиролиза в двух зонах «толстого» слоя пробы, и значимые потери фтора могут происходить в виде SrF^g и SrF_2^g при температуре выше 1000 °C. Рас-

четные кривые полного химического состава ТД подсистемы на стадии пиролиза позволяют судить о протекающих термохимических процессах и количественно определить суммарную степень связывания фтора в конденсированном состоянии по двум зонам пробы в зависимости от температуры стадии пиролиза. Это соответствует в нормированных координатах $A_{\text{норм}}$ экспериментальным кривым пиролиза для фтора (зависимость сигнала поглощения для фтора от температуры стадии пиролиза).

Расчетные и экспериментальные кривые пиролиза для фтора при совместном внесении растворов NaF и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ на один участок платформы близко совпадают друг с другом на рисунке 4, что говорит о правильности алгоритма ТДМ и не подтверждает ранее предложенный в [1, 2] механизм образования SrF^g только за счет химических реакций в газовой фазе графитовой печи.

В случае отдельного внесения растворов NaF и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ на разные участки платформы в двух зонах пробы на стадии пиролиза одинаково прогнозируется до 900 °C присутствие NaF^c , а затем начинается его разложение до газообразных NaF^g и Na_2F_2^g , что должно определять потери фтора, т.е. кривую стадии пиролиза и температуру стадии пиролиза, а также форму поступления фтора в газовую фазу графитовой печи. Расчетная температура стадии пиролиза в этом случае совпадает с экспериментом [1].

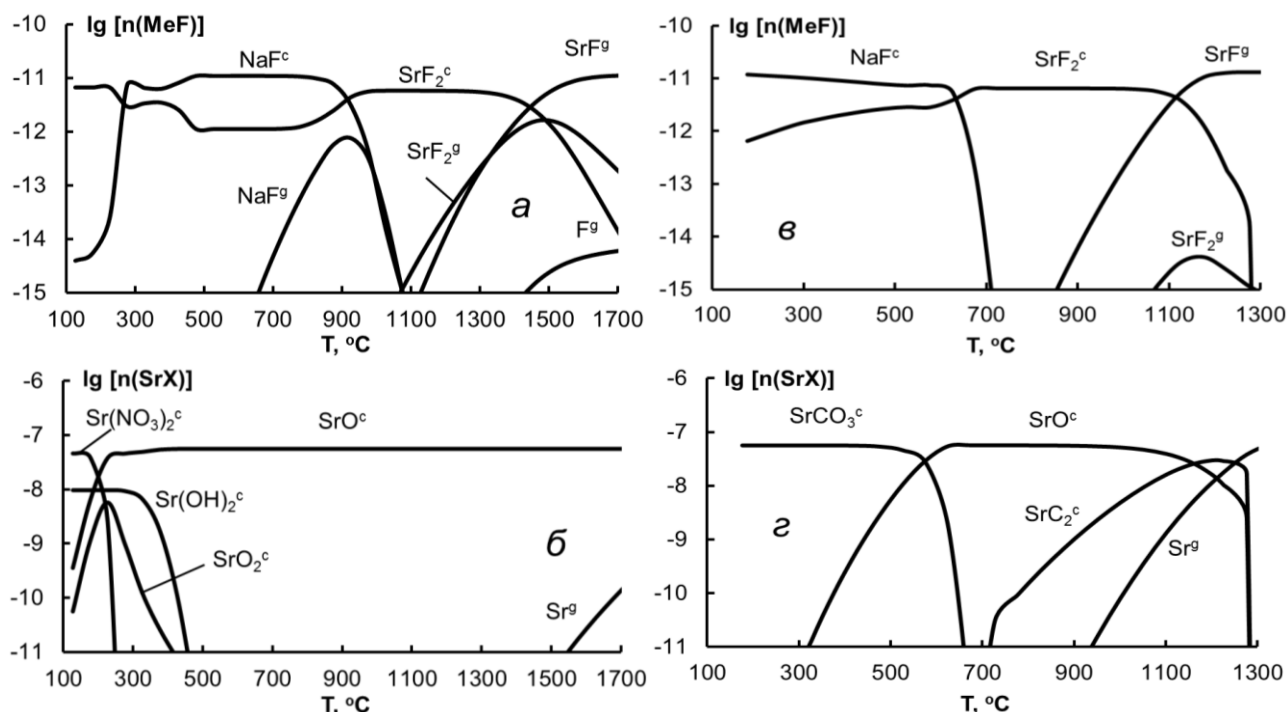


Рисунок 3 – Расчетные зависимости логарифмов количества индивидуальных веществ, содержащих фтор $n(\text{MeF})$ (моль) (а, в) и стронций $n(\text{SrX})$ (моль) (б, г) от температуры стадии пиролиза T для зоны поверхности пробы (а, б) и зоны контакта пробы с углеродом атомизатора (в, г) при совместном внесении растворов NaF и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ на один участок платформы

