



**ПЛОВДИВСКИ
УНИВЕРСИТЕТ**
“ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ”

ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

КАТЕДРА АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ

Веселин Йорданов Кметов

**ПРИЛОЖЕНИЕ НА ДИСКРЕТНО ПРОБОПОДАВАНЕ НА
РАЗТВОРИ С ВИСОКО СОЛЕВО СЪДЪРЖАНИЕ ПРИ ПЛАМЪКОВ
АТОМНО-АБСОРБЦИОНЕН СПЕКТРАЛЕН АНАЛИЗ**

ДИСЕРТАЦИЯ

за присъждане на образователната и научна степен
“доктор”

Научен ръководител:

проф. дхн Любомир Футеков

П л о в д и в

2 0 0 3 г.

Посвещение

На моя академичен баща проф. Л. Футеков и на светлата памет за него.

Захващайки се нерешително с този труд и непрекъснато отлагайки завършването на дисертацията, сега бих искал да благодаря на всички, които ми отправиха доброжелателно въпроса:

КОГА НАЙ-ПОСЛЕ ЩЕ ЗАЩИТИШ ...?

Въпреки ентузиазма в експерименталната работа, признавам, че срещнах сериозни трудности да систематизирам изследванията си, както и да постигна яснота в изложението.

Не съм доволен от резултата, но все пак ...

посвещавам тази работа и на тези, които ме подтикнаха да я завърша: семейство, приятели и колеги.

Винаги ще съм благодарен на:

ГРУПАТА по атомна спектроскопия: Вили, Дидка, Стоян, Митака, Антонио, Алфи, Киро както и на Г. Бежаров и А. Бързев, на които искам да приличам.

Някои по-често използвани в работата съкращения и означения:

AAS - атомно-абсорбционна спектрометрия

ASDI - устройство за дискретно пробовъвеждане – въздушно “сандвич тип” сегментиране
 Предишни версии на устройството са означавани в литературата като **MSII**, а модификацията със контролирано загряване, като **MSII-T**

BT - (blockage time) време на блокиране в (s) - времето за което при непрекъснато пулверизиране сигналът на анализа понижава стойността си до 75% от първоначалната си стойност

САФ - спектрално активна форма на анализа

CN - (continous nebulisation) непрекъснат пулверизация

DF – фактор на разреждане

D_p - коефициент на дисперсия в максимума на транзитния пик (дисперсия)

ETAAS - електротермична атомно-абсорбционна спектрометрия

FAAA- пламъков атомно-абсорбционен анализ

FAAS - пламъкова атомно-абсорбционна спектрометрия

FI - поточно инжекционен анализ (flow injection)

GI – индекс на печалба

HDS - (high desolved solids) разтвори съдържащи над 2% сухо вещество, условно означени, като високо солеви разтвори

ICP-MS - мас-спектрометрия с индуктивно свързана плазма

ICP-OES - оптичен емисионен анализ с индуктивно свързана плазма

LOD - инструментална граница на откриване (ако не е посочено изрично - на база 3 σ критерий)

mA – мили абсорбционни единици (Absorbance 10^{-3})

MLOD - методична граница на откриване (ако не е посочено изрично - на база 3 σ критерий)

MOSA – метод на стандартната добавка

PA - (peak area) площ на транзитен сигнал

PH - (peak height) височина на транзитен сигнал

PSTST - (pseudo steady state signal) сигнал оставащ постоянен в дефиниран интервал от време

Q_g - обемна скорост на газов поток ($l\ min^{-1}$)

Q_l - обемна скорост на проба и/или носещ поток ($ml\ min^{-1}$)

STST - (steady state signal) непрекъснат (стационарен) сигнал постоянен във времето

T_i - време на инжекцията (задава се от оператора в *ASDI*Time – софтуера).

V_a - обемна скорост на потокана аспириране ($ml\ min^{-1}$)

V_i - пробен инжекционен обем (μl)

W - маса на анализа достигаща до атомизатора за единица време

WS - (washing solution) разтворител, използван от **ASDI** за промиване и стабилизиране на системата.

ϵ_n - транспортна ефективност- отношение между количеството анализ, внесено в пламъка, и аспирираното количество анализ

ВЪВЕДЕНИЕ

Анализът на **Strategic Directions** [1] сочи, че годишният приход на индустрията с аналитични инструменти за 1999 г. е достигнал \$17.8 милиарда като предвижданията са за ръст до \$28.1 милиарда през 2004 г. Нарастват инвестициите в лабораторната автоматизация [2]. В наукометричния преглед на Димов [3], е представено разпределение на публикации по методи, като с най-голям дял са спектралните и хроматографските - 46 и 45 % съответно. Към първата група се числи и пламъковата атомно-абсорбционна спектрометрия (**FAAS**), която е отдавна утвърден метод за микро-елементен анализ. Историята на възникване и разцвет на **FAAS** е оригинално представена от Koirtyohann [4]. Методът е един от най-прилаганите у нас, за което свидетелства библиографският обзор на Цалев [5]. Той представя приноса на българските учени за развитието на атомно-абсорбционната спектрометрия. От изброените 456 публикации, 304 (60%) се отнасят за **FAAS**. В България има добри традиции, натрупан опит и утвърдени специалисти в областта на атомно-абсорбционния анализ. Това предопредели нашия интерес, преди повече от 10 години, към метода и мотивира началото на изследванията в дисертационния труд. Дисертацията касае изследвания, целящи автоматизиране и подобряване на ефективността на **FAAS** за микроследови елементен анализ, посредством повишаване на поносимостта към работа с високо солеви разтвори и тежки матрици.

При спектрометричните техники, работещи с разтвори, като последица от разтварянето се променя тегловното отношение *аналит/изходна проба* до тегловно отношение *аналит/разтвор*. Тази промяна се характеризира с фактор на разреждане **DF**. За водни разтвори с високи **DF** плътността на разтворите ρ е близка до 1, затова към тегловни отношения се приравняват и тези *аналит/обем на разтвора* (при $\rho \neq 1$ се въвеждат коригиращи коефициенти). Минимален **DF** е желателен при микроследови анализ, с цел количеството на определяемите елементи в работния разтвор да остане над границата на определяне **LOQ**. С намаляване на **DF** (при липса на процедури на разделяне и концентриране) пропорционално нарастват съдържанията на матрица и аналит. Завишеното солево присъствие затруднява и дори блокира пробовъвеждането при системи, ползващи пулверизация и пренос на аерозол.

Пламъковата атомно-абсорбционна спектрометрия не позволява многоелементен анализ, присъщ на оптичната емисионна спектроскопия с индуктивно свързана плазма (**ICP-OES**) и масспектрометрията с индуктивно свързана плазма **ICP-MS**, и има до три порядъка по-високи инструментални граници на откриване спрямо тези на електротермичната атомно-абсорбционна спектрометрия (**ETAAS**) и **ICP-MS** [2, 6]. Sturgeon [7] отчита изпреварваща популярност на **ICP-OES** още през 1991г.

Наблюдаваме общ спад на интереса към **FAAS** в научните изследвания [8, 9]. Прегледът на публикации по съответните методи, който извършихме по *Analytical Abstracts CD SilverPlatte* за периода 1988 - 1996 г. и от *Current Contents on Diskets (Phys, Chem & Earth)* за периода 1996-2002г., показват “бляскавото бъдеще” на **ICP-MS** и завоювано “настояще” от **ETAAS** и **ICP-OES**. В изложението на юбилейния 10-ти симпозиум по атомна спектроскопия BNASS-2000, вече доминират

темите, касаещи **ICP-MS**. Пленарната лекция на Smith – “Atomic Absorption Spectrometry, has it gone?” [10] налага извода, че през последните години при **FAAS** не настъпват значими подобрения в инструментално отношение, но все още съществуват изследователски ниши. Акцент на метода остава рутинният анализ. Любопитно е, че подобна оценка прави и Cresser още на 6-тия - BNASS през 1992 г. [11]. От друга страна, **FAAS** има трайно завоювано и активно място като референтен метод за гарантиране на точност и надеждност на аналитичната информация, получена посредством други алтернативни измервания [12]. По този повод Tolg постулира "Единичният метод-не е метод!" [6].

Изоставането на **FAAS** по отношение на възможности за определяне на микро- и ултра-следи може да се компенсира по два начина: (i) търсене на подходи за предварително абсолютно и относително концентриране; (ii) посредством нови инструментални решения и подобрения в процесите на формиране, регистриране и обработка на сигнали. Често в литературата са коментирани комбинирани техники (“hyphenated techniques”). Относително ново направление е пулверизацията под високо налягане [13-15]. Не малък брой публикации са посветени на комбинацията микро-дозирание или инжектиране в поток с (виж I.2.). Ръст бележи интересът към методите за анализ на формите на присъствие на анализа "speciation analysis" [16]. Хавезов в [17] посочва атомната абсорбция, като надежден и селективен детектор за анализ на формите. Едноелементната детекция в случая не е пречка, а лесната адаптация на **FAAS** към системи за разделяне е важно предимство.

Забелязва се засилено внимание в специализираната литература към подходи, базирани на така наречения "капков" (dropwise) прием [18, 19], където обработката е в затворени миниатюрни системи. Паралелно на миниатюризацията в процедурата на пробо-обработка и анализ се налага и нова практика за замяна на "пакетната" (batch) процедура [20], с такава за работа в поток (on-line). Съвременния живот налага тенденция на изместване на човешкото участие към рутинните операции и въвеждането на автоматизирани системи за анализ [21]. Автоматизацията на пробовъвеждането е от първостепенно значение и е обект на множество проучвания [7-9, 22]. Налице са три основни възможности: (i) дискретни, пакетни методи; (ii) роботизирани методи; (iii) непрекъснати поточни методи. Нашите изследвания са в посока на първите две решения, и предлагат автоматизирано устройство за дискретно пулверизиране на разтвори с високо солево съдържание (**HDS**).

I. ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД

I.1. АНАЛИЗ НА ПРОБНИ РАЗТВОРИ С ВИСОКА КОНЦЕНТРАЦИЯ В АТОМНАТА СПЕКТРОМЕТРИЯ.

I.1.1. Теоретични основи на процеса на пробовъвеждане чрез пулверизиране.

Основните теоретични постановки, описващи механизмите на пробовъвеждане в пламъковата спектроскопия, са изучени преди повече от 30 г. Понятията са систематизирани и регламентирани от ИУРАС още през 1975 г. [23, 24]. Аналитичната процедура борави с хомогенни разреждени разтвори и е сходна за всички методи на атомната спектроскопия. В пламъка се въвежда проба, най-често разтвор с ниско съдържание на минерална киселина (0.5 – 5 % v/v). Доказани предимства на подхода са: хомогенизиране на обекта в процеса на разтваряне и получаване на представителна проба, лесно разреждане и привеждане на определяемите елементи (аналити) в работната област на метода; лесно калибриране; възможност за типизиране на анализа.

Обобщен модел на аналитичната процедура представя трансформацията на анализа от пробния разтвор в спектрално активна форма (САФ). Измерванията в атомно-абсорбционната спектроскопия използват връзката между *селективната светлинна абсорбция* на електромагнитно лъчение (предварително излъчено от строго монохроматичен източник) и *количеството анализ в САФ* (свободни атоми най-често в основно квантово състояние). Количествените определения се основават на закона на Буге-Ламберт-Беер:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k_v \cdot b \cdot C \quad \text{уравн. (1),}$$

където: A е светлинна абсорбция (absorbance); I_0 и I интензитет на падналото и преминалото през атомизатора електромагнитно лъчение от монохроматичния източник; k_v - абсорбционен коефициент; b - дебелина на поглъщащата среда и C - концентрация на анализа.

Теоретично, C в уравн.1 е концентрацията на анализа като атоми - C_{saf} (т.е. изразява плътност на атомните пари в оптичния път), но на практика се построява зависимостта A като линейна функция от концентрацията на определяемия елемент в пробния разтвор C_A (масови или молни части), при което k_v се заменя с k - коефициент, отчитащ в неявен вид и връзката $C_A \rightarrow C_{saf}$. Количественият анализ може да се осъществи, ако макар и неясен в детайли, процесът на генериране на САФ е успешно контролиран, стабилен, възпроизводим и е с установима зависимост между сигнала A и измерваната величина C_A т.е. : $A = f(C_A)$. Функцията най-често е линейно уравнение:

$$A = bC_A + b_0 \quad \text{уравн. 2}$$

Коефициентът b (първата производна на функцията $A=f(C_A)$) е оценка за *чувствителността* на анализа [23, 25]: $b = m = dA/dC$

Условна схема на етапите на пренос на анализа до получаване на САФ във FAAS е представена на Фиг.1. Използвани са означения, съгласно уточнената от IUPAC номенклатура, касаеща пламъковата спектрометрия, а също и плазмените методи с пулверизация [23].

