Ewa Szmidt
Instytut Transportu Samochodowego

MECHANIZM DZIAŁANIA PLATYNOWCÓW ORAZ WĘGLIKÓW NIEKTÓRYCH METALI JAKO MODYFIKATORÓW CHEMICZNYCH W ATOMOWEJ SPEKTROMETRII ABSORPCYJNEJ

W artykule przedstawiono cechy i mechanizmy działania modyfikatorów matrycy zawierających metale z grupy platynowców (PGM) oraz węgliki metali trudnotopliwych, w analizach techniką ASA. Modyfikatory mogą być stosowane jako permanentne lub jednorazowe, w kolejnych rozdziałach przedstawiono różnice między nimi, a także obszary zastosowań poszczególnych typów.

MECHANISM OF ACTION OF PLATINUM GROUP METALS AND SOME METALS' CARBIDES AS CHEMICAL MODIFIERS IN THE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

The paper presents the characteristics and mechanisms of action of matrix modifiers containing platinum group metals (PGM), and refractory metals carbides, in the analyses using ASA technique. Modifiers can be used as a permanent or one-time, The subsequent chapters present the differences between them, as well as different application areas of the individual types.

1. Wstęp

Platynowcami nazywamy pierwiastki VIII grupy (w okresach 5 i 6) w układzie okresowym: ruten, rod, pallad (platynowce lekkie), osm, iryd, platyna (platynowce ciężkie). Nazwy „platynowce lekkie" i „platynowce ciężkie" wywodzą się z różnic gęstości obu grup pierwiastków. Platynowce lekkie charakteryzują się gęstością około 12 g/cm^3 zaś ciężkie około 22 g/cm^3. Ponadto charakteryzują się wysokimi temperaturami topnienia i bardzo niską reaktywnością chemiczną. Roztwarzają się wyłącznie w wodzie królewskiej (z wyjątkiem rodu). W postaci prostych związków występują dość rzadko. Najczęściej tworzą związki o charakterze kompleksów, przeważnie o liczbie koordynacyjnej 6. Platynowce są metalami szlachetnymi, o zbliżonych własnościach chemicznych. Występują najczęściej na II, III i IV stopniu utlenienia. Platyna oraz metale z grupy platynowców są wykorzystywane jako elementy w katalizatorach samochodowych. Platyna znajduje także zastosowanie w przemyśle elektronicznym – produkuje się z niej elementy urządzeń pomiarowych (np. jest składnikiem elektrod II rodzaju, m.in. w pH-metrach i w ogniwach paliwowych). Z platyny wykonuje się także rezystory stosowane do pomiaru temperatury (np. standardowe 100-omowe, tzw. Pt-100) ze względu na ich stabilność. Ze stopów platyny wykonuje się także niektóre typy termopar. Niektóre związki kompleksowe platyny znajdują zastosowanie w medycynie, np. cisplatyna i karboplatyna są wykorzystywane w chemioterapii do leczenia niektórych rodzajów nowotworów. Wszystkie platynowce stosowane są do wytwarzania stopów odpornych na działanie agresywnych chemikaliów i wysokich temperatur, także narzędzi chirurgicznych i biżuterii. Wykazują one również szczególne właściwości katalityczne w wielu reakcjach chemicznych i to jest ich najważniejsze zastosowanie.

Również w analityce wykorzystywane są ich unikalne właściwości. Dodawane są do próbek badanych jako modyfikatory matrycy. Matrycą nazywamy roztwór, w którym znajduje się analit. Jeśli podzielić analizy techniką ASA na poszczególne etapy, stosując jako główne kryterium podziału temperaturę, można wyodrębnić następujące procesy.

- Nastrzyk próbki (z modyfikatorem), temperatura pokojowa;
- Suszenie próbki – 90°-120°C;
- Piroliza próbki – 300°-1200°C;
- Atomizacja próbki – 1800°-2900°C.

Działanie modyfikatorów rozpoczyna się już na etapie suszenia, a mechanizm działania oraz poszczególne reakcje zachodzące między analitem (pierwiastkiem oznaczanym), modyfikatorem i matrycą, zostaną omówione w kolejnych rozdziałach.

Wybór odpowiedniego modyfikatora matrycy nie ogranicza się wyłącznie do platynowców. Drugą dużą grupę stanowią węgliki metali trudnotopliwych, takich jak Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W. Ich właściwości i zastosowanie zostaną szczegółowo omówione w dalszej części tekstu.

2. Platynowce

Najskuteczniejszymi i najbardziej uniwersalnymi obecnie stosowanymi chemicznymi modyfikatorami matrycy [1] są związki zawierające metale z grupy platynowców (PGM – Platinum Group Metals). Popularne są również w połączeniu z modyfikatorami zawierającymi metale nieszlachetne lub grupy funkcyjne. Najczęściej stosowane są parami, w postaci analogicznych soli, np.: azotan palladu z azotanem magnezu [2], ale również z odczynnikami organicznymi [3] czy trwałymi węglikami [4]. Niestety brak jest spójności w doniesieniach literaturowych na temat badań modyfikatorów matrycy, o ich

właściwościach czy działaniu. Do pewnego stopnia może to być spowodowane brakiem zrozumienia mechanizmu ich działania.

Bezpośrednie analizy instrumentalne mechanizmów działania PGM były prowadzone od 1985 roku, jednakże istnieją na ten temat wcześniejsze dane, uzyskane niebezpośrednio, które bazowały na badaniu kształtu krzywych pirolitycznych oraz sygnału absorpcyjnego cząstek obecnych w danej próbce. Dane te sugerowały, że analit tworzy nielotne fazy międzymetaliczne i/lub roztwory stałe z modyfikatorem w stanie pierwiastkowym [5]. W związku z tym możliwe było podwyższenie temperatury pirolizy do 1 000-1 200°C bez straty lotnych cząsteczek analitu, podczas gdy zwykle stosowane temperatury dla tego etapu to 400°-900°C. Późniejsze badania, wykorzystujące spektrometrię mas (MS) [6], spektrometrię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) [7], techniki dyfrakcyjne [8] oraz markery radioaktywne [9] generalnie potwierdziły taką teorię, jednakże prawdziwy mechanizm działania modyfikatorów PGM jest znacznie bardziej skomplikowany.

Ostatecznym celem badań nad mechanizmem ich działania jest zdolność określenia reguł, pozwalających na wybór odpowiedniego modyfikatora do określonych celów, bez stosowania czasochłonnej i mało skutecznej metody prób i błędów. W dalszej części tekstu przedstawiono podstawowe cechy PGM, mające wpływ na ich skuteczność działania i obszar możliwych zastosowań.

2.1. Cechy platynowców

Cechą charakterystyczną PGM jest ich wysoka odporność chemiczna w obecności utleniaczy, kwasów i zasad. Ponadto ich tlenki, halogenki oraz inne sole są zwykle stabilne w warunkach normalnych temperatury i ciśnienia. Osm tworzy wyjątkowo stabilny i lotny tlenek (OsO_4, t.subl. 130°C), który łatwo ulatnia się z atomizera grafitowego, w stosunkowo niskich temperaturach. Z powodu wysokiej toksyczności, osmu nie używa się jako modyfikatora matrycy w ASA. Ruten jest najbliższym analogiem osmu w układzie okresowym, jednakże jego czterotlenek jest nietrwały w podwyższonej temperaturze, natomiast dwutlenek tworzący się w wyniku jego rozkładu nie jest lotny.