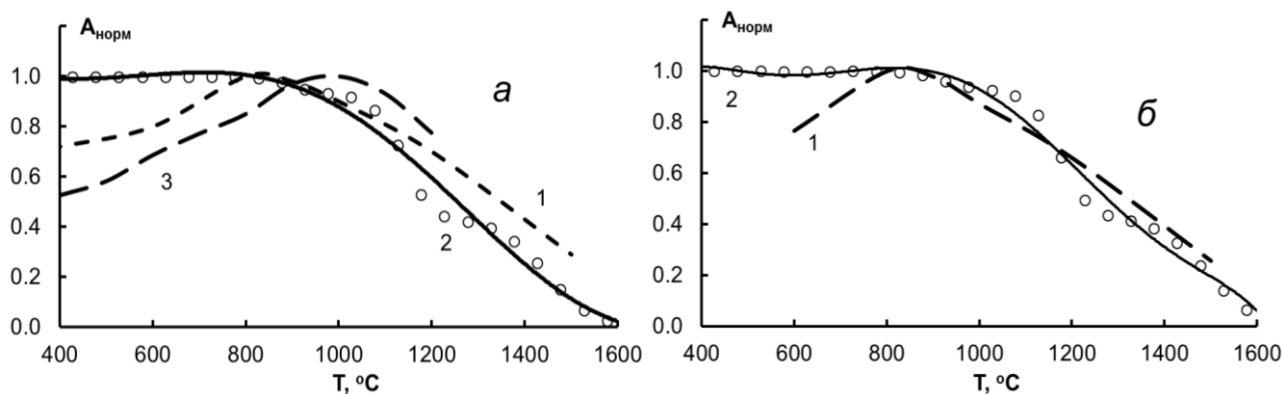


Рисунок 4 – Сопоставление нормированных экспериментальных и теоретических кривых пиролиза при совместном внесении растворов NaF и Sr(NO₃)₂ на один участок платформы: *а* – собственные экспериментальные данные (3) и [1] (1), теоретический расчет по этим данным (2); *б* – экспериментальные данные [2] (1) и теоретический расчет по этим данным (2); ○ – рассчитанные точки, — — аппроксимация

Стадию испарения и образования молекул, реализуемую при максимальной скорости нагрева графитовой печи и режиме остановки газа («газ-стоп»), разбивали на два последовательных этапа: первый – испарение пробы, второй – поступление газообразных компонентов пробы в аналитическую зону прогретой графитовой печи и термохимические процессы в этой зоне. На этапе испарения пробы рассматривали уже её «тонкий» слой без разделения на зоны, что соответствует реальному сокращению количества и объема пробы на стадии пиролиза. Исходный состав данной этой ТД подсистемы включает аргон (с его примесным составом), в количестве, соответствующем объему печи, и сумму конденсированных продуктов двух рассмотренных зон пробы на стадии пиролиза при экспериментальной или теоретической температуре данной стадии. ТДМ на данном этапе позволило определить качественный и количественный химический состав газообразных продуктов, попадающих в аналитическую зону графитовой печи (следующая ТД подсистема).

Расчеты для этапа процессов в газовой фазе выполняли аналогично процессу атомизации элементов в графитовой печи, но при этом учитывали основные газообразные компоненты, попадающие в аналитическую зону печи с этапа испарения. Согласно результатам расчета, представленным на рисунке 5, в случае совместного внесения растворов на один участок графитовой платформы при быстром нагреве конденсированного остатка будет происходить разложение SrF₂^с до SrF^г. При этом наличие в газовой фазе примесей аргона (примеси O₂, N₂, H₂O) и паров углерода не приведет к существенному уменьшению образованию молекул SrF^г.

Расчетные кривые полного химического состава на втором этапе данной стадии позволили получить температурные зависимости эффективности образования газообразного

фторида стронция $\eta(\text{SrF})$, которые соответствуют отношению количества фтора, перешедшего при данной температуре в SrF^g к максимальному количеству фтора в аналитической зоне графитовой печи по окончании стадии пиролиза.

Сопоставление нормированных теоретических и экспериментальных кривых образования SrF^g ([2] и собственный эксперимент; в [1] таких экспериментальных данных нет) выполнено на рисунке 6 и показало близкий температурный ход, что говорит о правильности предложенного ТД подхода ТДМ. При этом здесь при разработке алгоритма не удалось уточнить степень участия углерода атомизатора в термохимических процессах на первом этапе стадии (испарение пробы). Спад экспериментальных крив. 1 и 3 при высоких температурах обусловлен известным фактором потери паров из аналитической зоны печи в результате диффузии и конвекции, не учитываемых в расчетах ТДМ.