Фигура 1. Схема на етапите в процеса на генериране на спектрално активна форма в пламъковата атомно абсорбционна спектрометрия

Място в спектрометъра	Форма на присъствие на анализа	Масов поток на анализа (atoms s^{-1})
ПУЛВЕРИЗАТОР	Пробен разтвор	
	↓	$\rightarrow C_A \cdot Q_I$
ПУЛВЕРИЗАЦИОННА КАМЕРА	Аспириран разтвор	$\rightarrow C_A \cdot Q_I$
	↓	
	Аерозол	$\rightarrow C_A \cdot Q_I \cdot \epsilon_n$
ПЛАМЪК	↓ ϵ_n	
	Аерозол влизащ в пламъка	$\rightarrow C_A \cdot Q_I \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s$
	↓ β_s	
	Сух аерозол	$\rightarrow C_A \cdot Q_I \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s \cdot \beta_v$
ПЛАМЪК	↓ β_v	
	Аналит в газова фаза	$\rightarrow C_A \cdot Q_I \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s \cdot \beta_v \cdot \beta_a$
	↓ β_a	
	Аналит в САФ	$\boxed{C_{saf} = \epsilon_a \cdot C_A \cdot Q_I}$
	Свободни атоми	

❶ пулверизация ❷ модификация и десолватиране на аерозола ❸ изпарение ❹ атомизация

C_A - концентрация на анализа в разтвора (atoms dm^{-3}), на практика се работи с тегловна C_A

Q_I - обемна скорост на потока на пробния разтвор ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), IUPAC означението е F_I [25].

ϵ_n - транспортна ефективност - отношение между количеството анализ внесено в пламъка и аспирираното количество анализ.

β - локални коефициенти изразяващи съответните отношения: β_s - на десолватирана фракция - количеството анализ в десолватирана фаза към внесеното в пламъка; β_v - на газова фракция - количеството анализ в газовата фаза към десолватирания фаза; β_a - на атомизирана фракция - количеството анализ, преминало в свободни неутрални атоми или йони, към това в газовата фаза

ϵ_a - ефективност на атомизация ($\epsilon_a = \epsilon_n \cdot \beta_s \cdot \beta_v \cdot \beta_a$)

Само първата стъпка - получаване на пробен разтвор, се подава на прецизно количествено описание. Следващите етапи се оценяват емпирично, като резултантен феномен, посредством калибриране с използване на стандартни разтвори.

Въпреки многобройните критики към системите за пулверизиране, принципите на работа на съвременните пулверизатори за FAAS, ICP-OES и MS са подобни на описаните още през 1879 г. от Gouy [26]. Пулверизаторът генерира аерозол, чрез създаване на допълнителна повърхност, за сметка на внесената отвън енергия. Част от повърхността на течността се привежда в нестабилно състояние посредством: (i) атака на високо-скоростен газов поток – *пневматични пулверизатори*; (ii) кинетична енергия на самата течност – *пулверизатори под налягане*; (iii) механична енергия, доставена чрез външни вибриращи устройства – *ултразвукови пулверизатори*; (iv) вътрешни процеси на отблъскване акумулирани на повърхността- *електро-спрей пулверизатори*. В отсъствие на раздробяващи сили, повърхностното напрежение на течността формира сфера с минимална за съответния обем повърхност. Вискозитетът на разтвора упражнява стабилизиращо влияние, чрез противопоставяне на всяка промяна в геометрията на течността. Най-застъпени в практиката са пневматичните пулверизатори. При тях се осъществява фрикционно взаимодействие между високо-скоростна газова струя Q_g и поток от пробния разтвор с обемна скорост Q_l . Обичайните пневматични пулверизатори за въвеждане в пламък, обикновено са смукателни (suction nebulizers), т.е. пулверизаторът служи като "помпа" за придвижване на разтвора [27, 28]. При тях смукателната сила определя аспирираща скорост V_a . При стандартни условия обемната скорост Q_l съвпада с V_a . При FAAS обикновено V_a е в интервала 2-10 (ml min⁻¹) [29, 30].

I.1.1.1. Аерозолни характеристики

Прието е аерозолът, получен в непосредствена близост до пулверизатора (1-1,5 cm) да се нарича *първичен (primary)*, този след импакторни устройства - *вторичен (secondary)*, постъпващият в атомизаторната клетка - *третичен (tertiary)*. При обикновените пламъкови атомизатори транспортната ефективност е $\epsilon_n < 15\%$, следователно една много малка фракция от аспирирания разтвор навлиза в зоната на спектрално наблюдение. Налице са загуби от различен тип (Фиг.1), намаляващи "полезната" фракция. Възможно е постигането на отлична ефективност на пренос, при която обаче, се поддържа динамично равновесие с ниска плътност на атомните пари на анализа. Ето защо, важен параметър на аерозолния транспорт е масата на анализа достигаща до атомизатора за единица време - W . Този **мас-пренос** директно влияе върху C_{saf} и от там върху сигнала, като често зависимостта е близка до линейна [31]. Стойността на W може да бъде измерена директно или да бъде изчислена като производна величина на ϵ_n (%), отчитайки обемната скорост на въвеждане на р-ра Q_l .

$$W = \frac{\epsilon_n \cdot Q_l \cdot C_A}{100} \quad \text{уравн. (3)}$$

Макар и зависими, двете величини ϵ_n и W се допълват като характеристики на пробо-въвеждащите системи. Използването на ϵ_n е по-удачно в случаите на пробен разтвор с ограничен обем, чието ефективно усвояване е от първостепенно значение. Възможно е модификация с по-висока ϵ_n да притежава по-ниска W характеристика, а от там и занижена чувствителност (уравн. 3).

Транспортната ефективност силно зависи от аерозолните характеристики, а те трудно се

поддават на оценяване. Дори на пръв поглед ясно определяем параметър, като диаметър на аерозолни капчици, е подложен на широк кръг интерпретации. Той е случайна величина и следва да се описва с вероятностни оценки - плътност на разпределение и функция на разпределение [32]. Познати са криви на числово разпределение по размери или по маси. Популярна "точкова оценка" на качеството на пулверизационен процес е параметър, наречен *масов медианен диаметър* d_m . В монографията на Bowmans [31], в глава 6 (написана от Browner), се оценява аерозола чрез фракционно събиране с каскаден импактор, при което d_m се определя чрез графично представяне на събрания масов процент като функция от диаметъра на капчиците. Точката, при която се получава кумулиране на 50% от събрания аерозол (по маса), кореспондира със стойността на d_m .

Друго често използвано описание на аерозола е чрез *средно аритметичното разпределение на повърхността* (Sauter mean diameter) - $d_{3,2}$ [31, 33]. Всъщност, то изразява *отношението обем/повърхност на капчиците* и теоретично се описва с уравн. 4:

$$d_{3,2} = \frac{\int_0^{\infty} d_i^3 n(d_i) dd}{\int_0^{\infty} d_i^2 n(d_i) dd} \quad \text{уравн. (4)}$$

където $n(d_i)$ е броят на капчици с диаметър d_i .

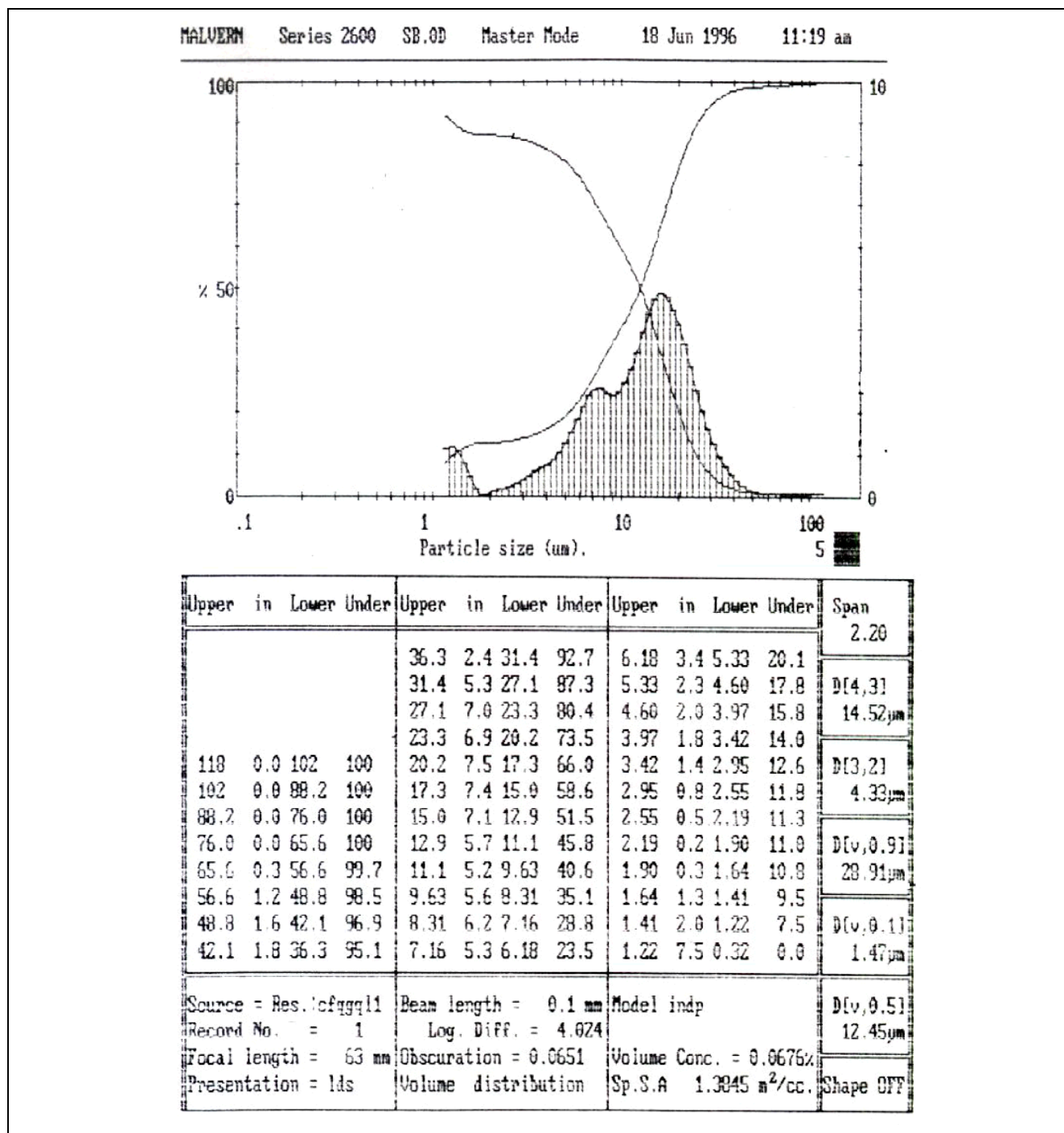
На практика $d_{3,2}$ се определя в краен интервал на интегриране по размери. Подобно на уравнение 4, но със степенни показатели на d_i респективно 4 и 3 се изчислява оценката $d_{4,3}$ - *средно аритметично на разпределението на обема* [31, 33]. Само за хомогенни сферични капки $d_{3,2}$ е много близък до мас-медианния диаметър - d_m . Представените аерозолни параметри могат да бъдат установени посредством регистриране на статистическото разпределение на размери на капчиците, съставляващи аерозола. На Фиг. 2 е представен резултат от наблюдение на полидисперсен аерозол от FAAS пулверизатор, отчетен посредством Фраунхоферова дифракция на лазерен лъч (Система MALVERN) (вж. в точка – IV.1.2)

Полу-емпиричен модел, критикуван, но най-добре предсказващ диаметъра на капчиците първичен аерозол, е този на Nukiyama и Tanasawa описан с уравн. 5:

$$d_{3,2} = \frac{585}{V} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}} + 597 \left(\frac{\eta}{\sqrt{\sigma\rho}} \right)^{0.45} \left(1000 \frac{Q_l}{Q_g} \right)^{1.5} \quad \text{уравн. (5),}$$

където: $d_{3,2}$ е в μm ; V е разликата в скоростите на газовия и течен поток в пулверизатора (m s^{-1}); σ - повърхностното напрежение на течността (dyn cm^{-1}); ρ - плътност на разтвора (g cm^{-3}); η - вискозитет (poise); Q_l и Q_g - обемни скорости ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) на течния и газов поток съответно. От уравн. 5 се вижда, че поради влиянието на плътност, вискозитет и повърхностно напрежение, дисперсността на аерозола ще зависи от природата на разтворителя и разтворената проба, както и от типа и работните параметри на пулверизатора. При масово използваните във FAAS пулверизатори, $d_{3,2}$ е в интервала 3-40 μm [34].