Zgodnie z teorią Pearsonsa mocnych i słabych zasad, Pd (II), Pt(II) oraz Pt(IV) są „słabymi" kwasami, podczas gdy Rh(III), Ir(III) oraz Ru(III) są kwasami „granicznymi" [10]. Dlatego też w roztworach wodnych słabsze zasady (jony chlorkowe w tym wypadku) wypierają mocniejsze zasady (aniony azotanowe, octanowe, wodę) z otoczenia koordynacyjnego kationów PGM. Tworzące się kompleksy chlorkowe są wyjątkowo trwałe w roztworze, zarówno na zimno jak i w trakcie ogrzewania. Na przykład tetrachloroplatynian sodu $Na_2[PdCl_4]$ topi się bez rozkładu w temperaturze ok 430°C. Analogiczne kompleksy chlorkowe rodu są nawet trwalsze. Jeśli zaś chodzi o inne związki PGM, to ogólnie rzecz biorąc sole amonowe kompleksów chlorkowych PGM ulegają rozkładowi w nieco niższych temperaturach niż ich sodowe odpowiedniki [11].

Wszystkie PGM reagują łatwo w wysokich temperaturach z większością metali i półmetali, tworząc roztwory stałe, lub fazy międzymetaliczne [12]. PGM nie tworzą za to węglików, w przeciwieństwie do większości pozostałych metali i półmetali. Jednakże tworzą one względnie stabilne połączenia interkalacyjne (ICC) z grafitem [13]. Bezwodne chlorki $RuCl_3$, $RhCl_3$, $IrCl_4$ oraz $PtCl_4$ mogą być częściowo wbudowane w strukturę grafitu, jako rezultat ogrzewania ze sproszkowanym grafitem w atmosferze suchego azotu. Typową formą PGM, którą można wprowadzić pomiędzy warstwy grafitu jest chlorek, przy czym chlorek palladu reaguje wyłącznie w obecności chloru pierwiastkowego.

Dane eksperymentalne potwierdzają, że aktywnymi formami modyfikatorów PGM są ich połączenia z tlenem lub pierwiastki w stanie wolnym [14,15]. Formy aktywne modyfikatorów powstają w trakcie oznaczania danego pierwiastka, w piecu grafitowym, w warunkach podwyższonej temperatury. Prekursorem modyfikatora, wprowadzanym do atomizera jest jego sól, rozpuszczalna najczęściej w wodzie. Dopuszczalne, chociaż rzadko stosowane są również rozpuszczalniki organiczne. Chlorek palladu był historycznie pierwszą formą palladu, używaną jako modyfikator chemiczny [16]. W latach późniejszych zaproponowano stosowanie innych związków palladu, wśród których najpopularniejszy był azotan palladu, rozpuszczony w kwasie azotowym. Azotany pozostałych PGM są mniej stabilne oraz trudniej dostępne. Z tego powodu stosowane są w postaci najłatwiej dostępnych chlorków. Wadą stosowania modyfikatorów w postaci chlorków jest fakt generowania podczas ogrzewania próbki dużych ilości jonów chlorkowych, które tworzą lotne zazwyczaj chlorki z analitem, powodując jego wywiewanie z atomizera przez gazy reakcyjne. Mogą również wchodzić w interakcje z modyfikatorem, o czym będzie mowa w dalszej części tekstu. Aby temu zapobiec, równocześnie z chlorkami stosuje się różne sole amonowe, najczęściej azotan amonu. Jego rola sprowadza się do tworzenia mniej lotnego chlorku amonowego *in situ* a tym samym zmniejszenie strat analitu. Pozostałe sole PGM o bardziej skomplikowanej budowie nie są stosowane z uwagi na ich wysoką cenę. Należy jednak pamiętać, że chemiczna forma, w jakiej znajduje się dany modyfikator w dużym stopniu wpływa na jego skuteczność. Prace mające na celu znalezienie optymalnej formy chemicznej modyfikatorów PGM są bardzo rozpowszechnione. Znamienny jest fakt otrzymywania przez różnych badaczy nieco innych wyników badań dla kombinacji analit - interferent (matryca) - modyfikator [17]. Jest to najprawdopodobniej spowodowane różnicami w postaci używanego modyfikatora, jak też rodzajem zastosowanej matrycy, stopniem zanieczyszczenia próbki i wielu innych czynników immanentnych dla danego ośrodka badawczego. Przykładem na różnice w działaniu różnych soli palladu, jest oznaczanie ołowiu w jego obecności. Istnieje bardzo duża różnica w efektach działania w środowiskach azotanowych i chlorkowych [18]. Wprowadzenie Pd w formie azotanu skutkuje wzrostem intensywności sygnału absorpcyjnego ołowiu, a w konsekwencji polepszeniem czułości aparatu. Jeśli tylko jest on stosowany do analiz próbek NIE zawierających jonów chlorkowych, wówczas tlenek palladu powstaje jako rezultat rozkładu azotanu w temperaturze 158°C, a następnie tworzy z analitem różnego rodzaju połączenia chemiczne, stabilizujące analit. Jednakże taka sytuacja w naturze występuje rzadko. Roztwory stosowane w ASA zazwyczaj charakteryzują się wysokim stężeniem jonów chlorkowych. Pochodzą one zarówno z próbki jako takiej (np. próbki środowiskowe) jak również z kwasu chlorowodorowego, używanego do ich roztwarzania oraz z wzorców stosowanych do kalibracji aparatu. Proces wymiany jonów w otoczeniu koordynacyjnym palladu podczas etapu suszenia próbki skutkuje przemianą prostych, rozpuszczalnych w wodzie soli palladu do anionów tetrachloropalladowych (II) w roztworze, a następnie odpowiednich soli stałych. O ile sole sodowe kwasu tetrachloropalladowego H_2PdCl_4 topią się bez rozkładu w temperaturze 430°C, to jednak nie stabilizują lotnych analitów poniżej tej temperatury. W temperaturze 500°C następuje całkowity rozkład termiczny anionu tetrachloropalladowego, podczas którego uwalniane atomy chloru tworzą z ołowiem lotne chlorki, będące bezpośrednią przyczyną jego utraty podczas etapu pirolizy. W takiej sytuacji następuje wytłumienie sygnału ołowiu. Podobny efekt daje zastosowanie modyfikatora w postaci chlorku palladu. Jednak nie wszystkie analizowane pierwiastki reagują według tego schematu. Przykładem może być kadm. Dane literaturowe potwierdzają bardzo niewielki efekt działania azotanu

palladu w rozcieńczonym kwasie chlorowodorowym [19], jak również azotanu palladu pojedynczo i w mieszaninie z azotanem magnezu w rozcieńczonym kwasie azotowym na oznaczanie kadmu w materiałach biologicznych, zawierających chlorki [20]. W takim przypadku, modyfikatory użyte w tej formie, mogą wręcz zmniejszać odzysk kadmu, w porównaniu do analiz bez dodatku modyfikatora [20]. Mimo, że pewne polepszenie odzysku osiągnięto stosując mieszaninę azotanu palladu z kwasem askorbinowym, to najlepsze wyniki uzyskano stosując mieszaninę fosforanu amonu z azotanem magnezu w 0,5M wodnym roztworze kwasu azotowego. Dodatek azotanu magnezu spowodował adsorpcję analitu przez wodorotlenek magnezu tworzący się podczas termohydrolizy modyfikatora w procesach suszenia i pirolizy próbki. W wyższych temperaturach, analit zostaje wbudowany do sieci przestrzennej tlenku magnezu, powstałego przez rozkład wodorotlenku. W ten sposób zostaje zapewniona jego stabilizacja termiczna. Zastosowanie podobnej mieszaniny, czyli azotanów amonu i palladu do oznaczania kadmu umożliwia eliminację chlorków w postaci chlorku amonu dzięki azotanowi amonu oraz stabilizację kadmu dzięki azotanowi palladu. Można z powyższego wyciągnąć wniosek, iż dobre rezultaty można osiągnąć stosując mieszaninę modyfikatorów, bazującą na PGM. Ma to swoje uzasadnienie w odmiennych rolach, jakie pełnią.