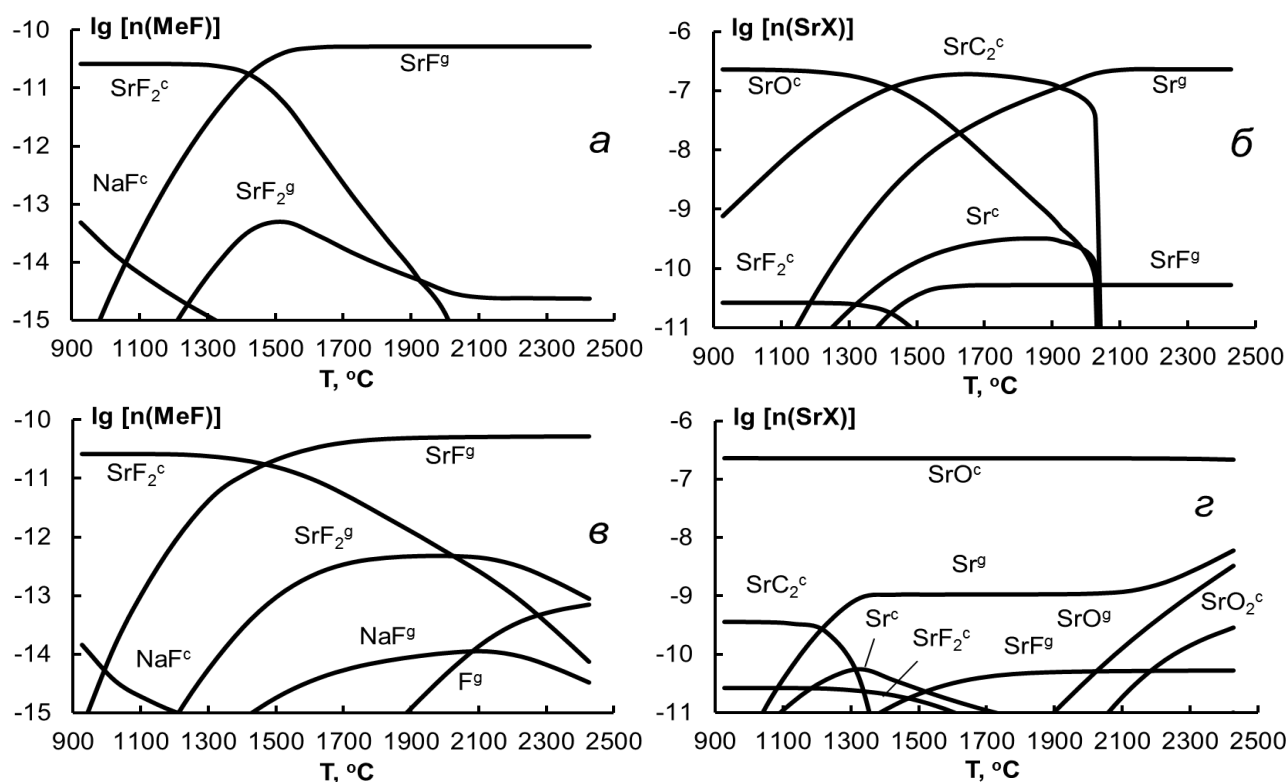


Рисунок 5 – Расчетные зависимости логарифмов количества индивидуальных веществ, содержащих фтор $n(\text{MeF})$ (моль) (а) и стронций $n(\text{SrX})$ (моль) (б), от температуры стадии испарения T при совместном внесении растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на один участок платформы (по экспериментальным данным работы [2]) на этапе испарения молекул. «Тонкий» конденсированный остаток пробы взаимодействует (а, б) и не взаимодействует (в, з) с углеродом поверхности графитовой печи

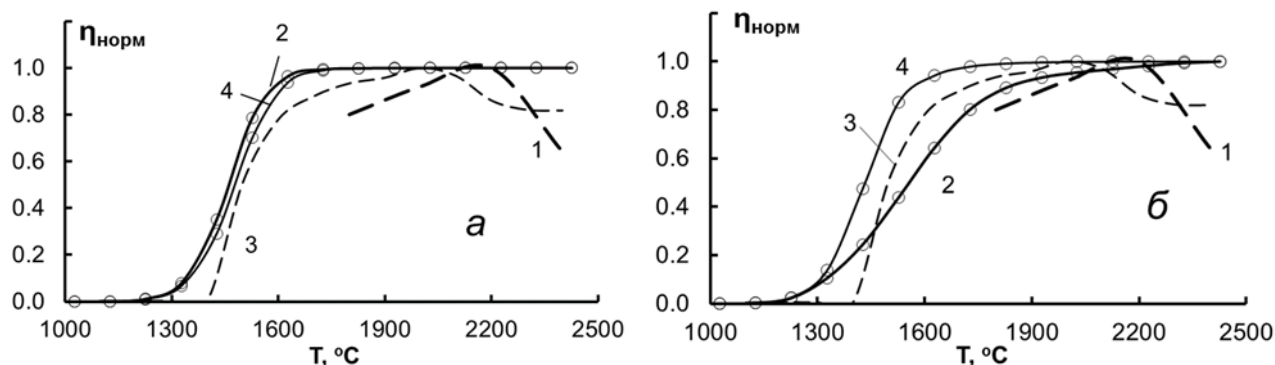


Рисунок 6 – Сопоставление нормированных экспериментальных (1, 3) и теоретических (2, 4) температурных зависимостей эффективностей образования газообразного фторида стронция $\eta(\text{SrF})$ в аналитической зоне графитовой печи при совместном внесении растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на один участок платформы по данным 1, 2 – [2] и 3, 4 – по собственному эксперименту. На этапе испарения "тонкий" конденсированный остаток пробы взаимодействует (а) и не взаимодействует (б) с углеродом поверхности графитовой печи

В случае раздельного внесения растворов NaF и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ на разные участки платформы на первом этапе стадии происходит сначала индивидуальное испарение компонентов с этих участков, а затем уже в газовой фазе (второй этап) они взаимодействуют с образованием молекул SrF^g . Согласно расчетам, на втором этапе данной стадии возможным механизмом образования молекул SrF^g является взаимодействие HF^g (образуется за счет соизмеримого с фтором парциального давления примесных паров воды в аргоне) и Sr^g . Теоретическая оптимальная температура стадии испарения и образования молекул при частичном смешивании газовых фаз соответствует экспериментальной $T^{\text{эксп}}_{\text{атом}} = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$ (из ТВП [1]).

Сравнение стандартных энтальпий образования ΔH^0_{298} конденсированных фторидов и оксидов позволяет оценить влияние матричных компонентов пробы на эффективность образования SrF_2^c в конденсированной фазе, а сравнение энергий диссоциаций газообразных молекул D^0_{298} – на эффективность образования SrF^g в газовой фазе. Если для мешающего катиона Me стандартные энтальпии образования $\Delta H^0_{298}(\text{MeF}_x^c) \leq \Delta H^0_{298}(\text{SrF}_2^c)$ и $\Delta H^0_{298}(\text{MeF}_2^c) \leq \Delta H^0_{298}(\text{Me}_x\text{O}_y)$, то в конденсированной фазе преимущественно будет образовываться фторид мешающего катиона и разрушение SrF_2^c , а если $\Delta H^0_{298}(\text{MeF}_x^c) \leq \Delta H^0_{298}(\text{SrF}_2^c)$, $\Delta H^0_{298}(\text{MeF}_x^c) > \Delta H^0_{298}(\text{Me}_x\text{O}_y)$ или $\Delta H^0_{298}(\text{MeF}_x^c) > \Delta H^0_{298}(\text{SrF}_2^c)$, то мешающий катион будет связываться в оксид и разрушение SrF_2^c не будет. К уменьшению количества газообразных молекул SrF^g в газовой фазе должны приводить катионы, для которых энергия диссоциации газообразных молекул $D^0_{298}(\text{MeF}) > D^0_{298}(\text{SrF})$.

Для прогнозирования влияния матричных катионов на эффективность образования газообразных молекул SrF^g с помощью разработанного алгоритма ТДМ изучили влияние алюминия (энтальпия образования AlF_3^c на 140 кДж/моль меньше энтальпии образования SrF_2^c), кальция (разница энтальпий образования 5 кДж/моль), галлия (больше на 140 кДж/моль) и натрия на эффективность образования молекул SrF . Выполненные расчеты показали снижение эффективности образования газообразных молекул SrF в присутствии алюминия уже при $\text{Al} : \text{Sr} > 10^{-3}$ и галлия – при $\text{Ga} : \text{Sr} > 0.01$ за счет образования AlF^g и GaF^g на стадии испарения и образования молекул, соответственно; кальция – начиная с $\text{Ca} : \text{Sr} > 0.01$ и натрия – с $\text{Na} : \text{Sr} > 100$ за счет образования CaF_2^c и NaF^c на стадии пиролиза и CaF^g и NaF^g на стадии испарения и образования молекул, соответственно. Наличие подобных помех необходимо учитывать при разработке методик анализа.