Фигура 2. Относителни честоти на поява на случайната величина *диаметър на аерозолни капчици* и оценки на полидисперсен аерозол. (Стандартен пневматичен пулверизатор при аспириране на дестилирана вода $V_a = 6 \text{ ml min}^{-1}$)



В процеса на транспортиране през пулверзационна камера диаметърът на капките първичен аерозол намалява в резултат на изпарение на разтворителя [35]. Процесът се описва от уравнението на Срезновски:

$$d_t^2 = d_0^2 - kt \quad \text{уравн. (6)}$$

където: d_0 и d_t са съответно първоначалния диаметър и този след време t , а k е константа, характеризираща скоростта на изпарение. Тя зависи от дифузионния коефициент, молекулната маса,

плътността, вискозитета и повърхностното напрежение на разтворителя, а също и от температурата и парциалното налягане в камерата. Аерозолът обединява различни по размер капчици и е важно да се диференцира масовият транспорт за различните групи. Присъщата на аерозола полидисперсност, най-добре се наблюдава чрез графиката на разпределение (Фиг. 2), но като числова оценка се ползва *аерозолният размах* или *Span* (уравн. 7) :

$$Span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad \text{уравн. (7),}$$

където: d_{10} , d_{50} и d_{90} са диаметрите, за които капчиците с по-малък и равен размер са съответно 10, 50 и 90 % от аерозола. (На Фиг. 2 те са означени като D [v, 0.1]; D [v, 0.5] и D [v,0.9])

Полидисперсността е от значение за процесите в атомизатора, защото само малоразмерните капчици търпят пълно изпарение, докато за тези с голям размер, нужното за изпарение време надвишава престоя в атомизатора. Наблюденията върху разпределението на аерозола и свързания с него мас-пренос доказват връзката *диаметър на капките - аналитичен сигнал*. Само частици с големина под определена *гранична стойност* - d_{max} , ще допринасят за нарастване на количеството **САФ**. Условно приета дефиниция определя d_{max} като *размер, при който капчиците с по-голям диаметър допринасят по-малко от 10% към стойността на сигнала* [31]. Аналитът, достигнал атомизатора, се категоризира в две групи: а) *полезен аерозол* - капчици с размер $\leq d_{max}$; б) *излишна (excess) група*, обединява капчици с размер $> d_{max}$. Респективно се разграничават: *полезна мас-транспортна-част* - W_u (уравн.8) и *излишна мас-транспортна част* W_e (уравн.9):

$$W_u = \sum_0^{d_{max}} W \quad \text{уравн. (8)}$$

$$W_e = \sum_{d_{max}}^{\infty} W \quad \text{уравн. (9)}$$

Очевидно тоталното количество аерозол, достигащо до атомизатора W_{tot} , ще е сума от тези две части (уравн. 10):

$$W_{tot} = W_u + W_e \quad \text{уравн. (10)}$$

В последните години стана възможно определянето на стойностите на W_{tot} ; W_u и W_e посредством методи за статистически анализ на аерозолните характеристики.

Способността на пулверизационната камера да ограничава достъпа на едри капки в атомизатора се описва с параметъра: *прагов диаметър на камерата* - d_c (cut-off diameter). Той се отчита като *точка от ординатата на графиката на разпределение по размери, където масовият пренос пада до 50% от съответната пикова стойност* [31]. Пулверизационни камери с ниски стойности на d_c пропускат само фино дисперсен аерозол и обратно.

Към гореизложените характеристики на аерозолно въвеждане, се причислява и параметър отчитащ *транспорта на солвент* - S_{tot} . Представя се като сума от солвента под форма на пари S_{vap} и

течни капчици S_{liq} , постъпващи в атомизатора за единица време (уравн. 11):

$$S_{tot} = S_{liq} + S_{vap} \quad \text{уравн. (11)}$$

Добре е известно, че при работа с водни и органични разтвори, количеството разтворител, постъпващо в атомизатора, влияе на процесите в него. Това е особено критично за ICP методите [37], тъй като солвента в третичния аерозол определя, в значителна степен, масовия и енергетичен баланс в плазмата.

1.1.1.2. Конвенционално пробовъвеждане

Обикновено пробният разтвор се пулверизира достатъчно продължително, щото процеса да се приеме като непрекъснат и константен за времето на измерване. Най-често използвани във FAAS са: ламинарни пламъци; концентрични пулверизатори; пулверизационни камери за предварително смесване [27, 35-37]. При тях газовият поток, носещ аерозола, има линейна скорост около 200 cm s^{-1} в процепа на горелката. При диаметър на работния оптичен лъч в пламъка $\sim 0.5 \text{ cm}$, средното време на престой на САФ в оптичния обем е 2.5 ms . Сигналят се стабилизира вследствие на динамичното равновесие, поддържано от непрекъснато внасяне на ново количество аналит, заместващо напускащите атоми. Измерването на абсорбционния сигнал става след достигане на това равновесие при постоянно W_{tot} . Сумирайки времето за установяване на равновесие в атомизатора и това за натрупване на сигнала, се получава над 10 s продължителност на конвенционалното **непрекъснато аспириране** (CN). Резултантните сигнали, наречени *стационарни* - (STST steady-state), са с постоянни във времето характеристики. При стандартните модели пламъкови атомизатори ϵ_n рядко надхвърля стойности 10-15%, при което за да се осигури нужното W_{tot} , се изисква относително висока скорост на потока Q , $2-10 \text{ ml min}^{-1}$. Това определя FAAS като разточителен по отношение на количеството проба (минимум 1–3 ml за единично измерване). В добавка, поради моно-елементната природа на метода, пробната консумация следва да се мултиплицира с броя определяеми елементи.

Въпреки слабостите си, CN остава най-прилаганият подход за пробовъвеждане в атомната спектрометрия. Надеждността на работа, простотата на изпълнение, добрата прецизност и ниската себестойност го правят предпочитан, освен ако пробният разтвор е с високо солево съдържание, висок вискозитет, или количеството му е ограничено, което изисква минимална консумация на проба.

1.1.2. Проблеми при работа с разтвори с висока концентрация.

С увеличаване съдържанието на матрица в работните разтвори, всички локални фракционни коефициенти от Фиг. 1 се променят (най-често понижават). В резултат - ефективността на атомизация ϵ_a по правило намалява. Високото съдържание на матрица обуславя матричен ефект, проявяващ се като **пречене** от различен тип и величина. Пречене във FAAS е *всяко систематично изменение на аналитичния сигнал, дължащо се на други съпътстващи компоненти, освен самия аналит* [24]. От натрупания опит са установени препоръчителни стойности за допустимо ниво на соли в пробните разтвори. Такива, съдържащи над 2% сухо вещество, условно се означават като - **високо солеви**

разтвори (*High Dissolved Solids - HDS*). Толерантността към внасяне на **HDS** зависи от метода и природата на пробата. Поради липсата на пулверизация при **ETAAS**, изискванията за вида на разтвора и нивото на солево съдържание, са значително по-либерални. Модерно направление тук е внасяне на емулсии, суспензии или директно дозиране. Ограниченията се обуславят от запушване капиллярата на дозатора или отлагания на твърд остатък в графитната кювета.

От групата на спектралните методи с аерозолно въвеждане **ICP-OES** демонстрира най-голяма поносимост към **HDS** - 10-15 % m/v. *Varian Instr.* рекламира серията **Liberty ICP-OES** като надеждна и издръжлива на внасяне 10 % NaCl в продължение на 1 h при *RSD* на сигналите до 2%.

FAAS има относително ниска поносимост към **HDS**. Това отчасти се дължи на факта, че методът борави с пробни потоци 5-10 пъти по-големи от тези при плазмената спектрометрия. Ограничения произтичат както от негативи при формиране на **САФ**, така и от влошена регистрация на аналитичния сигнал. Това са специфични прояви, пряко свързани с типа анализирана матрица и набора от определяеми елементи [24]. Затова продължителното аспириране на разтвори със солево съдържание над 2% засилва матричния ефект, влошава повторемостта и е причина за непрекъснат дрейф на базовата линия и на чувствителността, както и ефекта на памет.

В литературата има плахи опити да се предложи критерий за оценяване допуска на различните системи за работа с **HDS**, но официално регламентирана и общоприета система не бе намерена. Условно ще разграничим негативните последици при работа с **HDS** на два типа – *постоянни* и *кумулятивни*.

А) Постоянни ефекти - в смисъл на неизменни, присъщи на работния разтвор конкретни прояви, дължащи се на специфичните химични и физични свойства на солевата матрица.

Дори при много разтворими и летливи матрици, с увеличаване на количеството им в работните разтвори се появява транспортен ефект от повишените вискозитет и плътност. Отчита се намалена скорост на потока Q_l . Макар и с доста условности [24, 35] скоростта на аспирирания поток може да се изчисли от уравнението на Poiseuille:

$$Q_l = \frac{\pi \Delta P r^4}{8 \eta l} \quad \text{уравн. (12),}$$

където: ΔP е падът на налягането от Вентури ефекта в пулверизатора, r и l – съответно радиус и дължина на транспортната капиляра, а η вискозитет на разтвора. Затрудненията при засмукване от пулверизатора могат да се редуцират чрез монтиране на по-къси и по-широки капиляри или чрез използване на помпи за принудително транспортиране на потока. Тежката матрица трайно променя физичните константи на пробния разтвор и действието и е перманентно. Съгласно дискутираните в предходната точка връзки следва, че с увеличаване на плътността и вискозитета на пробните разтвори ще се генерира по-едро дисперсен аерозол, т.е. $d_{3,2}$ ще нараства (уравн. 5). Получаването на грубо-дисперсен първичен аерозол от наличието на **HDS** повишава вероятността за ре-пулверизация, която от своя страна е причина за шумови пикове в сигнала [38].

Отлично описание на преченията в пламъковата спектрометрия е направено от Rubeska и Musil [24]. Те предлагат теоретична интерпретация на процесите с математическо моделиране и количествено изразяване на причините за пречещите ефекти. Този подход е по-полезен от събирателен обзор, тъй като експерименталните условия могат да бъдат твърде разнородни. Затова и преченията, наблюдавани от един автор, не могат да бъдат пренесени към друг инструмент и дори експеримент, без детайлно изучаване на конкретните условия. Уместно е да подчертаем, че самото наличие на пречене в конкретната аналитична процедура не дискредитира резултатите от анализа, ако преченето може да бъде количествено отчетено и контролирано. Ето защо всеки практически анализ, в известен смисъл, е уникален. Изследвания, визиращи конкретни прояви на пречещи влияния, са широко застъпени в литературата [26, 39-45].

Б) Кумулативни ефекти – в смисъл на зависеща от времето промяна в условията на измерване, вследствие постепенно влошаване режима на работа от натрупващо се въздействие на матрицата. Заедно с предвидимото понижаване на Q , се наблюдава системно затормозяване на аспирационните способности на пулверизатора, проявяващи се като чисто кумулативен ефект. Проявяват се в дрейф на чувствителността и базовата линия и прогресивно влошаване повторемостта на аналитичните сигнали. В екстремни случаи кумулативните ефекти водят до блокиране на инструмента.