Należy zaznaczyć bardzo ważny szczegół, mianowicie w powyższych przykładach opisywany był negatywny wpływ chlorków, w sytuacji gdy reagowały z analitem. Jeśli jednak modyfikator PGM, wprowadzony w postaci chlorków zostałby zredukowany do postaci metalicznej, a chlorki zostałyby usunięte za pomocą zastosowanego reduktora, to straty analitu w postaci lotnych chlorków byłyby zminimalizowane. Rozkład termiczny chlorków PGM zachodzi w relatywnie wysokiej temperaturze (od 370° do 773°C), jednakże w obecności związków organicznych, działających jako reduktory, redukcja do metalicznych PGM zachodzi łatwiej i w niższej temperaturze. Zgodnie z danymi literaturowymi [21] butanol oraz alkohole allilowe w atmosferze obojętnej powodują obniżenie temperatury tworzenia metalicznych PGM. Na przykład temperatura całkowitego rozkładu $RhCl_3$ wynosi 880°C, natomiast w obecności butanolu tylko 310°C. Często stosowanym reduktorem organicznym jest kwas askorbinowy. Pozwala on na podwyższenie temperatury pirolizy wielu analitów, co skutkuje lepszą czułością analiz. Redukowanie soli palladu za pomocą kwasu askorbinowego jest efektywne tylko dla średnio (Ag, Pb) lub bardzo lotnych (Cd, Hg) pierwiastków [22]. Przy braku reduktorów, wymienione anality częściowo odparowują z atomizera grafitowego, zanim utworzy się aktywna forma modyfikatora palladowego (metaliczna lub tlenkowa). Dla Cr oraz Ni, mających maksymalne temperatury pirolizy na poziomie 1600°-1700°C, dodatek reduktora do modyfikatora palladowego nie powoduje żadnego pozytywnego efektu, nawet w obecności chlorków, ponieważ niska lotność analitu pozwala uzyskać dobre wyniki analiz, nawet bez obecności modyfikatora.

Późniejsze badania wykazały, że możliwa jest spontaniczna redukcja chlorku palladu na powierzchni węgla aktywowanego, w temperaturze pokojowej. Morikawa et al. [23] namoczyli węgiel aktywowany w rozcieńczonym roztworze chlorku palladu na kilka godzin. W trakcie procesu Pd(II) częściowo się zredukował do metalu. Średnica cząstek palladu zawierała się w przedziale 15-44 nm.

Pozytywne efekty w postaci zwiększonej czułości oznaczeń można również osiągnąć stosując mieszaniny kilku różnych PGM [24,25]. W oznaczeniach rtęci, wysoką efektywnością charakteryzują się kompleksy rodu [26]. Stosując mieszaninę rodu i palladu można osiągnąć zwiększenie czułości oznaczeń rtęci ponad 1,7 krotnie [24].

Niektóre, nieco bardziej skomplikowane związki PGM, w niektórych sytuacjach wydają się być względnie atrakcyjne jako modyfikatory chemiczne. Na pierwszym miejscu wymienić można szczawiany, głównie $(NH_4)_2$-Pd-$[(C_2O_4)_2]$*$2H_2O$ [27]. Z powodu efektu chelatowania, anion diszczawianopalladowy(II) wydaje się być względnie stabilny w roztworach zawierających duże zawartości chlorków, co jest korzystne wobec negatywnego oddziaływania chlorków z analitem, co omówiono wcześniej. W atmosferze obojętnej szczawiany palladu rozkładają się do palladu metalicznego w temperaturach 100-200°C. Drugą grupą, mogącą mieć znaczenie jako modyfikatory chemiczne, są kompleksy amoniowe PGM [28].

2.2. Metody badań z udziałem PGM

Jak wynika z powyższych przykładów, głównymi powodami stosowania modyfikatorów chemicznych są:

a) znaczące obniżenie lotności analitu, zapobiegające jego utracie podczas pirolizy oraz przesunięcie temperatury atomizacji w kierunku wyższych wartości,
b) podwyższenie lotności (lub wręcz odparowanie) matrycy podczas pirolizy w jak największym stopniu, w celu zmniejszenia interferencji [29] zarówno chemicznych jak i spektralnych podczas atomizacji,
c) transformacja wszystkich form chemicznych analitu, występujących w próbce w jedną, poprawiającą precyzję oznaczeń, a także ułatwiającą proces kalibracji.

Stabilizacja termiczna analitu (punkt a) może być osiągnięta poprzez następujące mechanizmy: (1) przez jego okluzję (zablokowanie) w materiale matrycy lub modyfikatora chemicznego, (2) tworzenie mieszanin izomorficznych lub roztworów stałych z modyfikatorem oraz (3) tworzenie wiązań chemicznych. Chemisorpcja oraz reakcje chemiczne wydają się być w głównej mierze odpowiedzialne za ujednorodnienie różnych form analitu w próbce badanej (punkt c). Pomimo, że odparowanie matrycy (punkt b) jest procesem fizycznym, to jego rezultaty są determinowane przez maksymalny stopień przekształcenia matrycy w formę lotną. Zatem bezpośrednie wyniki eksperymentalne dotyczące mechanizmów działania stałych modyfikatorów chemicznych, otrzymywane są głównie dzięki metodom stosowanym do oznaczania składu chemicznego substancji stałych. Techniki stosowane zwykle do badań nad mechanizmami działania modyfikatorów chemicznych można podzielić na pięć głównych grup:

1. Metody oznaczania składu chemicznego stałych składników, obejmujące dyfrakcję promieni rentgenowskich (XRD), spektroskopię fotoelektronów (XPS), wsteczne rozpraszanie Rutherforda, fluorescencję rentgenowską (EDXRF) oraz spektrometrię mas jonów wtórnych (SIMS). Ta ostatnia metoda jest skomplikowana i kosztowna, ale mimo to stosowana, z uwagi na bardzo wartościowe wyniki (bardzo duża czułość).
2. Metody stosowane do oznaczania składu chemicznego fazy gazowej, takie jak spektrometria mas (MS), molekularna spektroskopia absorpcyjna (MAS) [30] oraz spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Metody te mają duże znaczenie w badaniach mechanizmów atomizacji, mimo że dostarczają jedynie pośrednich danych (w odniesieniu do składu składników stałych) dotyczących reakcji zachodzących pomiędzy analitem a modyfikatorami.
3. Metody odznaczające się wysoką czułością w analizach wolnych atomów (AAS) lub rejestrujące sumę molekuł danego składnika oraz jego wolne atomy (znaczniki radioaktywne) [31]. Są one najbardziej odpowiednie do wyznaczania efektywności modyfikatorów chemicznych, nie zaś mechanizmu ich działania.

4. Techniki mikroskopowe, zwykle SEM oraz TEM, które dostarczają informacji głównie o parametrach fizycznych substancji znajdujących się wewnątrz atomizera grafitowego (wielkość oraz kształt cząstek), a także pośrednio o ich odparowaniu. Chociaż z pomocą TEM można zaobserwować niektóre przemiany chemiczne [32]. Zastosowanie skaningowej mikroskopii tunelowej do badań działania modyfikatorów palladowych po raz pierwszy opublikował Hilligsoe [33].
5. Metody klasycznej chemii analitycznej, takie jak analiza termiczna. Dużą jej wadą, ograniczającą stosowanie, jest bardzo niska czułość. Jednocześnie nie ma ona wpływu na badania nad przemianami modyfikatorów i matryc. Metody należące do tej grupy były stosowane od bardzo długiego czasu do badań różnych substancji oraz mieszanin, w różnych środowiskach, wobec czego wiele wartościowych i przydatnych informacji na ten temat można znaleźć w literaturze.

Niemal wszystkie metody stosowane do badań nad modyfikatorami wykazują jakieś ograniczenia. Jest to jeden z powodów, dlaczego niezależnie od intensywnych badań nad mechanizmami ich działania, powstające teorie mają wiele rozbieżności [34].