Согласно результатам расчета, присутствию ионов хлора и сульфат-ионов в количествах близких и превышающих количество химического агента (стронция), будет приводить к полному его связыванию с мешающим анионом уже на стадии высушивания пробы. При этом эффективность образования молекул SrF^g снижается до $\text{Cl} : \text{Sr} = 1$, а при $\text{Cl} : \text{Sr} > 1$ фтор переходит в газовую фазу за счет полного связывания химического агента (стронция) в SrCl_2^c . При ЭТ-МА определении фтора по поглощению молекул SrF это требует их полного удаления на этапе подготовки пробы к анализу или введение химического модификатора для связывания хлора и сульфат ионов, например, нитрата бария ($\Delta H^0_{298}(\text{BaSO}_4^c) = 1466.22$ кДж/моль $< \Delta H^0_{298}(\text{SrSO}_4^c)$, $\Delta H^0_{298}(\text{BaCl}_2^c) = 860.64$ кДж/моль $< \Delta H^0_{298}(\text{SrCl}_2^c)$, $\Delta H^0_{298}(\text{BaF}_2^c) \approx \Delta H^0_{298}(\text{SrF}_2^c)$). Теоретические результаты требуют дополнительной экспериментальной проверки.

Таким образом, показано, что предложенные и опробованные на примере SrF^g условия моделирования термохимических процессов образования двухатомных галогенсодержащих молекул в графитовой печи, позволяют получать результаты, достаточно близкие к экспериментальным данным, и дают возможность теоретически изучать методические условия анализа. Исходя из этого, можно кратко сформулировать разработанный алгоритм моделирования (детализированный алгоритм приведен в диссертационной работе):

1. Расчет изменения химического состава изучаемой ТД подсистемы (аналит, основные катионные и анионные компоненты пробы, химический агент, растворитель) на стадии высушивания, что позволяет оценить основные термохимические процессы на данной стадии, выявить возможные потери аналита и предложить способ его удержания, определить исходный состав конденсированной ТД системы для изучения стадии пиролиза.

2. Расчет изменения химического состава ТД подсистемы на стадии пиролиза для установления вероятных термохимических процессов, предельной температуры стадии и формы основных потерь аналита, определения возможности повышения температуры стадии пиролиза с использованием приема химической модификации, нахождения исходного состава конденсированной ТД системы для изучения стадии испарения и образования молекул.

3. Расчет изменения химического состава ТД подсистемы на этапе испарения конденсированных остатков пробы и химического модификатора для определения химического состава газообразных продуктов, попадающих в аналитическую зону графитовой печи.

4. Расчет изменения химического состава ТД подсистемы аналитической зоны графитовой печи с целью установления оптимальной температурой этапа образования двухатомных молекул аналита и эффективности протекания данного процесса.

5. Изучение методом ТДМ влияния вариаций матричного состава пробы на эффективность образования двухатомных молекул аналита. Учитывать влияние матричных компонентов, содержание которых сопоставимо или превышает количество химического агента и для которых стандартные энтальпии образования $H^0_{298}(\text{Me}_1\text{Hal}_x) \leq \Delta H^0_{298}(\text{Me}_2\text{Hal}_2)$ и $\Delta H^0_{298}(\text{Me}_1\text{Hal}_x) \leq \Delta H^0_{298}(\text{Me}_{1x}\text{O}_y)$ (Me_1 – мешающий компонент, Me_2 – химический агент, Hal – аналит).

6. Изучение методом ТДМ способа градуировки (способ градуировочного графика или способ стандартных добавок). Учитывать присутствие матричных компонентов на уровне количества химического агента.

В **четвертой главе** проведена проверка разработанного алгоритма ТДМ на основе сравнения с опубликованными данными по ЭТ-МА определению фтора по поглощению молекул CaF, BaF и AlF. Расчетные и экспериментальные кривые пиролиза близки и представлены на рисунках 7 и 9, что подтверждает правильность разработанного алгоритма ТДМ.

Согласно результатам сопоставления расчетных и экспериментальных данных, проведенного на рисунке 8 для образования молекул CaF^g, выполнена корректировка разработанного алгоритма ТДМ: на этапе испарения пробы принята модель «тонкого» слоя пробы, контактирующего с углеродом атомизатора. Данная модель использована в дальнейших расчетах.

Согласно расчету полного химического состава ТД подсистемы, образование газообразных молекул фтора CaF^g и BaF^g происходит аналогично образованию молекул SrF^g, т.е.

в результате термического разложения соответствующих конденсированных фторидов (CaF_2^c и BaF_2^c), полученных на предыдущих стадиях нагрева.

По результатам расчета при ЭТ-МА определении фтора по поглощению молекул AlF^g в присутствии матричного модификатора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ на стадии пиролиза весь F находится в виде конденсированного бария BaF_2^c или SrF_2^c , а молекулы AlF^g образуются в результате газофазной реакции между BaF^g или SrF^g и газообразным алюминием.