По пътя на течният аерозол, през описаните етапи на пренос до пламъковия атолизатор (или плазмения източник), протича изпарение на разтворителя и концентрацията на разтворените соли в аерозолните капчици нараства. Ако се превиши точката на насищане, разтворените соли се утаяват и е възможно да се утаят в пламъковия атолизатор. Важните места, където се благоприятства изпарението на разтворител и натрупването на отлагания са:

- Пулверизатор – особено податливи на запушване са концентричните пулверизатори, при които, за постигане на по-висока смукателна мощ пробоподаващата сонда е изтеглена дълбоко във Вентури тръбата и формирането на първичния аерозол започва вътре в пулверизатора. Модификации с фиксирана аспирираща скорост намаляват отлагането на твърди частици и в случая са предпочитани, пред тези с променлива аспирираща скорост [46]. *Varian* предлагат специално настройване на вакуумния пулверизатор на "high-solids" позиция [38]. Препоръчва се заместване на ударният разпрашител (impact beat) с витлов спойлер за намаляване на ефекта на памет при работа с **HDS**. Някои автори отбелязват, че поставянето на ударен разпрашител води до по-бързо запушване на горелковия процеп. Ако разпрашителът е близо до пулверизатора, по-голяма част от едрите капки се отстраняват и третичният аерозол е по-фин. Т.е. намалява се праговият диаметър d_c на камерата, при което по-малко отлагания се натрупват на процепа. При тези условия обаче, транспортната ефективност ϵ_n е занижена и чувствителността намалява. Отдалечаването на разпрашителя може да повиши чувствителността до известна степен, но сигналът става по-шумен и опасността от блокиране нараства.

- Вход на допълнителния въздух - тук аерозолните частици се сблъскват с поток от изсушаващ газ и отново се провокира изпарение, с последващо преципитиране на твърдо вещество, което формира ядро за нарастване на отлаганията. Солите могат да се натрупат до такава степен, че пламъкът загасва или абсорбционният сигнал става много шумен, със значителен дрейф.
- Пулверизационна камера – Въпреки че поради големия обем практически е невъзможно блокиране на камерата, тя също е подложена на кумулативни въздействия при работа с **HDS**. Препоръчва се ефективен дренаж за бърза евакуация на отпадналия аерозол. Това стимулира миенето и намалява опасността от проба-проба пренос, или ре-пулверизация. Предпочитат се широко отворени дренажни камери.
- Горелков процеп – отлаганията от твърди частички се наблюдават по вътрешната част на тясно-процепните горелки. Първоначалното солево депозиране върху горелковия процеп създава повърхност, която провокира допълнителни отлагания и прогресиращо стесняване на отвора. Повишава се линейната скорост на изтичане на горивната смес и се скъсява времето на престой на анализа в пламъка, съпроводено с влошаване на ламинарността. Наблюдавани са и случаи на изгасване на пламъка, поради издухването му от горелката [38]. Резултатът е отново дрейф и шум на аналитичните сигнали. Изследванията доказват, че факторите, влияещи върху динамиката на образуване на налепи при работа с **HDS** или органични матрици, са скоростта и ламинарността на изтичащите през процепа потоци, както и температурния градиент по височината на горелковия процеп. Предлагат се оптимизирани горелки - с фино полирани процеци с плавно скосени профили от камера към пламък. Монтират се оребрени радиатори за охлаждане на горелковата глава [38].

The Analytical Methods Committee [47, 48] препоръчва издръжливостта на горелките за работа с **HDS** да се оценява чрез измерване на сигнала и стандартното отклонение на $5 \mu\text{g ml}^{-1}$ Pb в разтвор на 20% магнезиев хлорид. В изследователската практика се налага друг подход за сравнение - измерване на Cu в 7.5 % натриев хлорид в 0.1 М солна киселина [47]. Предложен е оценъчен критерий - *време на блокиране* - **BT** (blockage time)- *времето, за което при непрекъснато пулверизиране, сигналът на анализа понижава стойността си до 75% от първоначалната.*

1.1.3. Анализ на разтвори с висока концентрация в атомната спектроскопия

Научната литература изобилства от примери за спектроскопичен анализ на разтвори със съдържания на матрица над препоръчаните от инструменталния производител. Толерансът към работа с **HDS** се подобрява чрез два подхода: **хардуерен** - изменение на атомизаторите и **процедурен** – подбор на режими на въвеждане, най-често използващи микродозирание. Хардуерните достижения, повишаващи устойчивостта при въвеждане на тежки матрици, са обект на агресивна реклама при всяко следващо поколение спектрометри [49-55].

Успешно решение за работа с тежки матрици е предложението от Berndt метод за

пулверизиране на разтвори под високо налягане. В поредица от статии, включително и с участието на български автори [13, 56], са представени достойнствата на този подход. Иванова и съавтори [13] описват директен **FAAS** анализ на микроследови елементи във волфраматна матрица. Системата за **FI**, с помпа и хидравличен пулверизатор с високо налягане (ННPN), позволява директно въвеждане на почти наситени разтвори от Na_2WO_4 . Отчетено е повишение на чувствителността при работа с ННPN, спрямо конвенционалното пулверизиране, за всички 11 тествани елемента. За водни разтвори повишението на чувствителността е от 3,7 до 8 пъти, докато при **HDS**, то е от 5 до 13 пъти. Намаленото матрично влияние се обяснява с по-fino дисперсия аерозол, обуславящ по-лесна атомизация на капчиците в пламъка, дори и в присъствие на **HDS**.

Малките инжекции скъсяват времето на контакт на проба с пулверизатора и намаляват опасността от блокиране. Mindel и Kalberg [57] първи отбелязват предимствата на микродозирането при работа с тежки матрици, демонстрирайки анализ на 25% MgCl_2 . Tyson и съавтори [58] описват възможност за внасяне на същото съдържание NaCl при анализ на Cd и Pb . За **FAAS** определяне на следови елементи в стомана Zhou и съавтори [59] въвеждат 90 μl пробен сегмент с 8 % m/m във воден поток. Калибрацията е със стандартни разтвори от еталонна стомана при което са достигнати **MLOD** за Ag , Bi , Pb и Sb съответно 0.3, 2.5, 2.5 и 10 $\mu\text{g g}^{-1}$. Авторите отбелязват, че пулверизирането на вода, преди и след пробната инжекция, благоприятства промиването на пулверизатора, камерата и горелката и е особено полезно при работа с **HDS**. Автоматизирано микродозиране при анализ на тежки матрици, чрез система за инжектиране, заимствана от **ETAAS** е описана в [60]. Ръчно отпипетиране на 100 μl проби от 10 % разтвори на железни сплави в солно-азотно кисела среда е разработен в [61]. Определени са съдържания на 7 елемента след калибриране по метода на стандартната добавка (**MOSA**). Дискусия върху предимствата на системите за инжектиране в поток при работа с **HDS** е представена от Fang и съавтори в [62]. Изследвани са характеристиките на **FI-FAAS** анализ на Cu в моделни смеси **HDS**. Отбелязана е добра поносимост на системата при внасяне на 330 μl – 30% m/v NaCl ; наситен разтвор на Li_3BO_3 2 % m/v ; и 100 % m/v разтвор на K_2HPO_4 . Постигната е много добра повтораемост ($RSD < 2\%$). Авторите отбелязват изключително важната роля на миещия разтвор. При замяната му с въздушен поток са получени “драматични” резултати – много бързо влошаване на повтораемостта и почти тотално блокиране на системата до 10 инжекции. Сравнени са влиянието на степента на насищане и тоталната концентрация. Проблеми се очакват при наситени разтвори на соли със сравнително малка разтворимост като боратите. Това действително е вярно за конвенционалното въвеждане, където се наблюдава много бързо понижение на чувствителността дори и при 2% (наситен) разтвор на литиев борат. Резултатите от **FI** обаче не поддържат тези твърдения. Направен е извода е, че при **FI** степента на насищане е по-малко важна от тоталното количество разтворена сол [62]. Приложена е методика за определяне на Cu , Pb и Mn в дънни утайки посредством **FI** пробовъвеждане на суспензии във въздушно-ацетиленов пламък [22]. Анализ на Sn и Pb във високо солеви разтвори от хидрометалургичното обработване на скрап е описан в [63]. Предложен е **FAAS** с използване на микро-пробен метод на стандартна добавка, при който 100

µl от пробни разтвори 2 M NaCl се дозират в тefлонов конус и към тях се прибавят вода и/или стандартен разтвор до обем 500 µl. Получената порция се въвежда при потапяне края на капиллярата от пулверизатора. Постигнат е аналитичен добив 90 – 102 % и *RSD* в рамките на 1.2 –2.2 %.

Появата на транспортни пречения при високо съдържание на матрица е особено видима при анализ на биологични проби и органични разтворители [64] и е дискутирана от редица автори [58, 65]. Възможно решение е добавянето на глицерол в калибрационните разтвори за изравняване на вискозитета им с пробата [58].

Електролитните разтвори, се числят към проблемните матрици, поради високото солево съдържание, висока киселинност или алкалност. Изследвания върху елементния анализ на подобни проби са описани в [66]. Съпоставена е приложимостта на набор инструментални методи при анализ на ZnCl₂ и KOH. Разгледани са: FAAS; ICP-OES; ETAAS; полярография и волтаперометрия. Авторите отчитат често блокиране на пулверизатора на FAAS, дори при солеви съдържания под 10 %. Това налага разреждане и често промиване на системата, за отстраняване дрейфа на чувствителността. Корекция на базовата линия е правена на всеки 30 s. Използваните стандарти са приготвени в чистата матрица, със съдържание съответстващо на анализираните проби. Дрейфът принуждава авторите да измерват стандартите във възходящ и низходящ ред и усредняват показанията. Особено значим дрейф е установен при въвеждане на 3-4 % m/v пробни разтвори в директно свързаната плазма. При анализа с ICP-OES въпреки споменатата възможност за работа с 5% m/v разтвори, е работено с 1 % поради използвания Meinhard пулверизатор. Подчертано е дългото времетраене на ETAAS анализа, определящо го като неизгоден. Много добри резултати са постигнати при електрохимичните методи за така наречените “лесни” елементи Sb, Cd, Cu, Pb и Sn, въпреки понижената чувствителност вследствие солевото съдържание в електролита и трудности при разделянето на сигнала за Pb и Sn.

ICP-OES анализ на пробни разтвори с HDS е описан в [67-71], а с ICP-MS метод в [65, 72-77]. В противовес на общоприетото виждане, че ICP-MS е метод непригоден за анализ на HDS, Klinkenberg и съавтори [78] описват определяне на 51 елемента в 15% H₃PO₄, 16% NaNO₃ и 6% Na₃PO₄ (v/v) с Perkin-Elmer Sciex Elan 500 и Eppendorf EVA поточно инжекционна система. Авторите изтъкват способността за анализ без разреждане с цел понижение на *MLOD*, но обръщат внимание на сериозните полиатомни пречения.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ:

- ✓ Анализът на HDS разтвори е сериозно предизвикателство и изисква специфични решения.
- ✓ Поносимостта към въвеждане на концентрирани разтвори се увеличава в реда ICP-MS << FAAS < ICP-OES < ETAAS. Следователно, нововъведения повишаващи поносимостта към HDS, особено на първите два метода ще носят значима практическа полза.
- ✓ Дискретното въвеждане на малки пробни обеми и непрекъснато измиване с разтворител е подход, благоприятстващ анализа на проби с HDS в методите на атомната спектроскопия.

I.2. МЕТОДИ ЗА ДИСКРЕТНО ПРОБОВЪВЕЖДАНЕ В ПЛАМЪКОВАТА АТОМНА АБСОРБЦИЯ

За разлика от конвенционалното CN при дискретното пробовъвеждане се пулверизират дефинирани обеми при контролирани и повтаряеми във времето режими. Обща характеристика на дискретното пробовъвеждане е, че резултантните сигнали се променят с времето. Доста често дискретното пробовъвеждане цели осъществяване на аналитичните задачи при използване на микролитрови (< 1ml) пробни обеми, което в практиката е популярно като **микродозиране (microsampling)** [22, 79, 80]. Отчитайки че FAAS е едноелементен метод, при нарастване на броя на определяните елементи се консумират многократно по-големи обеми. Ето защо системите за микродозиране не рядко целят намаляване пробната консумация и се прилагат при проби с ограничено количество, например след екстракция в малък обем. Друг мотив за използване на микродозиране е осигуряване на “щадящ режим” на анализ при работа с проблемни проби и тежки матрици.