2.3. Mechanizm działania modyfikatorów

Rozważania nad mechanizmami działania modyfikatorów PGM najczęściej opierają się na palladzie, ponieważ jest on najbardziej popularnym modyfikatorem wśród wszystkich PGM, co skutkuje tym, że jest również najczęściej stosowany do badań teoretycznych. Zgodnie z obecną wiedzą, ogólny mechanizm działania jest taki sam dla wszystkich pięciu metali posiadających podobne właściwości (Pd, Pt, Rh, Ir, Ru). Biorąc pod uwagę rolę jaką ma pełnić modyfikator w trakcie analizy, można stwierdzić, że z pewnością istnieje mniej lub bardziej wyraźna interakcja analitu z modyfikatorem palladowym. Charakter i wynik tych interakcji bardzo zależy od warunków badań, w jakich były przeprowadzane (stosunek Pd do analitu, temperatura pirolizy, czas ogrzewania) oraz oczywiście od metody badania. Eksperymentalne obserwacje tlenku arsenu na powierzchni palladu po procesie pirolizy, dostarczyły dzięki badaniom chemisorpcyjnym, pewnych informacji na temat mechanizmu stabilizacji analitu na powierzchni modyfikatora [35]. We wczesnych badaniach, interakcje między analitem a modyfikatorem były badane w wysokich temperaturach (do 1 200°C), w celu określenia dokładnej struktury powstających w procesie atomizacji połączeń. Obecnie wysiłki badaczy skupiają się na określeniu temperatury, w której mają początek interakcje między analitem a modyfikatorem palladowym [36]. Im niższa temperatura stabilizacji lotnych składników próbki przez modyfikator PGM, tym mniejsza strata analitu podczas etapu pirolizy. Ponadto modyfikatory palladowe polepszają zdolności adsorpcyjne powierzchni atomizerów grafitowych, zwłaszcza na ich „chłodniejszych" końcach. Zatem modyfikatory PGM stabilizują analit zarówno na drodze przemian chemicznych jak i fizycznych. Należy również zauważyć, że diagramy fazowe jasno wskazują, że w sytuacji osiągnięcia przez układ reagujący równowagi termodynamicznej, jedyną możliwą formą dla większości analitów (typowy stosunek analit-modyfikator PGM 1-10 000) jest ich roztwór stały w modyfikatorze [37]. Dlatego też, aby wyjaśnić powstawanie innych form połączeń analitu z modyfikatorem, należy określić rodzaj występującej w atomizerze grafitowym (w różnych warunkach prowadzenia procesu-temperatura, czas, rozmiar cząstek PGM, ich skład chemiczny) termodynamicznej równowagi heterogenicznej. Na przykład, równowaga heterogeniczna między tlenem a grafitem w pokrytych grafitem pirolitycznym atomizerach grafitowych, jest osiągana w temperaturach przekraczających 1930°C. Należy również pamiętać, że z teoretycznego punktu widzenia diagramy fazowe nie mogą służyć

do ilościowego opisu zjawisk zachodzących w atomizerze grafitowym. Zgodnie z termodynamiczną definicją fazy, jej fizyczne i chemiczne właściwości muszą być niezależne od jej masy. Co więcej, każda faza musi być oddzielona od kolejnej poprzez powierzchnię rozdziału faz. Natomiast nanogramowe ilości analitu są zbyt małe aby stanowić fazę. W większości cytowanych artykułów, autorzy określają stopień równowagi termodynamicznej na podstawie własnych układów modelowych. Ni et al. [38] postulowali, że większość analitów reaguje silnie z modyfikatorem, tworząc odpowiednie roztwory stałe lub fazy międzymetaliczne. Pierwszym etapem ich tworzenia jest redukcja odpowiednich związków analitu poprzez grafit atomizera, katalizowana przez modyfikator palladowy. Grafit pełni ważną rolę w stabilizowaniu analitu podczas analizy. Bierze udział w przynajmniej trzech ważnych etapach:

- redukcji związków wyjściowych modyfikatorów PGM,
- redukcji związków analitu w próbce badanej,
- termicznej stabilizacji analitu w wysokich temperaturach.

Po zredukowaniu wprowadzonego do atomizera analitu łącznie z matrycą i modyfikatora poprzez grafit, podczas sukcesywnie podnoszonej temperatury w piecu (suszenie, piroliza, atomizacja), zachodzi szereg reakcji między składnikami obecnymi w próbce. Reakcje zachodzące we wnętrzu atomizerów podczas pirolizy oraz atomizacji były zawsze przedmiotem wielkiej uwagi badaczy. We wczesnych latach stosowania technik spektroskopowych głównym problemem w wykonywaniu analiz tymi metodami była niekompletna atomizacja wielu analitów, nawet w najbardziej sprzyjających warunkach, czyli w sytuacji nieobecności matrycy [39], co w przypadku próbek rzeczywistych nie ma miejsca. W takiej sytuacji liczni badacze prowadzili badania nad użyciem modyfikatorów matrycy. Jedną z wcześniejszych była mieszanina $NH_2OH{\cdot}HCl$ z $PdCl_2$. Sugerowano [3], że chlorowodorek hydroksyloaminy redukuje nie tylko modyfikator palladowy, ale również analit do postaci pierwiastkowej, aby następnie doprowadzić do ich połączenia. Przypuszczano również, że działanie modyfikatora palladowego wynika częściowo z jego właściwości katalitycznych. Następnie rozwinięto tę tezę o twierdzenie, że redukcja tlenków analitu przez grafit atomizera, katalizowana przez pierwiastkowy pallad, prowadzi do powstawania odpowiednich roztworów stałych wewnątrz pieca grafitowego. Ta hipoteza została eksperymentalnie potwierdzona [7] i obecnie jest w pełni akceptowana [40]. Biorąc pod uwagę różne, wymienione prace dotyczące mechanizmu działania modyfikatorów PGM, można napisać kilka sekwencji reakcji chemicznych, zachodzących w ich obecności.

$$MCl_k + nC^* \rightarrow C_nCl_k \tag{1}$$

$$MCl_k + k/2H_2O \xrightarrow{t} MO_{k/2} + kHCl \tag{2}$$

$$MO_k + k(k/2)C^* \rightarrow M_{(bulk)} + kCO(k/2CO_2) \tag{3}$$

$$A_mO_n + M_{(bulk)} \rightarrow A_mO_{n(ad)}M_{(bulk)} \tag{4}$$

$$ACl_m + M_{(bulk)} \rightarrow ACl_{m(ad)}M_{(bulk)} \tag{5}$$

$$A_mO_{n(ad)} + n/2C \xrightarrow{M} mA + n/2CO_2 \tag{6}$$

$$A_mO_{n(ad)} + nC \xrightarrow{M} mA + nCO \tag{7}$$

$$ACl_{m(ad)} \xrightarrow{M} A + m/2Cl_2 \quad (8)$$

$$kA + nM \rightarrow A_kM_n \quad (9)$$

gdzie:

M - modyfikator,

A – analit,

C* - miejsca aktywne na powierzchni grafitu.

Modyfikatory są przedstawione w postaci chlorków, ponieważ taka sytuacja jest najbardziej rozpowszechniona. Reakcje (1)-(5) mają miejsce podczas procesu suszenia oraz na początku procesu pirolizy, natomiast reakcje (6)-(9) mają miejsce w wyższych temperaturach, podczas procesu pirolizy. Mimo, że schemat ukazuje adsorpcję składników analitu na powierzchni pierwiastkowego PGM, to mogą być one adsorbowane również na powierzchni ich tlenków. W związku z tym, że jest to bardzo ogólny schemat, niektóre etapy stabilizacji mogą się różnić dla niektórych szczególnych typów analitów. Dla przykładu, szybkość reakcji (9) może być decydująca dla procesu tylko w przypadku względnie niskiej temperatury wrzenia analitu, tak jak w przypadku selenu – 685°C. Po etapie suszenia, wszystkie rodzaje analitów, zgodnie ze schematem, powinny mieć bezpośredni kontakt z modyfikatorem. Może to nie odzwierciedlać stanu faktycznego, zwłaszcza, jeśli analizowane są zawiesiny, lub trzeba brać pod uwagę wtórne osadzanie na ściankach atomizera. Schemat reakcji w takich przypadkach może wyglądać następująco [41]:

$$SeO_2(g) + SeO(g) + Se_n(g) + Pd^0(s) \rightarrow [Pd,Se,O](s) + SeO(g) \quad (10)$$

Jeśli do analiz używane są nowoczesne atomizery grafitowe, można założyć że produkty interakcji analitu z modyfikatorem rozkładają się zupełnie podczas etapu atomizacji. Efektywność użytych modyfikatorów określają wszystkie przedstawione reakcje.