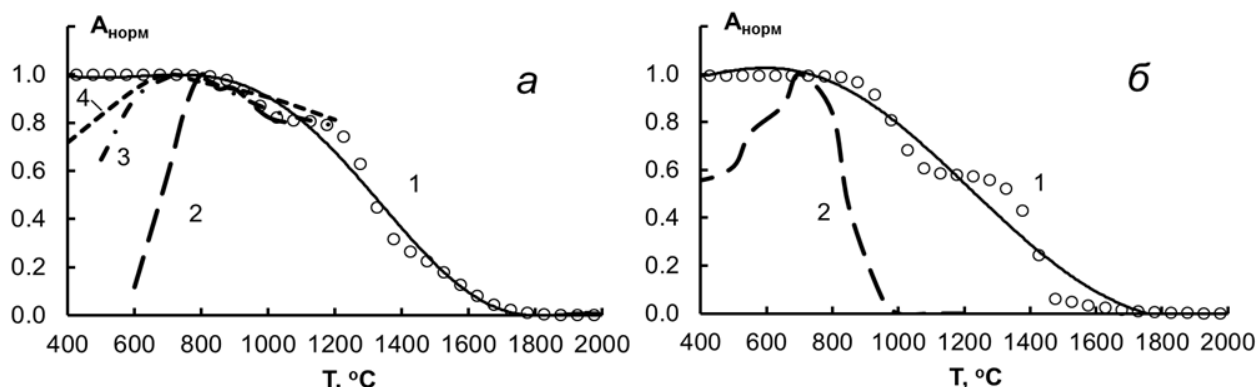


Рисунок 7 – Сопоставление нормированных экспериментальных и теоретических кривых стадии пиролиза при внесении растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и NaF : *а* – экспериментальные данные [4] (2), [6] (3) и [3] (4), теоретический расчет по этим данным (1); *б* – экспериментальные данные [5] (2) и теоретический расчет по этим данным (1); \circ – рассчитанные точки, — — аппроксимация

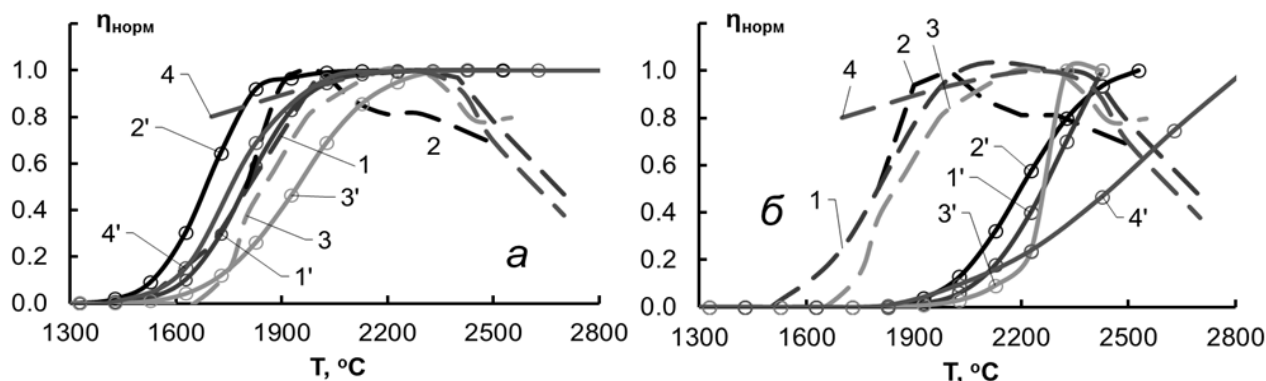


Рисунок 8 – Сопоставление нормированных теоретических (1', 2', 3', 4') и экспериментальных (1, 2, 3, 4) температурных зависимостей эффективностей образования газообразного фторида кальция $\eta(\text{CaF})$ в аналитической зоне графитовой печи по данным: 1 – [3]; 2 – [4]; 3 – [5]; 4 – [6]. Расчет по модели "тонкого" слоя, взаимодействующего (*а*) и не взаимодействующего (*б*) с углеродом атомизатора

Согласно результатам расчета, приведенным на рисунке 9, использование модификатора позволит удержать фтор до более высоких температур стадии пиролиза и испарения. Как было показано ранее, если $Al : Sr < 10^{-3}$, то в газовой фазе будет присутствовать преимущественно SrF^g , а при $Al : Sr > 10^{-3}$ – преимущественно AlF^g . Поэтому необходимо, чтобы количество химического модификатора не превышало количество химического агента.

Отметим, что присутствию хлора и сульфат-ионов в этом случае требует значительного увеличения количества вводимого химического модификатора. Таким образом, разработанный алгоритм ТДМ позволяет подобрать и обосновать применение химического модификатора при ЭТ-МА анализа галогенов.

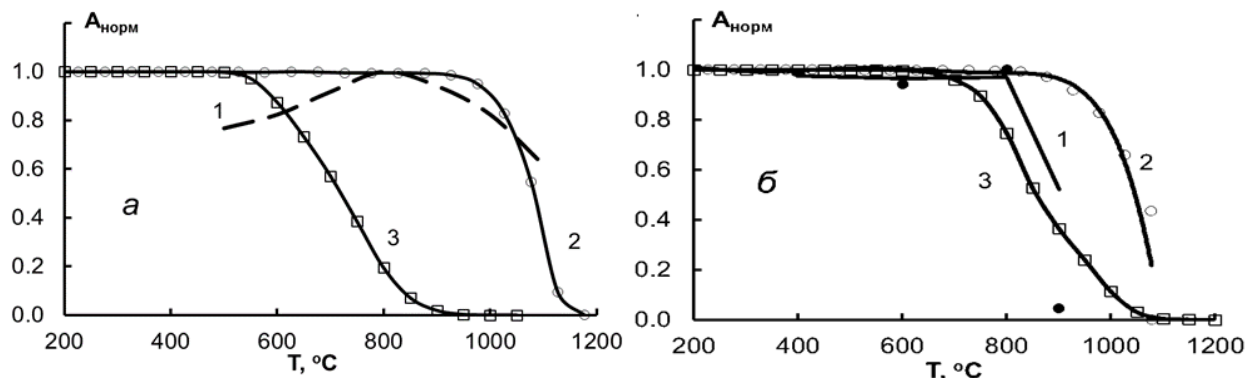


Рисунок 9 – Сопоставление нормированных экспериментальных (1) и теоретических (2) кривых пиролиза в присутствии модификатора нитрата бария при введении фтора в виде: *a* – KF [7]; *б* – NaF [8]. Теоретические кривые пиролиза в отсутствии модификатора (3). \circ , \square – рассчитанные точки

В пятой главе экспериментально установлены оптимальные параметры ЭТ-МА определения хлора по поглощению молекул InCl^g и найдено, что лучший предел его обнаружения в воде (0.5 нг) достигнут при использовании рутения в качестве перманентного модификатора, по сравнению с Pd или Zr/Pd модификаторами согласно рисунку 10. Правильность разработанной методики подтвердили анализом стандартных образцов природных вод, результаты которого приведены в Таблице.