I.2.1. Преглед на литературата за приложения на дискретно пробовъвеждане в атомната спектроскопия

Трудно е да се обхване многообразието от описани предложения и решения на системи за дискретно въвеждане на разтвори. Най-общо дискретните методи се числят към един от следните два дяла – *ИМПУЛСНИ* и *ПОТОЧНО ИНЖЕКЦИОННИ*. Подбраните 125 литературни източника, подредени по годините на тяхното публикуване, са представени в таблица 1. Включена е кратка информация за: вида на изследваната проба; аналитичен метод; определяните елементи; приложения подход за въвеждане и кратък коментар.

Таблица 1. Преглед на литературни източници за приложение на дискретно пробовъвеждане в атомната спектроскопия

Рефент	Година	Проба	Елементи	Въвеждане	КОМЕНТАР
[81]	1955 FAES	Серум	алкални, алкалозем.	Микро-пипета	За първи път е описано приложение на микродозиране 100 μ l в пламъкова емисионна спектроскопия
[82]	1972 ICP-AES	Стандарти	Разни	Капиляра	Първо описание на дискретно въвеждане в ICP-AES. Малка капиляра изпълнена с проба се допира до пулверизатора.
[83]	1973 FAAS	Стандарти	Mg	Микро-пипета	Първо изследване на микродозиране 25 - 500 μ l, като способ за повишаване на абсолютната граница на откриване при внасяне на ограничени обеми HDS в FAAS.
[84]	1975 FAAS	Растителн, SRM	11 елемента	Микро-пипета	Микродозиране в FAAS с микропипета и конусна чашка. Предимства и недостатъци спрямо конвенц.пробовъвеждане.
[85]	1975 FAAS	Модел	Cd, Cu, Fe	Микро-пипета	Микродозиращ метод (40 - 100 μ l) с цел анализ на повече елементи (11) в ограничено количество разтвор 1 ml. Оптимизирани са V_G ; обем на инжекцията и газови потоци

[86]	1976 FAAS	Стомани	Al,As,Sn	Микро-пипета	Предложено е засмукване на 200 μ l, чрез потапяне на пулверизаторната капиляра в конусна чашка.
[80]	1976 FAAS	Al-сплави; кръвен серум	Zn,Cu, Fe и др.	Микро-самплер	Разработен е автоматичен пробоподавач за дозиране в конус на база Р.Е. AS-1 пробоподавач за ETAAS. Демонстрира се добра повтораемост в сравнение с ръчното дозиране при 50 μ l инжекции. Наблюдавани са замърсявания от пренос на проба.
[87]	1978 FAAS	Човешки серум	8 елемента	Микро-дозирание	Икономия на проба посредством микродозирание с цел определяне на много елементи от единична проба.
[88]	1978 FAAS	Морска вода, кръв, урина, плодови сокове	Cd, Cu, Fe	Микро-пипета	Дозиране на 50-200 μ l р-ри чрез засмукване от конус. Характеристики на транзиентния сигнал, микро калибриране, Директно калибриране, ефект на памет. Заявено е приложение за анализ на биологични проби и морска вода посредством HDS, но липсват конкретни данни.
[89]	1978 FAAS	NaCl 5%; дънни утайки	Cu + 5 елемента	Микро-пипета	Блок с 4 конуса за микродозирание. Възможно междинно промиване, или метод на стандартна добавка. Не са описани аналитичните изпълнения.
[90]	1979 FAAS	Стандарти		FI	За първи път се споменава комбинацията FI-AAS – понижението на скоростта на потока води до по-добра ефективност на пулверизиране и пренос, следователно по-голяма площ на транзиентния сигнал
[91]	1979 FAAS	Растител. материали	Ca, Mg, K	FI	Създадена е възможност за анализ на повече проби с по-малко реактиви LaNO_3 като супресор
[60]	1979 FAAS	6 соли и 5 конц.мине рални к-ни	Cu, Fe, Zn, Pb, Ca	Микро-самплер	Приложимостта на микродозирание при анализ на тежки матрици. Описани са наблюдения върху разнотипни HDS. Предимства - намален риск от запушване и ограничаване на корозионното действие на киселинните матрици.
[92]	1979 FAAS	Био-тъкани екстракти	Cu, Co	Вентури - самплер	Модифициран конус за дозиране (300 μ l) с пипета на проба органичен екстракт в поток органичен разтворител. Постигнато е отстраняване на ефекта на памет и стабилизиране на пламъка.
[93]	1979 FAAS	Водни стандарти	Mg	FI T-рiсе	Съпоставка на FI (300 μ l) с течна и въздушна компенсация. Първата е с 70% по-висока чувствителност. Ефектът не е обяснен
[94]	1979 FAAS	Екстракти органични р-рители	Cd, Co, Cu,Ni, Pb	Микро-пипета	Импулсно 50 μ l – екстракти на хелати с TMDTC в. Хлорофором; тетрахлорметан; бутил ацетат; MIBK; толуен и ксилен. Приложимост за внасяне на хлор съдържащи разтворители, които не могат да се въвеждат конвенционално
[57]	1981 FAAS	25% MgCl	Cd, Pb	FI	Първа работа, описваща FI за анализ на HDS
[29]	1981 FAAS	Обзор	Разни	Дискретно	Обзор за приложението на дискретното пробовъвеждане.
[46]	1981 FAAS	Акомурат орни к-ни	Cu, Fe, Ni, Mn	Микро-дозатор	Микродозирание 100 - 250 μ l с цел ограничаване на корозионното действие на киселинните разтвори
[95]	1981 FAAS	10 % KCl	Cu,	Микро-дозатор	Приложимостта на микродозатор Varian PSC 55 за работа с HDS (100 - 250 μ l). Предпочетен вариращ пулваризатор пред фиксиран. Отбелязан е ефект на памет и междупробен пренос.
[96]	1981 FAAS	Моделни разтвори	Ca	FI	Три режима: с висока, средна и ниска дисперсия при FI. Оценка на приложенията, които могат да намерят.
[59]	1983 FAAS	8% стомани	Pb,Bi,Sb,A g	FI	FI метод, с цел по-ефективно миене. Извършено е калибриране с разтвори от стандартни стомани. Производителност 120 h^{-1}
[97]	1983 FAAS	Чиста мед	Te, Se	Микро-дозатор	Екстракционен метод за разделяне от матрицата в смес метил-метакрилат и MIBK. Екстракта е дозиран 100 - 130 μ l със свободно аспириране. Използван е D2 коректор.
[98]	1983 FAAS	Моделни разтвори		FI	Предимства на "градиентните" техники с контролирана дисперсия и приложения при градиентното разреждане и калибриране.

[99]	1983 FAAS	Стомана SRM	Cr, Mg	FI	Модел на хипотетична единична смесителна камера за характеризиране на дисперсията при FI. Два метода за калибриране с използване на експоненциален концентрационен градиент като алтернатива за калибриране с единичен стандарт.
[100]	1984 FAAS	Стандартн и р-ри	Zn	FI-air	Въздух като носещ поток – отчетена е 1.8 пъти по-висока чувствителност от носител H ₂ O, поради подобрена атомизация и ефективност на пренос. Възможност за 350 проби h ⁻¹
[101]	1984 FAAS	Обзор		FI	Описание на предимствата и възможностите на FI в три направления – тежки матрици, пробо-обработка; калибриране.
[102]	1984 FAAS	Моделни разтвори	Cd	Микро шприц	Импулсно дозиране на ултрамикро обеми от 0.1-1 ul. Използвани са тънки капилари, Понижени са с два порядъка абсолютните граници на откриване. Установена е съществена грешка за обеми < 0.5 ul
[103]	1985 FAAS			FI	Повишена ефективност при ниска скорост на потока ($Q_f = 0.4 \text{ ml min}^{-1}$), но бавно изнасяне и ефект на памет. За ускоряване на промиването е предложена модифицирана система с помпи.
[104]	1985 FAES	Амон. Ацетат. Екстракт от почви	Li, Na, K, Ca	FI	Използван е бързо- сканиращ монохроматор за едновременно определяне на атомния емисионен спектър (350 до 800 nm) в плъмък въздух/ацетилен. Установено е, че добавката на вътрешен стандарт Li подобрява повторемостта за Na.
[105]	1985 FAAS	Био. Течности плазма, сер ум	Li, Mg, Ca, Cu, Zn	FI, CDA	Предложена е ситема с контролирана дисперсия и е сравнена с FI. Системата позволява "sandwich – slug" техника с контролирани помпи, възможности за калибриране и икономия на проби и реагенти.
[40]	1985 FAAS	Обзор	Разни	DAT	Критична оценка на възможните проблеми при FAAS и на дискретното пробовъвеждане с микропипети. Отбелязана необходимост от бърза регистрация.
[106]	1985 ASA	Обзор	(106)	FI	Подробен преглед на апаратурата и приложението на FI в FAAS (данни има и за ICP-AES). Обсъдени са предимствата пред конвенционалното пробовъвеждане. Обобщени са 82 източника.
[58]	1985 FAAS	Моделни разтвори	Разни	FI	Разгледана е ролята на FI като метод за пробовъвеждане в FAAS. Предимства: работа с HDS; вискозни проби; проби гасящи плъмъка. Описани са набор от FI установки за проборазреждане; калибриране или on-line обработка за разделяне и концентриране
[107]	1986 ASA	Аграо- проби	Разни	FI	Приложението на FI в комбинация с методите на атомната спектроскопия при екологични анализи.
[108]	1986 FAAS	Стандарте н разтвор	Mg, Ca, Cr, Ni	FI 6 бримки	Калибрация и разреждане чрез контролирана дисперсия в FI. Много добро съвпадение с конвенционално калибриране.
[109]	1986 ICP- OES	Стоманан и до 10% (m/v)	P, B	FI-ASF	Микродозирание 300 ul във въздушно-сегментиран поток на HDS. Запушването на пулверизатора предотвратено с дълго миене. Предлага се работа с площ на пика и фонов корекция.
[110]	1987 FAAS	Моделни проби -	Ca Фосфатно пречене	FI T-pice	Предимства на въздушното поточно компенсиране спрямо това с H ₂ O (намаля разреждането, увеличава чувствителността). Редукция на фосфатното пречене в/у Ca
[67]	1987 ICP- OES	Синтетичн а морска вода 5% соли	Cu, Ni, Mn, Fe, Cd, Zn	Непрекъ снато	Възможност за пулверизиране на HDS чрез нов решетъчен пулверизатор Hildebrand grid nebulizer (Leeman Labs, Lowell, MA). Оценени са кратковременна и дълговременна стабилност и разширяване на линейната област.
[111]	1987 FAAS	Електро лит Cu	Cu, Ni, Fe, Sb, As, Bi	Сигмент иран	Скъсяване на времетраенето на анализа; икономия на реактиви; елиминиране на дрейфа и подобрене на съотношението сигнал шум чрез ансамблово сумиране
[112]	1987 FAAS ETAAS	Калаени стандартн и образци	Pb, Fe, Cu, Sb, и Zn	ASDI	Разработен е FAAS метод за анализ на 30% калаени разтвори в силно кисела смес HCl:HNO ₃ :H ₂ O - 10:1:3. Резултатите са сравнени с конвенционалния метод.