Ciekawą hipotezę wysunął Lima et al. [42]. Dotyczyła ona procesów zachodzących wewnątrz atomizera grafitowego całkowicie pokrytego warstwą modyfikatora PGM (nałożoną techniką np. napylania lub osadzania elektrochemicznego). W takim przypadku grafit jest fizycznie oddzielony od analitu i tym samym nie może brać udziału w jego redukcji. Może to być przyczyną zahamowania procesu tworzenia się związków stechiometrycznych lub/i roztworów stałych analitu z modyfikatorem, a w konsekwencji zwiększone straty analitu. Zatem skuteczność warstw modyfikatora osadzonych trwale na powierzchni atomizera może być znacznie mniejsza niż tego samego modyfikatora osadzonego z roztworu na powierzchni atomizera podczas analizy. Hipotezę potwierdzają również badania zawartości As, Se, Cd, Pb w próbkach pochodzenia organicznego [43]. Celem wykonanych badań była ocena skuteczności modyfikatorów PGM, raz jako modyfikatorów permanentnych (Ir+Rh) a następnym razem wprowadzonych równocześnie z próbką badaną (azotany Pd+Mg). Okazało się, że dla stosunkowo mniej lotnych analitów (Pb, Cd) lepsze wyniki otrzymano stosując modyfikator permanentny. W tym przypadku grafit nie mógł bezpośrednio stabilizować analitu poprzez tworzenie z nim roztworów stałych, lecz temperatura tworzenia lotnych połączeń analitu ze składnikami matrycy była wystarczająco wysoka, aby uniknąć jego utraty w procesie pirolizy. W kolejnych etapach analit był stabilizowany przez modyfikator Ir+Rh w formie zredukowanej. Głównymi zaletami stosowania modyfikatorów permanentnych są: łatwe i szybkie wytwarzanie

warstwy modyfikatora na powierzchni wewnętrznej rurki grafitowej (atomizera), sukcesywne czyszczenie rurki podczas tworzenia warstwy, skutkujące obniżeniem wartości ślepej próby oraz poprawieniem granic detekcji [44], a także zabezpieczenie rurki grafitowej przed utlenianiem, prowadzącym do obniżenia jej żywotności.

Zupełnie inaczej przedstawiała się sytuacja przy oznaczaniu lotnych As i Se. Tutaj brak kontaktu analitu z grafitem skutkował znacznymi stratami analitu w formie lotnej. Tylko działanie modyfikatora wprowadzonego bezpośrednio z roztworu, w połączeniu ze stabilizującymi właściwościami grafitu atomizera, pozwoliło na oznaczenie najbardziej lotnych składników.

Pomimo iż procesy (1) – (10) prezentują reakcje zachodzące między modyfikatorem a analitem, mają również dużo wspólnego z oddziaływaniami modyfikatorów z matrycą próbki, jako że występowanie w próbce wyłącznie analitu i modyfikatora jest czysto teoretyczne. Jako bardzo ważny przykład można wskazać siarczany, redukowane przez grafit, w obecności palladu do siarczków. Tworzący się następnie siarczek palladu jest najprawdopodobniej odpowiedzialny za stabilizację siarki w atomizerze [45]. Istnieją prace poświęcone badaniom wpływu siarki na oznaczanie selenu [46]. Wynika z nich jasno, że energia aktywacji uwalniania selenu obniża się znacznie wraz ze wzrostem ilości jonów siarczanowych w próbce. Co więcej, energia aktywacji uwalniania selenu dla dużych ilości jonów siarczanowych jest porównywalna z tymi, gdzie nie było w ogóle modyfikatorów. Powstała zatem hipoteza, że jony siarczanowe występujące w matrycy dezaktywują modyfikator palladowy, poprzez tworzenie siarczku palladu na powierzchni grafitu w atomizerze. Powstały PdS nie bierze udziału w stabilizowaniu analitu w trakcie analizy.

Niektóre dane literaturowe dotyczą redukcji absorpcji tła w obecności modyfikatorów PGM [47]. Może to być spowodowane dodatkiem kwasów, mających stabilizować roztwór modyfikatora. Jak wiadomo, duże stężenia kwasu azotowego usuwają chlorki z roztworu w postaci HCl podczas etapu suszenia [48]. Jednakże dla rozcieńczonych roztworów, które są najczęściej stosowane do stabilizacji modyfikatorów, efekt ten nie jest aż tak wyraźny. Bardziej prawdopodobnym powodem obniżania absorpcji tła są niskotemperaturowe przemiany części składników matrycy (chlorków, siarczanów, tlenków), w odpowiednie formy pierwiastkowe, katalizowane przez PGM. Zgodnie z reakcją (8), gazowy chlor, tworzący się w trakcie procesu jest usuwany z atomizera podczas etapu pirolizy. Inne składniki matrycy, takie jak metale, fosfor czy siarka w postaci zredukowanej, czyli pierwiastkowej mogą oddziaływać z palladem, tworząc stabilne termicznie roztwory stałe lub związki stechiometryczne [49]. Związki te, razem z analogicznymi związkami analitu, pozostają w atomizerze do momentu atomizacji. Mimo to, ich rozkład w trakcie atomizacji nie wpływa nadmiernie na podwyższenie absorpcji tła. W takiej sytuacji jednakże, niezbędne jest, aby dodatek modyfikatora był większy niż by to wynikało jedynie z potrzeby stabilizowania analitu.

3. Węgliki

Atomizery stosowane w GFAAS wykonane są, jak wielokrotnie wspomniano, z grafitu pirolitycznego. Gdyby porównać nieorganiczne połączenia z węglem pozostałych pierwiastków układu okresowego, okazałoby się, że tylko niektóre pierwiastki nie tworzą połączeń z węglem. Fakt ten nasuwa wątpliwość, czy istotnie grafit jest odpowiednim materiałem na atomizer. Nie pokryte niczym rurki grafitowe pokrywają się nielotnymi lub zrekrystalizowanymi składnikami próbki analizowanej w trakcie używania. Ponadto

powierzchnia wewnętrzna rurki staje się szorstka na skutek utleniania tlenem pochodzącym z gazów reakcyjnych lub obecnym w próbce. To drugie zjawisko prowadzi do przyśpieszonej degeneracji rurki, zwłaszcza w okolicach szczeliny nastrzykowej. Intensywna korozja grafitu obserwowana jest również na etapie rozkładu termicznego próbki, zwłaszcza w agresywnych mediach. Okazuje się jednak, że nie ma właściwie alternatywy dla grafitu jako materiału konstrukcyjnego dla atomizerów AAS. Największą zaletą grafitu, deklasującą pozostałe materiały jest możliwość stosowania dzięki niemu bardzo wysokich temperatur atomizacji (t. top. grafitu 3650°C). Podejmowano próby zastąpienia grafitu przez wolfram (t top. 3420°C), jednakże atomizery takie charakteryzowały się niską żywotnością, spowodowaną zjawiskami rekrystalizacji w strukturze wolframu. Skutkiem tego była zwiększona kruchość i łamliwość materiału, a także powstawanie rys i pęknięć [50]. Zważywszy na konieczność stosowania temperatur atomizacji niektórych pierwiastków sięgających 2900°C, jak bor, tytan, platyna, ruten, żaden inny materiał poza grafitem nie jest w stanie spełnić takich wymagań temperaturowych. Ponadto, jak już omówiono wcześniej, atomizery grafitowe mają rozwiniętą powierzchnię, miejsca aktywne, pory. Po odpowiednim przygotowaniu i zabezpieczeniu przed korozją, mogą dzięki temu wspomagać stabilizację analitu na swojej powierzchni, oraz redukować elementy obecne w próbce z prekursorów do form aktywnych. Zabezpieczenie przed korozją ma zwykle postać pokrycia powierzchni grafitu warstwą ochronną. W poprzednim rozdziale była mowa o modyfikatorach permanentnych, zawierających PGM, drugą grupę tworzą trwałe węgliki pozostałych pierwiastków. Należy podkreślić, że w tym przypadku mamy do czynienia tylko z modyfikatorami permanentnymi.