Разработанный алгоритм ТДМ применили к изучению термохимических процессов образования газообразных молекул InCl^g в аналитической зоне графитовой печи. Согласно расчетным кривым полного химического состава ТД системы термохимические процессы образования газообразных молекул InCl^g отличаются от установленных выше термохимических процессов для молекул SrF^g , CaF^g , BaF^g и AlF^g . Здесь хлор удерживается в конденсированном остатке в двух зонах пробы до температуры стадии пиролиза в виде NaCl^c . Образование молекул происходит в аналитической зоне графитовой печи за счет газофазной реакции между NaCl^g и газообразным индием. Сопоставление нормированных и экспериментальных кривых пиролиза и образования молекул выполнено на рисунке 11 и свидетельствует о правильности использованного теоретического подхода.

Таблица – ЭТ-МА определение хлора в стандартах природной воды (мг/л) при использовании различных химических модификаторов и разных химических форм хлора для градуировки

Стандарт	Аттестованное содержание хлора	Фактор разбавления	Найденное содержание хлора			
			Zr/Pd		Ru	
			NaCl	NH ₄ Cl	NaCl	NH ₄ Cl
ION-915	1.42 ± 0.24	2	1.70 ± 0.07	1.13 ± 0.08	1.41 ± 0.13	1.80 ± 0.12
HAMILTON-20	64.8 ± 4.39	100	69.7 ± 3.5	47.7 ± 1.2	50.1 ± 3.2	45.4 ± 2.8

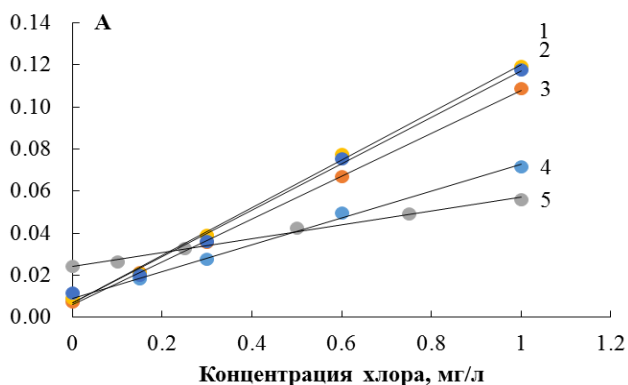


Рисунок 10 – Сравнение градуировочных кривых при испарении хлора в виде NaCl (1, 4, 5) или NH₄Cl (2, 3), 6.4 мкг (3, 4) или 8 мкг (1, 2) индия в виде In(NO₃)₂ (1, 2 – Ru, 3, 4 – Pd/Zr) при: 1 – T_{пир} = 600 °С, T_{испар} = 1000 °С; 2 – T_{пир} = 600 °С, T_{испар} = 1100 °С; 3 – T_{пир} = 500 °С, T_{испар} = 1200 °С; 4 – T_{пир} = 700 °С, T_{испар} = 1200 °С; 5 – T_{пир} = 600 °С, T_{испар} = 1100 °С

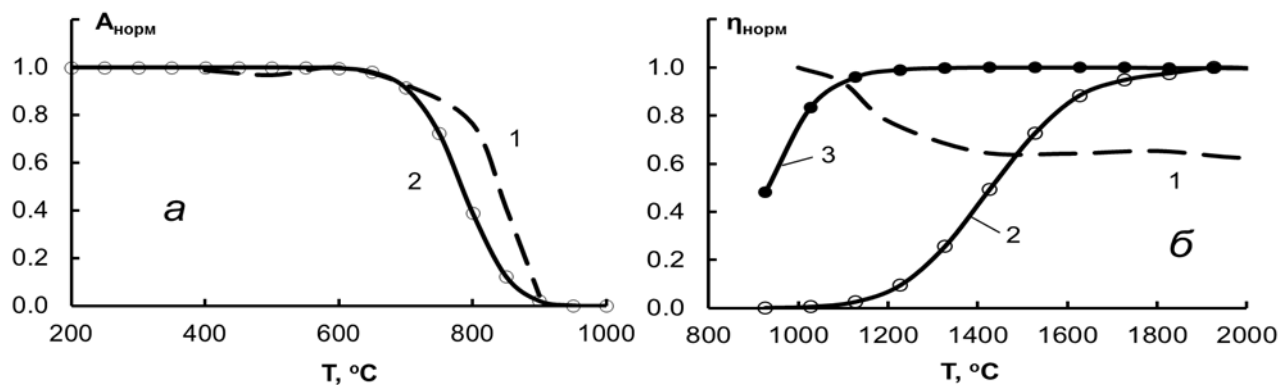


Рисунок 11 – Сопоставление нормированных экспериментальной (1) и теоретических (2,3) кривых пиролиза (а) и температурных зависимостей эффективностей образования газообразного хлорида индия η(InCl) (б) в случае контакта пробы с рутенивой поверхностью (2) и с углеродом атомизатора (3)

С помощью разработанного алгоритма ТДМ спрогнозированы матричные неспектральные помехи ЭТ-МА определения хлора. Снижение эффективности образования газообразных молекул InCl возможно в присутствии алюминия при $Al : In > 0.001$, галлия – при $Ga : In > 0.01$, кальция – при $Ca : In > 1$ и железа – при $Fe : In > 1$, а наличие фтора в системе уже в малых количествах $F : In = 0.001$ (соответствует $F : Cl = 0.1$) будет приводит к снижению эффективности образования молекул InCl^g. Таким образом, в присутствии алюминия, галлия, кальция, железа и ионов фтора в близких и меньших количествах к химиче-

скому агенту (In), будут происходить потери хлора в газовую фазу графитовой печи уже на стадии пиролиза, что необходимо учитывать и устранять при разработке методики ЭТ-МА определения хлора.