[113]	1988 FAAS	Моделни проби		FI	Теоретичен модел на респонса на FAAS при дискретно пробовъвеждане с транзиентни сигнали.
[114]	1988 FAAS	Растителни и проби; природни води	Zn и Ca	моно ASF air segmente d flow	Подобрена система за въздушно сегментирано дозиране с един въздушен мехур след пробната инжекция 25-1000 μ l. Стабилността на пламъка не се влошава от въздушния сегмент (5 to 200 cm). Добро съответствие с CN пробовъвеждане. Значимо стесняване на профила на сигнала постига увеличение на честотата на пробовъвеждане
[115]	1988 ASA	Обзор	Разни	FI T-pice	Теоретичен модел на поточна клетка: дискутирани са V_a и Q_1 съотношения. Критичен анализ на въздушна и невъздушна компенсация; площ и максимум на транзиентния сигнал
[116]	1988 ASA	Обзор		FI	Сумирани са предимствата и възможностите на FI и критика на въздушното сегментиране. 88 цитата
[117]	1988 ICP-AES	Моделни смеси	Ca, Mg	FI	Предложена е автоматизирана система за изследване на пречещи влияния върху лесно йонизиращи се елементи. Използван е специализиран софтуер и 3 D графични зависимости аналит-пречещ (NaCl)-сигнал.
[118]	1988 FAAS	Моделни разтвори	Mg	FI	Асиметрична двуклонна FI система за измервания при максимума и минимума между два припокриващи се сегмента от единична инжекция и трипътна мрежа. Постигнато е разреждане и разширяване на работната област с два порядъка.
[119]	1988 ICP-AES	H ₂ SO ₄ , Na ₂ S ₄ , K ₂ SO ₄	Cu, MgSO ₄ , ZnSO ₄	FI	Анализ на HDS чрез FI-ICP-AES при инжектиране на 150 μ l и калибриране със стандарти на съответната матрица и метода на стандартната добавка. Най-силен матричен ефект при ZnSO ₄ .
[73]	1988 ICP-MS	Соли и HDS разтвори	14 елемента	FI	Разтвори от 2% саламура и 2% алуминиев оксид FI инжектирани 500 μ l. Надеждност на системата при 3 h натоварване.
[74]	1988 ICP-MS	Морски био- SRM	Hg – органични метали	FI	Рекстракция на органоживачни съединения в цистеин ацетатен разтвор и FI анализ с изотопно разреждане на 100 μ l от екстракта, съдържащ 4 % Na. Резултатите са сравнени с GC - ECD.
[120]	1988 FAAS	Сиенит X; SRM	Na, K, Ca, Sr, Fe, Zn	време	Микродозирание на суспензии - 50-100 μ l, чрез кратковременно потапяне на пробната капиляра. Изследвани различни пламъци.
[65]	1988 ICP-MS	Био-обекти SRM	Pb, Zn	FI	Условия за FI пробовъвеждане в ICP MS за анализ на HDS и вискозни проби при cross-flow и high-solids пулверизатор. Добро съвпадение със SRM с външна калибрация и изотопно разреждане. Анализирани са олово в хранителни продукти и изотопно отношение в кръвна плазма.
[121]	1989 FAAS	Моделни проби - пречене	Ca, Pb фосфатно пречене	FI T-pice	Оптимизиране на FI-AAS. Тримерни графики V_a ; Q_1 “За” и “против” поточната компенсация; чувствителност и повторямост по площ и максимум.
[122]	1989 FAAS	Стандарти	Ca, Cu	FI T-pice	Преглед на 30 работи за FI-FAAS. Предимства при работа при ниски Q_1 , оценени със и без въздушна компенсация. Възможности за повишаване на чувствителността и намаляване на преченията при FI.
[61]	1989 FAAS	Стоманан и до 10% (m/v)	Al, Sb, Co, Pb, Sn, V	Микро пипета	Микродозирание на 100-200 μ l разтвори за работа с HDS. Изполван е метод на стандартна добавка; D2 коректор; хидридна техника за As. Добро съвпадение със SRM.
[123]	1989 FAAS	Пирити	As, Bi, Cd, Co, Ag	FI	Сравнени са три метода за киселинна минерализация с FI приложение. Отсъствие на матричен ефект е доказан при разреждени разтвори със сравнение по стандартна добавка и SRM.
[124]	1989 FAAS	Био проби SRM	Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn	FI -Ag сегмен.	Прекоцентриране в микроколони Миготас А-1 и елуиране с 2M-HNO ₃ в поток, сегментиран с Ag. Оценени пречения и pH.

[18]	1989 FAAS	Биологични и обекти SRM	12 елемента	Микро- пипета	Биологични материали (100 mg) са разложени в микропробна PTFE чашка в камера под налягане при 130 C за 3 h с пари от к. HNO ₃ . Пепелта разтварят с H ₂ O и анализират дискретно с промиване м/у инжекциите. Добро съвпадение със SRM.
[125]	1989 FAAS	Питейно вода, чисти соли	Cd	FI – микро колона	Определяне на pg – количества чрез прекоцентриране на негативни хлоридни или йодидни йони със силанизирана стъклена микроколона модифицирана с три-п-октиламин в изоамил алкохол. Повишаване на чувствителността със STAT
[126]	1989 FAAS	Питейни води	Pb, Cu	FI колона	Постигнат е фактор на обогатяване 100 пъти чрез йонообменна колона позволяваща Donnan диализа в статични условия, Анализира се HDS разтвор (Sr(NO ₃) ₃ и Al(NO ₃) ₃) чрез FI .
[62]	1989 FAAS	Моделни разтвори	Cu	FI	Анализ на HDS посредством FI. Оптимизирани са инструменталните параметри на FAAS при 330 ul инжекции от 30% NaC; литиев борат и наситен K ₂ HPO ₄ . Постигната е продуктивност 125 h ⁻¹ , отчетено е след 167 реплика понижение на чувствителността до 10%.
[127]	1990 ICP- AES	Почви тотално разтваряне	Разни	FI	Сравнение на три типа FI системи по отношение на повторемост и аналитичен добив. Разгледани са възможности за компенсиране на матричните пречения.
[128]	1990 ASA	Обзор	Разни	FI	Преглед на 108 публикации от 1988 –1989, характеризиращи методите на FI-AAS.
[129]	1991 FAAS	Пигменти	Cu, Mn, Cr	FI T-pice	Метод за анализ на суспензии посредством FI дозиране -135 ul и T-капиляра, въздушна компенсация. Калибриране по MOSA.
[22]	1991 ASA	Обзор		FI	Обширен и подробен обзор, систематизиращ направленията на приложение на FI спектрален анализ- 359 референта
[130]	1991 ICP- AES	15% Zn- електро лит	Cu	FI	Спектрофотометрично определяне с FI е сравнено с ICP-AES. Установено е добро съвпадение и продуктивност 50 проби h ⁻¹ .
[131]	1991 FAAS	Морска и питейна вода	Cd, Cu, Pb	FI	Прекоцентриране с diethylammonium diethyldithiocarbamat в микроколона C18 и елуиране с етанол. Постигната е продуктивност 120 h ⁻¹ .
[132]	1991 FAAS	Кърв и черен дроб	Pb	FI	Прекоцентриране и разделяне чрез съгътяване с hexamethylenammonium – hexamethylenedithiocarbamate (HMA-HMDTC) в присъствие на високо съдържание на Fe. Използван е навързан реактор, MIBK като разтворител. Факторът на обогатяване е 20. Продуктивност 90 h ⁻¹ .
[133]	1991 FAAS	Водни стандарти; Li ₃ BO ₃ и 30% NaCl	Pb	FI	Охарактеризирана е дисперсията и приноса на компонентите при FI-AAS. Оценени са LOD при различни условия на пробовъвеждане и отчитане на сигнала и приложимост на системата при HDS. Продуктивност 180 проби h ⁻¹ .
[129]	1991 FAAS	Пигменти железен оксид	Cu, Mn, Cr and Zn	FI	Анализ на суспензии 1% в носещ поток 1% Na-hexametaphosphate. Проведено е калибриране по референтни проби железен оксид. Установено е съвпадение на резултатите от анализ на суспензии и след киселинно минерализиране.
[134]	1991 FAAS	Водни стандарти	Ca	FI	Разширяване на динамичната работна област на AAS чрез регулирана дисперсия и оценка на градиента на транзиентния сигнал. Калибриране и корекция на пречения (PO ₄ / Ca).
[135]	1991 ICP- AES	Стандарти Sc и La(NO ₃) ₃	Sc	FI- тандем	Хидродинамични тандем FI системи за on-line разреждане, разделяне и смесване на потоци при ICP-AES анализ.
[136]	1991 ASA	Биоло- течности	Al, As, Sb и I	FI- тандем	Тандем online техника за разделяне и концентриране на ултрамикро следи. Хидридна техника и индиректен анализ на I.

[137]	1991 ASA	Обзор	Разни	FI – микроко лони	82 цитата относно FI-on-line прекоцентриране. Описание на фундаменталните аспекти – фактор на обогатяване; ефективност на концентриране; консумативен индекс; контрол на дисперсията. Практически процедури и типове колони и системи.
[138]	1991 FAAS	Хранителн и масла	Fe, Cu	FI	Директно въвеждане на поток проба и инжектиране 100 μ l стандарти (Conostan) в потока. Отклоненията на сигнала спрямо базовата линия са използвани за построяване на MOSA.
[139]	1991 FAAS	Води урина	Hg, Bi, Pb, Sn, As	FIAS- 200	Система за анализ на студени прари за Hg и хидридна техника в FI изпълнение с микровълново разлагане.
[140]	1991 FAAS	Руди	Au	FI – микроко лона	Микроколони от крайник на Eppendorf питета запълнена с Amberlite XAD-8 смола е използвана за прекоцентриране на Au. Елуира се реверсивно с 95% етанол. Производителност 60 h^{-1} .
[141]	1991 FAAS, FES	Вина	Ca, Mg, Na, K	FI- диализа	Постигната е висока степен на разреждане чрез диализна клетка и FI 100 - 300 μ l дозиране със смесен поток – LaCl_3 . FAAS анализ за Ca и Mg - 150 h^{-1} , и емисионен за K и Na - 120 h^{-1} .
[142]	1991 ASA	Обзор	Разни	FI	Преглед акцентиращ на методите за отстраняване на матричните пречения с FI – разделяне, концентриране, on-line пробообработка и автоматизация на анализа - 107 източника.
[143]	1991 FAAS	Стандарти минерална вода	Cu, Mg	FI	Разширение на динамичната област с 2, 3 порядъка, посредством опростена процедура за FI разреждане и калибриране по площ на транзитния сигнал. Възможна е автоматизация на анализа.
[144]	1991 ICP- MS	Фосфорна к-на NH_4NO_3	Ge, Pd, Pt	FI	Използван е смесен поток за внасяне на вътрешен стандарт ^{103}Rh и носител 1% HNO_3 в който се инжектира проба чрез FI. LOD са в рамките на 0.2 and 1.0 ng ml^{-1} .
[13]	1992 FAAS	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \sim$ 70 %	11 елемента	FI	Описан е подход за пулверизиране под налягане. Реализиран е директен анализ и прекоцентриране.
[16]	1992 FAAS	Обзор	Разни	FI	Обзор на процесите на FI-AAS. Включени са 100 източника
[76]	1992 ICP- MS	NaCl 3%, SRM – скали HDS	11+17	FI	Микродозирание чрез FI за работа с HDS в ICP MS. Оптимизирани са апаратурни и инжекционни (500 μ l) параметри. Оценена е кратко- и дълговременна стабилност.
[145]	1992 FAAS	Стандартн и разтвори 1 ppm	Zn, Cu, Ca	FIAS- 200	Сигнали от по пет последователни инжекции от 130 μ l с FIAS-200 са сумирани и интегрирани. Постиганти са LOD сравними с CN при ансамболово сумиране и Savitzky-Golay изглаждане.
[146]	1992 ASA	Морска вода	Катиони	FI	Преглед на FI методите за анализ на катиони в морска вода – 78 източника.
[78]	1992 ICP- MS	H_3PO_4 , NaNO_3 , Na_3PO_4	51 елемента	FI- Eppendor f EVA	Анализ на HDS чрез – 100 μ l FI дозиране и калибриране по MOSA. Постигнати са LOD 1-2 ng/ml .
[147]	1992 FAAS	Урина	Cu, Pb, Cd, Au	FI-STAT	Предимства на FAAS със "процепна тръба" в пламъка в комбинация с FI. От 5 до 6 пъти удължава използваемостта на кварцовата тръба при FI микродозирание.
[15]	1992 FAAS	Кока- прах	Cu, Fe	FI	Анализ на суспензия в 10% HNO_3 чрез FI система и on-line разтваряне при спрян поток и високо налягане. Пробата се отделя в газ-течен сепаратор. Постигната е автоматизация и икономия на консумативи и време, превенция на замърсявания.
[148]	1992 FAAS	Стандартн и разтвори	Pb	FI – микроко лона	Математичен модел оценяващ повишението на чувствителността при online концентриране с FI спрямо партидни метод. Описани са три типа колони. Сравнение с STAT. Постигнато е 135кратно повишение на чувствителността. Производителност 72 h^{-1} .
[149]	1992 FAAS	Сребърен електроли т 0.1-10 %	Cu, Fe, Ni, Zn	FI микроко лона	Задържане на матрицата като AgCl и утаяване върху филтър найлонови нишки. Постигнат е аналитичен добив >95%. Проучени са влияещите ефекти.
[150]	1992 AAS	Вода и урина	Hg	FI	Предложена е on-line пробообработка с микровълнова система за определяне по метода на студените пари