3.1. Cechy węglików

Najbardziej stabilne węgliki tworzą pierwiastki z grup IVa-VIa układu okresowego. Większość z węglików metali z wymienionych grup należy do tzw. materiałów twardych, szeroko stosowanych w przemyśle [51]. Metaliczne lub międzywęzłowe węgliki tworzą również mangan, metale żelazne, fosfor, arsen. Węgliki o strukturze diamentu (bor i krzem) również wykazują wysoką stabilność termodynamiczną oraz wysokie temperatury topnienia. Węgliki grup Ia, IIa oraz II, łącznie z lantanowcami i aktynowcami, mają strukturę analogiczną do soli (jonową lub kowalencyjną spolaryzowaną). Te ostatnie są najbardziej stabilne, a większość z nich rozkłada się z wytworzeniem acetylenu pod wpływem wody. Z tego powodu nazywane są także acetylenkami. Metale grupy I tworzą z węglem związki interkalacyjne. Pierwiastki grup VI i VII oraz azot, tworzą lotne lub ciekłe połączenia kowalencyjne. Niektóre z węglików są najbardziej stabilnymi termicznie ze znanych materiałów (HfC, TaC, ZrC, NbC), posiadającymi temperatury topnienia 3500°C lub wyższe. To, że materiały te trudno poddać atomizacji jest oczywiste. Należy również podkreślić, że temperatura ich tworzenia jest znacznie niższa niż topnienia, np. dla TaC wynosi ona 1600°C.

Konsekwencje tworzenia się węglików na powierzchni atomizera grafitowego są zarówno pozytywne jak i negatywne. Szkodliwe są węgliki powstające w sposób niekontrolowany podczas ogrzewania atomizera, zwłaszcza te posiadające wysoką temperaturę rozkładu, przekraczającą zastosowaną dla próbki temperaturę pirolizy. Ponadto korozję grafitu wyjątkowo przyśpieszają acetylenki, z uwagi na ich hydrolizę w obecności wody, a w konsekwencji tworzący się w trakcie procesu acetylen. Jeśli jednak prowadzić proces tworzenia się i osadzania wybranych węglików w sposób kontrolowany, stają się one dobrymi modyfikatorami permanentnymi. Najlepsze właściwości wykazują

węgliki z grupy IV (Zr, Hf), Va (Nb, Ta) oraz VIa (Mo, W) [52,53]. Przedłużają one żywotność atomizera grafitowego dzięki swojej odporności na działanie wielu kwasów i ich mieszanin, a także wyjątkowo wysokiej stabilności termicznej. Zapewniają również lepszy rozkład niektórych matryc podczas procesu pirolizy.

3.2. Mechanizm działania węglików

W kwestii działania trwałych węglików jako modyfikatorów pojawiają się co najmniej trzy ciekawe pytania. Gdzie zaczynają się interakcje między modyfikatorem, analitem i grafitem oraz jaki jest ich charakter? A także dlaczego są dobrymi modyfikatorami matrycy, podobnie jak PGM, które nie tworzą węglików w ogóle? Interesujący jest fakt stabilizowania analitów przez tworzące chętnie okso-aniony węgliki grup IVa-VIa. Jak wiadomo z chemii węglików, węgliki metali ogniotrwałych łatwo ulegają utlenieniu na powierzchni. Z kolei okso-aniony z metalami (analitami) tworzą heteropolikwasy, ewentualnie izopolikwasy w środowisku kwaśnym. Powstające heteropolikwasy podczas ogrzewania atomizera ulegają dehydratacji z utworzeniem względnie stabilnych termicznie mieszanych tlenków [54]. Obecnie nie ma sposobu na zbadanie *in situ* w atomizerze połączeń między analitem, modyfikatorem i grafitem, z uwagi na wybitnie śladowe ilości analitów, wykorzystywane w GFAAS. Jednakże rozsądnie jest przyjąć założenie, że modyfikatory tworzące węgliki [55] wpływają pozytywnie na stabilizację analitu w próbce. Rozrywanie wiązań w wysokich temperaturach podczas rekonwersji mieszanych tlenków modyfikatorów z powrotem w węgliki, z uwolnieniem tlenku węgla, a w następnym etapie atomizacja analitu może być najlogiczniejszą propozycją procesu prowadzącego do efektywnej atomizacji analitu. Analit w stanie gazowym jest wprowadzany do atmosfery atomizera przez uwalniane cząsteczki CO. Ponowne wprowadzenie kolejnej próbki do atomizera skutkuje ponownym, koniecznym dla zaistnienia dalszych etapów reakcji, powierzchniowym utlenieniem modyfikatora węglikowego, w celu utworzenia heteropolikwasów z nową porcją analitu. Akceptując powyższy mechanizm działania modyfikatorów, staje się zrozumiałe, dlaczego działania utleniające powierzchnię grafitu mogą intensyfikować retencję analitu w próbce, w niektórych przypadkach [56]. Powstające wówczas na powierzchni grafitu grupy hydroksylowe oraz karboksylowe, ulegają następnie dehydratacji redukując analit i powodując wytworzenie CO, jak opisano wyżej. Korzystne zjawisko retencji analitu w próbce jest najefektywniejsze w obecności heteropolikwasów powstających pod wpływem modyfikatorów węglikowych. Należy jednak podkreślić, że w przeciwieństwie do modyfikatorów PGM, mechanizm działania modyfikatorów węglikowych nie ma potwierdzenia eksperymentalnego, co oznacza, że teorii nie udało się jednoznacznie potwierdzić w badaniach laboratoryjnych.

4. Wnioski

Scharakteryzowano dwie najważniejsze grupy modyfikatorów matrycy: związki zawierające metale z grupy platynowców oraz węgliki metali wysokotopliwych. Na podstawie mechanizmu ich działania podczas analizy techniką ASA, określono ich przydatność do oznaczania określonych grup pierwiastków, a także możliwe skutki oddziaływania ze składnikami próbki.

Platynowce wykazują wysoką aktywność katalityczną. Ponadto nie tworzą z węglem węglików. Są to główne powody, dla których znalazły one zastosowanie jako modyfikatory matrycy. Platynowce są najskuteczniejszymi oraz najbardziej uniwersalnymi modyfikatorami. Tworzą z większością metali roztwory stałe, stabilizując w ten sposób

analit w próbce. Podwyższają również lotność matrycy, umożliwiając jej usunięcie z próbki przed analizą, a także powodują ujednolicenie wszystkich form analitu w próbce w jedną, poprawiając czułość i dokładność oznaczeń.

Aktywną postacią platynowców podczas analizy są ich formy zredukowane, tlenki lub postać pierwiastkowa, powstające *in situ* w atomizerze.

Zastosowanie modyfikatorów pozwala na znaczące zmniejszenie strat analitu podczas badania. Skutkuje to zwiększeniem czułości oznaczeń oraz obniżeniem granicy detekcji.

Modyfikatory PGM stosuje się zwykle w mieszaninach (z azotanem magnezu, fosforanem amonu itp.) lub z dodatkowymi modyfikatorami (kwas askorbinowy). Poszczególne składniki pełnią odmienne funkcje. Najlepiej sprawdzają się w analizach pierwiastków „lotnych" [57], takich jak As, Se, Bi, Hg, In, Ga, Ge, Sn. Cd, Pb, Cr. Dla pierwiastków stabilnych termicznie dobre rezultaty otrzymuje się nawet bez użycia modyfikatorów.