По результатам ТД расчетов рекомендованы условия ЭТ-МА определения хлора:

- для уменьшения потерь хлора на стадии высушивания пробы в присутствии сложных матриц необходимо вводить натрий в качестве матричного модификатора, а градуировку проводить по растворам NaCl методом добавок;
- для удержания хлора до более высокой температуры стадии испарения и образования молекул необходимо добиться равномерного покрытия поверхности графитовой печи перманентным модификатором (например, рутением) с помощью электронанесения.

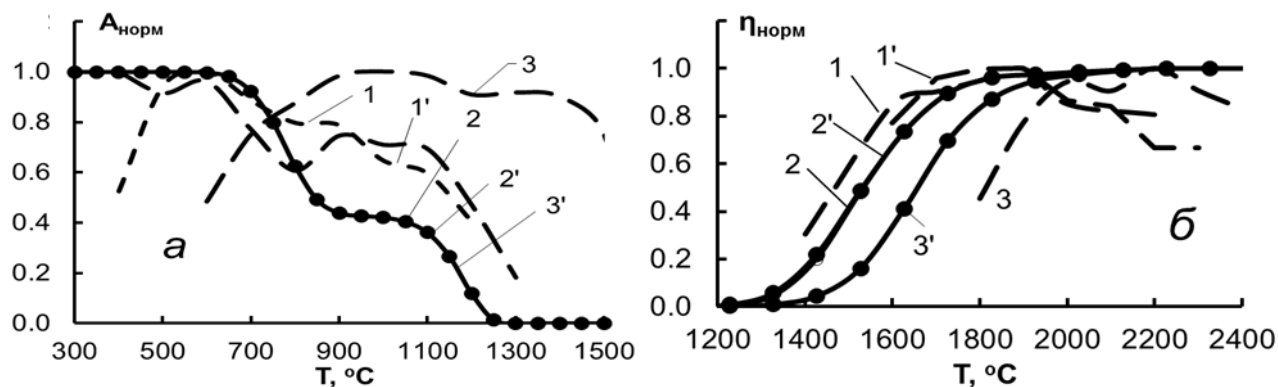


Рисунок 12 – Сопоставление нормированных экспериментальных (1, 1', 3) и теоретических (2, 2', 3') кривых пиролиза (а) и температурных зависимостей эффективностей образования SrCl^g ($\eta(\text{SrCl})$) (б) при внесении раствора стронция в виде $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (1, 2) и SrCO_3 (1', 2', 3, 3') (○ – рассчитанные точки) по собственным (1, 2, 1', 2') и опубликованным экспериментальным данным (3, 3') [9]

С целью проверки применимости разработанного алгоритма ТДМ термодимических процессов образования двухатомных молекул галогенов в графитовой печи экспериментально и теоретически оценена возможность использования молекул SrCl для ЭТ-МА определения хлора. Согласно ТДМ расчетам образование молекул SrCl^g происходит частично за счет термического разложения SrCl_2^c и частично за счет газофазной реакции между NaCl^g и Sr^g . Сопоставление теоретически полученных результатов с экспериментальными на рисунке 12 вновь подтверждает правильность разработанного алгоритма ТДМ.

ВЫВОДЫ

1. Впервые теоретически методом ТДМ изучены термохимические процессы атомизации рения в графитовой печи, различных пламенах (ацетилен-кислород, ацетилен-динитрооксид, ацетилен-воздух, водород-кислород) и установлены причины низкой чувствительности АА определения, обусловленные малой эффективностью атомизации из-за сочетания ТД свойств индивидуальных ренийсодержащих веществ. Показано, что определение рения возможно только в узкой области исходных составов сильно восстановительных пламен ацетилен-кислород, ацетилен-динитрооксид и при максимально высоких температурах нагрева электротермических атомизаторов.

2. Предложен, обоснован и разработан алгоритм ТДМ для изучения термохимических процессов получения в графитовой печи двухатомных молекул галогенидов, используемых для МА определения галогенов. Алгоритм основан на последовательном рассмотрении основных стадий ТВП преобразования компонентов пробы, учитывает реальные содержания всех компонентов ТД системы графитовой печи, ее неравновесность и изменение состава системы из-за ее открытости. Правильность разработанного алгоритма подтверждена сопоставлением теоретических результатов с большим числом опубликованных и собственных экспериментальных данных по ЭТ-МА определению фтора и хлора.

3. Разработанный алгоритм ТДМ позволяет рассчитывать полный химический состав ТД подсистем на каждой стадии ТВП нагрева графитовой (высушивание, пиролиз, испарение, образование молекулярного соединения), находить расчетные оценки оптимальных условий их реализации (температуры стадий, исходный химический состав), определять возможные виды матричных неспектральных помех, проводить выбор способа градуировки и др., т.е. дает возможность теоретически изучать и описывать наблюдаемые экспериментально процессы, прогнозировать методические условия анализа и управлять ими.

4. С использованием разработанного алгоритма ТДМ изучены термохимические процессы образования двухатомных фтор- (CaF , BaF , AlF) и хлорсодержащих (InCl , SrCl) молекул в графитовой печи. Правильность моделирования подтверждена совпадением экспериментальных и теоретических кривых пиролиза и образования двухатомных галогенсодержащих молекул в аналитической зоне графитовой печи.

5. Определены возможности и ограничения разработанного алгоритма ТДМ по описанию и прогнозированию термохимических процессов образования двухатомных молекул в графитовой печи в МА спектрометрии, даны практические рекомендации по его практическому использованию аналитиками.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в применении разработанного алгоритма ТДМ в сочетании с экспериментальным подходом к изучению механизмов образования других двухатомных молекул галогенов, не рассмотренных в данной работе, а также фосфора и серы. Необходимо провести экспериментальную проверку влияния матричных компонентов на молекулярное поглощение двухатомных молекул, разработать методики определения хлора и фтора в сложных матрицах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Зайцева, П.В. К вопросу определения рения методами пламенной атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии [Текст] / **П.В. Зайцева**, А.А. Пупышев, О.В. Евдокимова, К.Ю. Шуняев // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 1. – С. 30–38 (1.04 п.л./0.26 п.л.).

2. Зайцева, П.В. Термодинамическое моделирование процессов электротермической атомизации рения в графитовой печи [Текст] / **П.В. Зайцева**, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 4. – С. 415–419 (0.5 п.л./0.25 п.л.).