[151]	1992 ASA	Обзор	Разни	FI	Преглед на развитието на FIA в Китай за периода 1981 – 1990 с 350 реферирани работи. Съществено внимание е обърнато на сегментираните прийоми и атомната спектроскопия.
[152]	1992 ASA	Обзор	Разни	FI	Литературен преглед с 82 източника на FI методите за прекоцентриране в ASA. Три основни процедури – online прекоцентриране; течно-течна екстракция; колонни методи и съутаяване.
[153]	1992 FAAS	Моделни смеси	Co, Cu, Hg	FI – микроколони	Прекоцентриране с микроколони (4 cm x 2.5 mm) от микропорйозно стъкло импегнирано с NN-диалкилдитиокарбамат и елуиране с HNO ₃ . Оптимизирани са условията на FI инструменталния анализ.
[154]	1992 ASA	Обзор	Разни	FI	Мястото на FI в аналитичната химия. Представено е виждането на автора за миналото, настоящето и бъдещето на FI комбинацията с методите на атомната спектроскопия 132 цитата
[19]	1992 FAAS	Биологични и обекти SRM	Zn, Cu, Fe, Ca, Mg, Mn	Микро Пипета + конус	Микровълново разлагане с HNO ₃ , HClO ₄ , HCl и HF в Teflon-PFA "cap in cap" техника в затворен PTFE съд, съдържащ 1M-NaOH. Разтворените проби се разреждат до 5 g крайно тегло и се анализират 100 ul инжекции. Постигнато е добро съвпадение с референтните стойности.
[155]	1992 ICP-MS	Моделни р-ри NaCl; скали RM	Разни	FI	Редукция на натоварването на ICP-MS от тежката матрица – FI инжекции 0.5 ml. Изследвани матрици 1 и 3% NaCl. Приложимост на FI за автоматизиране, on-line разделяне и концентриране.
[156]	1993 FAAS	Цимент 0.2% LaCl ₃	K, Mg	FI - 2 канален	FI инжектиране на 100 ul пробна суспензия при смесване с Y капиляра с 100 ul 10% лантанов буфер. Прилага се смесителна камера с разбъркване за разреждане. Точността е доказана с анализ на стопилка.
[14]	1993 FAAS	Водоразтворими полимери	Cd, Co, Cu, Fe, Ni	FI – високоналягане	За избягване на ефекта на високата вискозност при нарастване на концентрацията на водоразтворими полимери (10 %) пробата се пулверизира под високо налягане.
[157]	1993 FAAS	Диатомит силикатни SRM	Ca, Fe, Mg	FI T-piece	Анализирани са стрити природни проби като 0.01-1% суспензии в 2% HCl, 3% HF и 1% лантанов нитрат. FI инжекции 150 ul с въздушно компенсиране. Осигурено е допълнително разреждане.
[158]	1993 FAAS	Алуминиеви сплави SRM	Mg	FI - 2 помпи	Разреждане чрез система с две компютърно контролирани по време и скорост перисталтични помпи (0.7-35 ul) инжектирани в 100 ul луп. Пробата с разредителя преминават през спираловидна и навързана капиляра. Производителност 60-100 h ⁻¹ .
[159]	1993 FAAS	Разтителни проби SRM	Fe, Mn, Zn, Ca, Mg	FI	Анализ на суспензии от опепелени при 500 C и стрити листа на карфиол, боб, ябълки и цитруси в 10% и 1% HCl. Дозиране с два типа FI системи като чрез втората се разрежда on-line за анализ на Ca и Mg.
[160]	1993 ICP-AES	Восъци и парафини.	Al, Cd, Cu, Fe, Na, V, ..	Директно пулв.	Стопилки от восъци се въвеждат на горещо със загрети до 120 C разтвори придвижвани под налагане с Ag изместване от съд. Работено е с Babington V-groove пулверизатор и гореща камера.
[161]	1993	Моделни разтрори	16 елемента (изотопа)	FI-ASF	Замяна на течния носител с въздушен, драстично намалена дисперсия на 100 ul FI инжекции. Съпоставени са FI в газово сегментиран (въздух Ar, N ₂ от H ₂), чисто газов и чисто течен поток носител. Видът на газовите мехурчета не оказва влияние. Недостатък на газовия носител е отсъствието на миене и ефекта на памет.
[162]	1994 ICP-MS				
[163]	1993 ICP-MS	обзор		Разнообразни	Предложен е обзор на методите за дискретно пробовъвеждане в ICP-MS и критична оценка на предимствата и слабостите им.
[164]	1994 FAAS	Стандартни и разтвори	Cu	FI помпи	Система за разреждане с контрол на дисперсията на пробата чрез управление с вторична помпа. Течна компенсация чрез T-капиляра. Разреждане до 2000 пъти, производителност 40-120 h ⁻¹ .

[165]	1994 FAAS	Флуориди	Cu, Fe, Ni, Sr	FI- модифиц иран	Сравнени са две системи с контролирана дисперсия виж [96] с несигментиран поток и вариране на обема 50-600 μ l чрез управляеми помпи. Постигната е икономия на проба.
[63]	1996 FAAS	Соли с Fe	Pb,Sn	Микроп ипета- конус	Ръчно въвеждане 100 μ l HDS. Калибриране по стандартни разтвори съдържащи матрицата. Установен е аналитичен добив 90-100%
[166]	1996 FAAS	Мляко и минералн и води		FI	Разширяване на динамичната област на FAAS. Непрекъснатият поточен метод е по-добра алтернатива на процедурата с разреждане. Отбелязана е възможността за автоматизиране и полу-автоматизиране на анализа.
[167]	1996 FAAS	Суспензии , прах	Hg	FI-защип Ване	Защипване на капиллярите с цел заместване на роторния тип вентили. Предимство при суспензии поради отсъствието на триещи се части.
[168]	1996 AAS	Обзор		FI	Развитие на комбинацията FI-AAS за периода 1972-1995 и перспективите за бъдещето - 615 цитата.
[169]	1996 FAAS	Моделни Mg/Al, Ca/Al и Ca/Si	Ca, Mg	FI	Калибрационен подход чрез градиентно отношение при FI-FAAS. Описана е теорията на метода. Оценени са интерметални влияния. Приложени са буфери за отстраняване на спектрални пречения.
[170]	1996 FAAS	Стандартн и разтвори	Cu, Zn, Cd, Ni, Mn	FI	Хелатообразуващи смоли Chelamine и Chelosolve, имобилизиран иминодиацетат, поресто стъкло PROSEP Chelating-1 (обявен за най-добър) и лабораторно приготвен 8-хидроксихинолин върху поресто стъкло. Съпоставени са като сепариращи реагенти.
[171]	1996 ICP- AES	Клинични, коса,серум	Разни	FI; ETV	Метод за едновременно регистриране и обработка на транзитни сигнали с многоканален ICP-AES и външна PC обработка.
[172]	1997 FAAS	Морска вода; HDS	9 елемента	FI - микроко лона	Преконцентриране със съутаяване на микроследи от елементи с Na-DDTC хелатообразуване и Co като носител. Извършено е групово съутаяване след което утайката е разтворена в HNO_3 до обем от 2 до 5 ml. Анализират се 100 μ l дози. Добив над 95%.
[173]	1997 ICP- MS + FAAS	Морска вода; SRM	Cd, Co, Cu, Mn и Pb	FI - микроко лона	On-line разделяне и прекоцентриране с аминоксигнатурна смола. Ефективността на задържане на Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} и Na^+ е проверена чрез ICP-AES. Приложимост на колоната за in-situ прекоцентриране проверена чрез FI-FAAS определяне на Mn.
[174]	1997 FAAS	Моделни разтвори; вода	Ca	FI T-rice	FI метод с течна компенсация при която пробата се подава от компенсаторния съд, а стандартите се инжектират в носещия поток с цел калибриране по метода на стардартна добавка.
[175]	1997 FAAS	Пресни яйца и SRM	Cu, Zn, Ca, Mg, Fe	микропи пета- интерфе йс	Модифицирана пулверизаторната система за FAAS с полипропиленов интерфейс за микродозирание с микропипета. Въвеждани са 10 μ l обеми. Множество съмнителни тези - като интеграционно време, ефективност на пулверизиране, температурни ефекти и др.
[9]	1999 ASA	Обзор	Разни	Разно образи	Новости в областта на методите за разделяне и концентриране, FI-ETAAS и "speciation" анализа.
[176]	1999 ICP- MS	Морска вода 1: 10	10 елемента	Микропу лверизат ор	Микропулверизиране с пулверизатор с ниска консумация - 50 – 100 μ l min^{-1} , използван за 50 μ l въвеждане на разреждана морска вода.
[8]	2000 ASA	Обзор	Разни	Разнообр азни	Приемност на методите за разделяне и концентриране, FI-ETAAS и "speciation" анализа. Подчертано е доминирането на ICP-MS. 676 цитата
[71]	2003 ICP- OS	25% NaCl	Разни	Нов фенер	Приложение на аксиална ICP за работа с HDS при CN натоваване с минимално кумулиране на сол по плазмената горелка. Дълговременна стабилност с вътрешен стандарт

В таблица 2 е направен опит да се систематизират типовете системи за инжекционно въвеждане според различни аспекти на изпълнение и приложение. Бегло внимание е обърнато на системи за третиране на пробата в хода на дозиране, както и такива касаещи анализа на формите на анализа, тъй като те са извън темата на дисертационния труд. Епизодично са цитирани и литературни източници, занимаващи се с разделяне и концентриране, с оглед на това, че целта на дисертацията е точно избягването на подобни процедури. Методите на хидридна генерация, електротермично, лазерно изпарение, директно внасяне в пламък (чашка на Delves); танталова ладийка и др. бяха също извън рамките на обзора, защото не се разглеждат процеси на генериране и пренос на аерозоли.

Таблица 2. Класифициране на типове системи за дискретно пробовъвеждане от литературата.

КЛАСИФИКАЦИОНЕН ПРИЗНАК	РЕФЕРЕНТ
А) СПОРЕД НАЧИНА НА ДОЗИРАНЕ НА ПРОБАТА КЪМ ПУЛВЕРИЗАТОРА:	
<u>Обемно базирани</u>	
Инжектиране с капилярни примки	[преобладаващи]
Инжектиране с микропипета [бутални камери]	[18, 19, 40, 61, 63, 81, 83-86, 88, 89, 172, 175, 177]
Изместване с газ или течност	[178]
<u>Време-базирани</u>	
Прекъсване на потока	[16, 46, 95, 167, 179-181]
С контрол по време на засмукване	[46, 95, 112, 120, 158]
Чрез управляеми помпи	[105, 135, 158, 164, 165, 182, 183]
В) СПОРЕД НАЧИНА НА ПРИДВИЖВАНЕ КЪМ ПУЛВЕРИЗАТОРА:	
<u>Свободно аспириране от пулверизатора</u>	[18, 19, 40, 46, 61, 63, 80, 83-86, 88, 89, 95, 111, 112, 120, 172, 175, 179, 184, 185]
<u>Принудително придвижване</u>	
Перисталтични помпи;	[преобладаващи]
Бутални помпи или с високо налягане	[160, 177]
<u>Компенсация на разликата $V_d - Q_i$</u>	
газова [въздушна]	[93, 110, 121, 129, 157]
течна	[[93, 110, 121, 164, 174]
С) СПОРЕД ВИДА НА НОСЕЩИЯ ПОТОК :	
<u>Инжектиране в течен носител [FI]</u>	
Водни	[преобладаващи]
Неводни	[88, 92, 100, 129, 138]
<u>Инжектиране в газов поток</u>	[19, 40, 46, 63, 80, 81, 83, 85, 86, 88, 89, 92, 95, 161, 162, 175]
<u>Инжектиране в сегментиран поток</u>	
<u>течност – газ</u>	
Неподредено сегментиране	[116, 124, 162]
Подредено тип “сандвич” сегментиране	[18, 111, 112, 114, 179, 181]