Grafit atomizera pełni bardzo ważną funkcję w trakcie analizy. Stabilizuje analit w wysokich temperaturach, redukuje modyfikator oraz matrycę.

Badania nad skutecznością działania modyfikatorów PGM są zwykle prowadzone w warunkach idealnych, czyli przy nieobecności matrycy (tylko analit oraz modyfikator). Niestety wyniki takich badań mają bardzo ograniczoną wartość, jeśli chodzi o praktyczne wykorzystanie PGM do próbek rzeczywistych. Matryca próbki stanowi główne źródło interferencji i zanieczyszczeń. Dodatkowo matryce różnią się między sobą w sposób niemożliwy do zdefiniowania oraz dokładnego usystematyzowania. Kluczowym problemem jest znalezienie ogólnych zasad dotyczących wyboru odpowiedniego modyfikatora do danego typu analitu czy matrycy, z wykluczeniem żmudnych i chaotycznych prób (np. dobrania jednego modyfikatora do pojedynczej matrycy lub analitu). Ponadto, wyrażenie „optymalny modyfikator" nie oznacza wyłącznie tego, że dany modyfikator zapewnia najwyższą temperaturę pirolizy. Dla wielu matryc różnica 100°-200°C nie stanowi kolosalnej różnicy. Znacznie ważniejszą kwestią jest sprawdzony efekt jego działania oraz możliwość jego zastosowania bez drobiazgowej optymalizacji programu czasowo-temperaturowego pieca grafitowego. Zważywszy na to, że wszystkie PGM posiadają ogromne zdolności katalityczne dla różnorodnych procesów, zaimplementowanie metod i koncepcji wykorzystywanych w katalizie może pomóc w badaniach podstawowych na temat mechanizmów działania PGM jako modyfikatorów matrycy w procesach wysokotemperaturowej analizy spektroskopowej. Spośród licznych hipotez na temat mechanizmów ich działania, jedna została potwierdzona eksperymentalnie i uznana. Redukcja analitu poprzez grafit atomizera, katalizowana przez metaliczny Pd, prowadzi do powstawania odpowiednich roztworów stałych wewnątrz pieca. Utworzone związki PGM z analitem ulegają rozkładowi podczas etapu atomizacji. Jeśli jednak modyfikator zostanie nałożony szczelną warstwą, a nie wprowadzony z roztworu, wówczas grafit nie bierze udziału w reakcjach zachodzących w piecu. Skuteczność takich modyfikatorów jest znacznie niższa, aczkolwiek warstwa taka przedłuża żywotność atomizera.

Drugą grupę modyfikatorów stanowią węgliki metali wysokotopliwych. Stosowane są jedynie jako warstwa napylona na powierzchnię grafitu. Węgliki takie są podatne na utlenianie na powierzchni. Formy utlenione tworzą z analitem heteropolikwasy. W trakcie ogrzewania ulegają one dehydratacji z utworzeniem mieszanych tlenków. Tlenki te ulegają rekonwersji w węgliki z utworzeniem cząstek CO, które wprowadzają gazowy analit w strefę atomizacji. W przeciwieństwie do pierwszej grupy modyfikatorów, mechanizm działania węglików nie uzyskał potwierdzenia eksperymentalnego.

Wymagania stawiane wszystkim modyfikatorom, jeśli chodzi o zastosowaną formę czy niezbędną ilość są różne w każdym przypadku, lecz funkcje, jakie pełnią pozostają niezmienne.

LITERATURA:

[1] D.L. Tsalev, V.I. Slaveykova, P.B. Mandjukov, Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry, Spectrochim. Acta Rev. 13; (1990) 225-274.

[2] B. Welz, G. Schlemmer, J.R. Mudakavi, Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements, J. Anal. At. Spectrom. 7 (1992) 1257-1271.

[3] L.M. Voth-Beach, D.E. Shrader, Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, J. Anal. At. Spectrom. 2 (1987) 45-50.

[4] D.L. Tsalev, A. D'Ulivo, L. Lampugnani, M. di Marko, R. Zamboni, Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 1. Optimization studies, J. Anal. At. Spectrom. 10 (1995) 1003-1009.

[5] X.-Q. Shan, Z.-M. Ni, Matrix modification for the determination of lead in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry, Can. J. Spectrosc. 27 (1982) 75-81.

[6] Y. Hirano, K. Yasuda, K. Hirokawa, Chemical species and phases of alloys in the ashing process in graphite furnace-atomic absorption spectrometry by means of secondary ion mass spectrometry, Bunseki Kagaku 44 (1995) 521-527.

[7] A. Volynsky, S. Tikhomirov, A. Elagin, Proposed mechanism for the action of palladium and nickel modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, Analyst 116 (1991) 145-148.

[8] P.-Y. Yang, Z.-M. Ni, Z.-X. Zhuang, F.-C. Xu, A.-B. Jiang, Study of palladium-analyte binary system in the graphite furnace by surface analytical techniques, J. Anal. At. Spectrom. 7 (1992) 515-519.

[9] A.B. Volynsky, V. Krivan, S.V. Tikhomirov, A radiotracer study on effectiveness of platinum metals as chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: behaviour of selenium in a graphite furnace, Spectrochim. Acta Part B 51 (1996). 1253-1261.

[10] T.L. Ho, Hard and Soft Acids and Basis Principle in Organic Chemistry, Academic Press, New York, 1977.

[11] V.T. Yilmaz, H. Icbudak, Thermal decomposition characteristics of ammonium hexachlorometallate (IV) Complex salts of platinum metals, Thermochim. Acta 276 (1996). 115-122.

[12] Landolt-Boernstein, O. Madelung (Ed.), Group IV, Macroscopic and Technical Properties of Matter, New Series, Vol. 5, Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

[13] J. Schneider, C. Wambach, B. Pennemann, K. Wandelt, Scanning tunneling microscopy and scanning tunnelling spectroscopy studies of powdery palladiumrgraphite model catalysts, Langmuir 15 (1999) 5765-5772.

[14] D.L. Styris, D.A. Redfield, Perspectives on mechanisms of electrothermal atomization, Spectrochim. Acta Rev. 15 (1993). 71-123.

[15] A.B. Volynsky / Spectrochim. Acta Part B 59 (2004) 1799–1821

[16] X.-Q. Shan, Z.-M. Ni, Matrix modification for the determination of mercury using an electrothermal graphite atomizer in atomic absorption spectrometry, Acta Chim. Sin. 37 (1979) 261-266.

[17] P. Bermejo-Barrera, J. Moreda-Pineiro, A. Moreda- Pineiro, A. Bermejo-Barrera, Study of chemical modifiers for direct determination of silver in sea water by ETA-AAS with deuterium background correction, Talanta 43 (1996) 35-44.

[18] L. Pszonicki, A.M. Essed, Behaviour of the system: lead-sodium-chloride ions-palladium during atomization in graphite furnace atomic absorption spectrometry, Chem. Anal. Warsaw. 38 (1993) 759-770.

[19] S. Saracoglu, L. Elci, Effectiveness of palladium-sodium azide modifier for the direct determination of urinary cadmium by graphite-furnace atomic absorption spectrometry, Anal. Sci. 15 (1999) 569-573.

[20] I. Rucandio, D. Petit, Determination of cadmium in coal fly ash, soil and sediment samples by GFAAS with evaluation of different matrix modifiers, Fresenius, J. Anal. Chem. 364 (1999) 541-548.

[21] N. Kamiya, K. Hoshino, K. Ota, Studies on thermal decomposition of iridium and ruthenium chlorides (in Japanese), Nippon Kagaku Kaishi (1988) 1938-1943.