3. Зайцева, П.В. О механизме образования молекул SrF при электротермическом молекулярно-абсорбционном определении фтора [Текст] / **П.В.Зайцева**, А.А. Пупышев, Ю.А. Курмачёв // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18, № 3. – С. 287–301 (1.73 п.л./0.58 п.л.).

4. Zaitceva, P.V. Theoretical study of the formation mechanism of molecules CaF for fluoride determination using electrothermal molecular absorption spectrometry [Текст] / **P.V. Zaitceva**, А.А. Pupyshv // Analytics and Control. – 2016. – Т. 20, № 1. – С. 34–40 (0.8 п.л./0.4 п.л.).

Публикации в прочих научных изданиях:

5. Зайцева, П.В. Атомно-абсорбционное определение рения [Текст] / **П.В. Зайцева**, А.А. Пупышев, О.В. Евдокимова, К.Ю. Шуняев // XXII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докладов. – Екатеринбург: Урал. ун-та, 2012. – С. 161–162 (0.086 п.л./0.022 п.л.).

6. Зайцева, П.В. К вопросу определения рения методами пламенной атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии [Текст] / **П.В. Зайцева**, А.А. Пупышев, О.В. Евдокимова, К.Ю. Шуняев // Всероссийская конференция по аналитической

спектроскопии с международным участием: материалы конференции. – Краснодар, 2012. – С. 88 (0.112 п.л./0.028 п.л.).

7. Зайцева, П.В. К вопросу определения рения методами атомно-абсорбционной спектроскопии и пламенной фотометрии [Текст] / **П.В. Зайцева**, А.А. Пупышев, О.В. Евдокимова, К.Ю. Шуняев // Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы научной школы. – Краснодар, 2012. – С. 201–220 (1.5 п.л./0.375 п.л.).

8. Зайцева, П.В. Термодинамическое изучение электротермического атомно-абсорбционного определения фтора по молекулярному поглощению SrF [Текст] / **П.В. Зайцева**, Ю.А. Курмачёв, А.А. Пупышев // I Международная молодежная научная конференция, посвященная 65-летию основания Физико-технологического института: тезисы докладов. – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – С. 173–174 (0.086 п.л./0.029 п.л.).

9. Зайцева, П.В. Термодинамическое моделирование образования молекул SrF при электротермическом молекулярно-абсорбционном определении фтора [Текст] / **П.В. Зайцева**, А.А. Пупышев, Ю.А. Курмачёв // XXIV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докладов. – Екатеринбург: Урал. ун-та, 2014. – С. 89–90 (0.086 п.л./0.029 п.л.).

10. Зайцева, П.В. Электротермическое молекулярно-абсорбционное определение хлора [Текст] / **П.В. Зайцева**, А.А. Пупышев // XXV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докладов. – Екатеринбург: Урал. ун-та, 2015. – С. 161–162 (.06 п.л./0.03 п.л.).

11. Зайцева, П.В. Изучение процессов образования двухатомных молекул при электротермическом молекулярно-абсорбционном определении фтора и хлора [Текст] / **П.В. Зайцева**, А.А. Пупышев // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы научной школы. – Краснодар, 2015. – С. 44 (0.10 п.л./0.05 п.л.).

12. Зайцева, П.В. Механизмы образования двухатомных молекул при электротермическом молекулярно-абсорбционном определении фтора и хлора [Текст] / **П.В. Зайцева**, А.А. Пупышев // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы научной школы. – Краснодар, 2015. – С. 86 (0.058 п.л./0.029 п.л.).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ozbek, N. Molecule formation mechanisms of strontium mono fluoride in high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry [Текст] / N. Ozbek, S. Akman // *Analytical Sciences*. – 2013. – V. 29. – P. 741–746.
2. Ozbek, N. Method development for the determination of fluorine in water samples via the molecular absorption of strontium monofluoride formed in an electrothermal atomizer [Текст] / N. Ozbek, S. Akman // *Spectrochimica Acta. Part B*. – 2012. – V. 69. – P. 32–37.
3. Ozbek, N. Determination of fluorine in milk samples via calcium-monofluoride by electrothermal molecular absorption spectrometry [Текст] / N. Ozbek, S. Akman // *Food Chemistry*. – 2013. – V. 138. – P. 650–654.
4. Borges, A.R. Determination of fluorine in plant materials *via* calcium mono-fluoride using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample introduction [Текст] / A.R. Borges, L.L. Francois, B. Welz, E. Carasek, M.G.R. Vale // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2014. – V. 29. – P. 1564–1569.
5. Mores, S. Determination of fluorine in tea using high-resolution molecular absorption spectrometry with electrothermal vaporization of the calcium mono-fluoride CaF [Текст] / S. Mores, G.S. Monteiro, F.S. Santos, E. Carasek, B. Welz // *Talanta*. – 2011. – V. 85. – P. 2681–2685.
6. Ozbek N. Determination of fluorine in Turkish wines by molecular absorbance of CaF using a high resolution continuum source atomic absorption spectrometer [Текст] / N. Ozbek, S. Akman // *LWT - Food Science and Technology*. – 2015. – V. 61. – P. 112–116.
7. Flores, E.L. A new approach for fluorine determination by solid sampling graphite furnace molecular absorption spectrometry [Текст] / E.L. Flores, J.S. Barin, E.M. Flores, V.L. Dressler // *Spectrochimica Acta. Part B*. – 2007. – V. 62. – P. 918–923.
8. Butcher, D.J. Determination of fluorine, chlorine, and bromine by molecular absorption spectrometry [Текст] / D.J. Butcher // *Microchemical Journal*. – 1993. – V. 48. – P. 303–317.
9. Pereira, E.R. Strontium mono-chloride — A new molecule for the determination of chlorine using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis [Текст] / E.R. Pereira, B. Welz, A.H.D. Lopez, J.S. Gois, G.F. Caramori, D.L.G. Borges, E. Carasek, J.B. Andrade // *Spectrochimica Acta. Part B*. – 2014. – V. 102. – P. 1–6.