[22 P. Bermejo-Barrera, J. Moreda-Pineiro, A. Moreda- Pineiro, A. Bermejo-Barrera, Usefulness of the chemical modification and the multi-injection technique approaches in the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of silver, arsenic, cadmium, chromium, mercury, nickel and lead in sea-water, J. Anal. At. Spectrom. 13 (1998) 777-786.

[23] K. Morikawa, T. Shirasaki, M. Okada, Correlation among methods of preparation of solid catalysts, their structures, and catalytic activities, in: D.D. Eley (Ed.), Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 20, Ch. 3, Academic Press, New York, (1969), pp. 98-133.

[24] D.-Q. Zhang, Z.-M. Ni, H.-W. Sun, Stabilization of organic and inorganic mercury in the graphite furnace with (NH4)2PdCl6] NH4-3RhCl6 as a mixed chemical modifier, Spectrochim. Acta Part B 53 (1998) 1049-1055.

[25] O. Acar, A.R. Turker, Z. Kilic, Determination of bismuth, indium and lead in geological samples by electrothermal AAS. Part 2. Comparative study of palladium and molybdenum containing chemical modifiers, Fresenius' J. Anal. Chem. 360 (1998) 645-649.

[26] A. Furtado da Silva, B. Welz, A. J. Curtius, Noble metals as permanent chemical modifiers for the determination of mercury in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and calibration against aqueous standards, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 2031–2045.

[27] A.B. Volynsky, V. Krivan, Comparison of different forms of palladium used as chemical modifiers for the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry, J. Anal. At. Spectrom. 11 (1996) 159-164.

[28] S. Sachsenberg, T. Klenke, W.E. Krumbein, H.J. Schellnhuber, E. Zeeck, Direct graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of metals in sea water: application of palladium modifiers and a fractal approach to their analytical support, Anal. Chim. Acta 279 (1993) 241-251.

[29] J. Dědina, Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 846–872.

[30] M.L. Hamilton, G.A.D. Ritchie, Y. Arita, P. Ewart, Multi-mode absorption spectroscopy, MUMAS, using wavelength modulation and cavity enhancement techniques, Appl Phys B (2010) 100: 665–673.

[31] H. Kasban, O.Zahran, H.Arafa, M.El-Kordy, S.M.S.Elaraby, F.E.AbdEl-Samie, Laboratory experiments and modelling for industrial radiotracer applications, Applied Radiation and Isotopes 68 (2010) 1049–1056.

[32] K. Yasuda, Y. Hirano, T. Kamino, T. Yaguchi, K., Hirokawa, Electron microscopic observation of the reduction process of indium oxide to indium metal and on the formation of a palladium - indium intermetallic compound in a thermal pretreatment process in graphite-furnace atomic absorption spectrometry, Anal. Sci. 12 (1996) 659-663.

[33] B. Hilligsoe, J.E.T. Andersen, E.H. Hansen, Investigations into the role of modifiers for entrapment of hydrides in flow injection hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry as exemplified by the determination of germanium, J. Anal. At. Spectrom. 12 (1997), 585-588.

[34] A.B. Volynsky, Catalytic processes in graphite furnaces for electrothermal atomic absorption spectrometry, Spectrochim. Acta Part B 51 (1996) 1573-1589.
[35] D.L. Styris, L.J. Prell, D.A. Redfield, Mechanisms of palladium-induced stabilization of arsenic in electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy, Anal. Chem. 63 (1991) 503-507.
[36] K. Ouishi, K. Yasuda, Y. Morishige, K. Hirokawa, Role of metal matrix modifier in ashing and beginning of the atomization process in graphite furnace-atomic absorption spectrometry, Fresenius J. Anal. Chem. 348 (1994) 195-200.
[37] O. Landolt-Boernstein, Ed. Madelung, Group IV, Macroscopic and Technical Properties of Matter, New Series, Vol. 5, Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys, Springer-Verlag, Berlin, (1991).
[38] X.-Q. Shan, Z.-M. Ni, Matrix modification for the determination of lead in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry, Can. J. Spectrosc. 27 (1982) 75-81.
[39] W. Frech, E. Lundberg, A. Cedergren, Investigations of some methods used to reduce interference effects in graphite furnace atomic absorption spectrometry, Prog. Anal. At. Spectrosc. 8 (1985) 257-370.
[40] Y.-Z. Liang, Z.-M. Ni, Atom release of Mn, Co, Ag and Tl in a graphite furnace atomizer with and without palladium modifier, Spectrochim. Acta Part B 4 (1994) 229-241.
[41] J.L. Fischer, C.J. Rademeyer, Kinetics of selenium atomization in electrothermal atomic absorption spectrometry ETAAS.. Part 2. Selenium with palladium modifiers, Spectrochim. Acta Part B 53 (1998) 549-567.
[42] E.C. Lima, F.J Krug, K.W. Jackson, Evaluation of tungsten-rhodium coating on an integrated platform as a permanent chemical modifier for cadmium, lead and selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, Spectrochim. Acta Part B 53 (1998) 1791-1804.
[43] M. Bert´ılia O. Giacomelli, et al., Determination of As, Cd, Pb and Se in DORM-1 dogfish muscle reference material using alkaline solubilization and electrothermal atomic absorption spectrometry with Ir-Rh as permanent modifiers or Pd-Mg in solution, Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) 2151–2157.
[44] A. R. Borges, E. M. Becker, M. B. Dessuy, M. Goreti, R. Vale, B. Welz, Investigation of chemical modifiers for the determination of lead in fertilizers and limestone using graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction and slurry sampling, Spectrochimica Acta Part B 92 (2014) 1–8.
[45] A. Mroczek, G. Werner, R. Wennrich, W. Schroen, Investigation of sulfur release in ETV-ICP-AES and its application for the determination of sulfates, Fresenius' J. Anal. Chem. 361 (1998) 34-42.
[46] J.L. Fischer, C.J. Rademeyer, Kinetics of selenium atomization in electrothermal atomic absorption spectrometry ETAAS. Part 3. Chemical interference of sulphate using palladium modifiers, Spectrochim. Acta Part B 54 (1999) 975-983.
[47] M.Y. Shiue, Y.C. Chan, J. Mierzwa, M.H. Yang, Determination of tellurium in indium antimonide by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999) 69-74.
[48] C.J. Rademeyer, B. Radziuk, N. Romanova, Y. Thomassen, P. Tittarelli, Reduction of background absorption in the measurement of cadmium, lead and selenium in whole blood using iridium-sputtered graphite tubes in electrothermal atomic absorption spectrometry, J. Anal. At. Spectrom. 12 (1997) 81-84.
[49] M. Li, Z.-M. Ni, Z. Rao, Determination of selenium in biological tissue samples rich in phosphorus using electrothermal atomization with Zeeman-effect background correction and (NH4)3RhCl6-citric acid as a mixed chemical modifier, Spectrochim. Acta Part B 53 (1998) 1381-1389.
[50] X. Hou, B.T. Jones, Tungsten devices in analytical atomic spectrometry, Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) 659–688.

[51] W. Schedler, Hartmetall fur den Praktiker, VDI-Verlag GmbH, Dusseldorf, 1988.
[52] A.B. Volynsky, Graphite atomizers with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects, Spectrochim. Acta Part B 53 (1998) 1607–1645.
[53] M. S. Luz, P. V. Oliveira, Niobium carbide as permanent modifier for silicon determination in petrochemical products by emulsion-based sampling GF AAS, Fuel 116 (2014) 255–260.
[54] E. Lassner, W.D. Schubert, Tungsten-Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds, Kluwer Acad.Plenum Publ., New York, (1999), p. 121, 122 and 157–164.
[55] H.M. Ortner et al. / Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) 1835–1853.
[56] G. Muller-Vogt, F. Weigend, W. Wendl, Role of oxygen in the determination of oxides forming elements by electrothermal atomic absorption spectrometry, Part 3, Spectrochim. Acta Part B 51 (1996) 1133–1137.
[57] A.B. Volynsky, R. Wennrich, Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) 1301–1316.