D] СПОРЕД ЦЕЛИТЕ ПОСТАВЕНИ ПРЕД ДИСКРЕТНОТО ДОЗИРАНЕ:

Намаляване на разхода на проба и реактиви	[15, 18, 19, 61, 65, 83, 85, 105, 111, 124, 147, 148, 155, 165, 172, 175, 177, 186, 187]
Работа с тежки матрици, агресивни матрици и разтвори с високо солево съдържание HDS	[46, 58, 60, 65, 80, 101, 138, 160, 172] [58, 61-63, 65, 73, 76, 78, 83-85, 88, 89, 95, 109, 119, 129, 133, 155, 156, 165, 188],
Органични разтворители	[58, 92, 94, 181, 189]
Намаляване на матричните пречения	[58, 96, 110, 115, 117, 121, 125, 129, 134, 141, 149, 156, 169, 181]
Понижение на абсолютната граница на откриване	[19, 58, 73, 93, 120, 125, 133, 148]
Намаляване на ефекта на памет	[18, 88, 89, 92, 95, 103, 111, 162, 175]
Автоматизиране на анализа	[15, 80, 95, 105, 117, 133, 141-143, 148, 155]
Повишаване на производителността на анализа	[15, 62, 80, 111, 130-133, 140, 141, 148, 156, 158, 164, 166]
Разреждане	[58, 96, 118, 135, 141, 143, 156-159]
Калибриране	[84, 99, 101, 105, 108, 109, 118, 134, 166, 169]
Метод на стандартна добавка	[89, 99, 104, 127, 138, 159, 174]
On-line разделяне и концентриране	[66, 116, 124-126, 131, 132, 136, 137, 140, 148, 149, 152, 153, 170, 173]
Хидридообразуване	[61, 66, 136, 167, 190]
On-line разтваряне или извличане	[15, 66, 136, 150, 156, 191]
Смесени потоци	[101, 105, 135, 141, 144, 162]
Разделяни потоци	[15, 116, 135]

E] СПЕЦИАЛНИ ПРИЛОЖЕНИЯ

Определяне на формите на присъствие на елемента в пробата "Speciation analysis"	[17, 74, 116, 192]
Индиректен анализ	[58, 136]
Анализ на суспензии	[129, 156, 157, 159, 167, 193]

F] СПОРЕД ОБЕКТТЕ ЗА АНАЛИЗ

Чисти вещества и реактиви	[60, 62, 73, 95, 112, 120, 125, 149, 165, 180, 181, 194-197]
Промислени продукти	[46, 78, 86, 109, 111, 119, 129, 130, 156, 160]
Органични разтворители и нефтопродукти	[64, 94, 100, 198, 199]
Клинични анализи	[19, 65, 74, 88, 92, 105, 132, 136, 147, 200]
Природни обекти	[15, 18, 19, 74, 84, 88, 89, 92, 114, 124-126, 131, 146, 155, 157, 159, 172-174]
Храни и напитки	[19, 65, 138, 141, 171, 175]

Първата работа, описваща микродозирание (100 µl) в пламък е от 1955 г. и касае пламъково - емисионния анализ [81]. Sebastiani, Ohls и Rimer са пионерите, които предлагат микродозирание във FAAS [83]. През осемдесетте години подходът намира разпространение като ръчно дозирование в два варианта: (i) дозирование в конусна фуния, перманентно свързана към пулверизатора [184], и

(ii) отпипетиране в конусен съд, в който се потапя капиллярата от пулверизатора [84, 86]. Тези методи са наречени “**Импулсно въвеждане**” – термин, предложен от Cresser (pulse introduction) [29]. Фуниеобразните съдчета се изработват от резистентни хидрофобни материали. В случай (i) е важно скоростта на инжектиране да е по-висока от тази на аспириране. Най-често пробата се дозира с микролитрови пипети. Макар и архаичен като метод за дискретно въвеждане, той все още се прилага при **FAAS**. Импулсното въвеждане при методите на атомната спектроскопия не изисква специални изменения на апаратурата и успешно се прилага в комбинация със стандартни инструменти [29].

Сред многообразието на публикуваните в литературата разработки има много интересни и ценни решения, но се срещат и такива, които будят съмнения. Например в относително новата работа [175], авторите описват метод за определяне на 5 елемента в пресни яйца чрез модифицирана система с полипропиленов интерфейс за свързване на микропипета към пулверизатора. Предложени са 10 μl пробни инжекции и анализ за съдържания на Cu, Zn, Ca, Mg и Fe без разделяне и концентриране. В статията се твърди, че при 10 μl инжекция и интеграционно време 1.5 s се достига нивото на сигнала при конвенционално пулверизиране. Отбелязано е и странно увеличение на замърсяванията за Mg и Fe при повишаване температурата на пулверизационната камера.

Прудников и Шапкина в поредица от статии [102, 187, 201] демонстрират импулсно пробовъвеждане в пламък на пробни обеми 1 - 5 μl . Показано е снижение на абсолютната граница на откриване с един – два порядъка спрямо конвенционалното въвеждане. В [187] е предложена модификация на пулверизатора чрез вмъкване на по-тънка капиляра i.d. = 0.3 mm, което прави възможно импулсно ултра-микро дозиране с микроспринцовка до 0.1 μl . При обеми < 0.5 μl , обаче, съществена става грешката от засъхване по стените на капилярата. Подобно на **ETAAS**, тук е демонстрирано калибриране чрез вариране на обема при постоянна концентрация. Импулсно дозиране в **FAAS** е приложено и при системи с пряко потребление [177] (без пулверизационна камера). Обемната скорост в случая е в граници 5-30 $\mu\text{l min}^{-1}$ и се понижава консумацията на проба с порядъци. Постига се съществено повишение на ϵ_n , но стабилността на пламъка се влошава и нараства шума.

FAAS дискретното дозиране е успешно приложено за анализ на "проблемни" разтворители, гасящи пламъка Цалев и Петров [94] описват анализ на екстракти в хлороформ и тетрахлорметан. Авторите обръщат внимание на проблемите с компенсиране на неселективната абсорбция.

Интересна концепция е предложена в [186], където дозирането се извършва чрез свободно на капване. Пробният обем е равен на обема на откъснатата се капка и зависи от диаметъра на капилярата, от която се извършва на капването.

Общ недостатък на ръчните импулсни методи е неизбежният субективен фактор от оператора, който дори и с тренирана ръка, внася несигурност при дозиране [80]. Автоматизиране на импулсно микродозиране е постигнато чрез модифициране на дозатор за **ETAAS**, извършващ инжектиране в тефлонов конус, свързан към **FAAS**. Комбинация прилагат Berndt и съавтори в [80, 87], ползващи дозатори на Perkin-Elmer AS-1 и AS - 3; и [46, 95] с дозатори PSC 55 на **Varian**.

От описаните литературни източници и систематизацията, представена в таблица 2, може да се обобщят следните положителни страни и негативи на дискретното пробовъвеждане:

Предимства на дискретното пробовъвеждане

Малки пробни обеми - причисляват се методи с инжектиране обеми < 0.5 ml. При методите за разделяне и концентриране е възможно да се намали до минимум обема на приемната фаза, с което да се увеличи фактора на концентриране.

Намалява риска от запушване на пулверизатора и отлагания по горелката - това е особено валидно за проби с **HDS**.

Изгаряне на органични солвенти .

Разширяване на линейния динамичен диапазон на анализ При пробни обеми < 100 μ l, величината на сигнала е занижена спрямо **STST** сигнала. Това редуцира количеството на анализа в атомизатора и позволява изместване на работната област към по-високи концентрации.

Автоматизация на пробоподаването и увеличаване пропускливостта на анализа- това е много често изтъквано предимство, особено при големи партии проби където пропускателната способност на методите достига до 120-160 проби за час.

Недостатъци на дискретното пробовъвеждане:

Проблеми при коригиране на фонов сигнал - наличието на транзитна неселективна абсорбция може да е непреодолим проблем, най-вече при работа с тежки матрици.

Промяна на базовата линия - коректното определяне на аналитичния сигнал задължително изисква нулиране по празна проба. Понякога е нужно това да става преди всяка единична проба.

Смущения в пламъка - описани са процеси на промяна на скоростта на разпространение на пламъка, извисяване и/или уширяване, което води до понижаване на плътността на **САФ** .

Трудности при регистрирането и обработката на транзитни сигнали - бързо изменящите се във времето сигнали се нуждаят от апарати с бърз отклик. В противен случай има опасност от деформиране на сигналите.

Допълнителни проблеми със загуби или замърсяване – избягването на замърсяване при миниатюрни проби е трудно. Изпарението на разтворителя също може да причини систематична грешка. Съществува повишен риск от ефект на памет или пренос на анализ от една проба към друга.

Влошаване на възпроизводимостта и границите на откриване - отбелязано бе, че дискретното въвеждане и особено ръчното инжектиране, внасят допълнителна несигурност поради транзитната природа на импулсните сигнали.

1.2.2. Поточно-инжекционен анализ FIA

В литературата относно системи за дискретно пробовъвеждане в методите на атомната спектрометрия, с най-голям относителен дял са публикациите, касаещи поточно-инжекционния анализ. Последният ще разгледаме по-подробно, защото е успешно приложен при анализ на **HDS**.

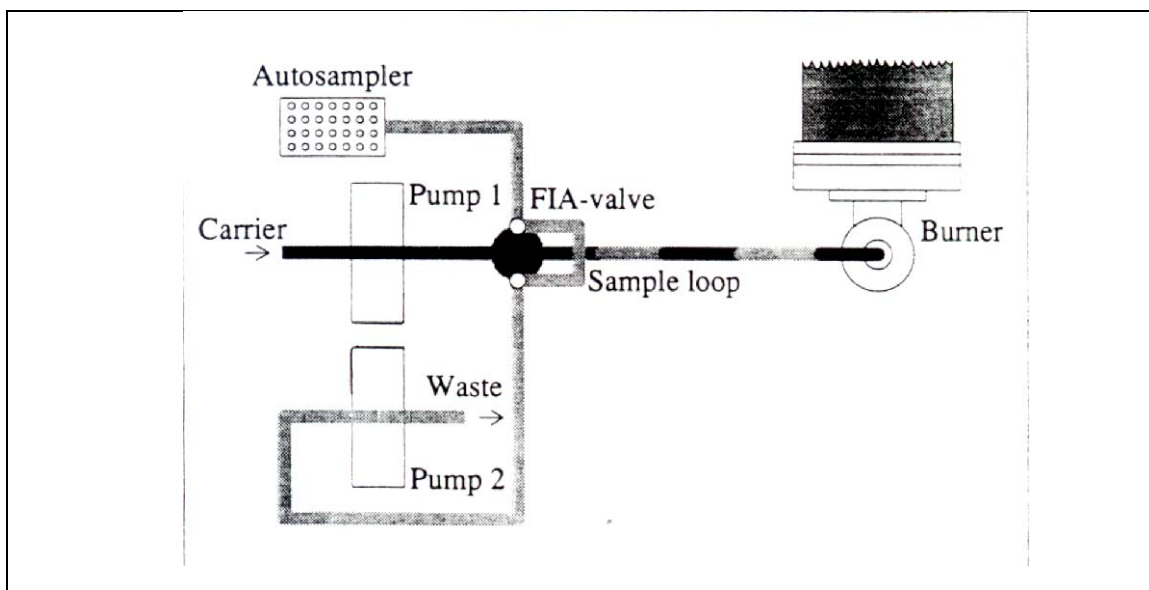
Началото на **FIA** идва в резултат на дълго търсене на по-добра по отношение на ефективност и автоматизация лабораторна техника за манипулации с течности. Първият етап е въвежданият от Skeggs през 1957 г. непрекъснат поточен анализ, при който вместо в отделни съдове манипулирането на пробата става в капилярни тръби. Подходът е наречен "AutoAnalyzer" (автоматичен анализатор) [178]. Важна особеност е измерването в равновесни условия, тъй като се използва въздушно сегментиран поток. Въздушни мехурчета се въвеждат в поточната капиляра с цел хомогенизиране на сместа, което става основна причина за залеза на тази техника. При **FIA** се променят две неща ❶ сегментираният поток става несегментиран и ❷ отпада принципа за равновесни условия и стационарен сигнал. Тази нова концепция се свързва главно с имената на Ruzicka и Hansen и разработката им в 1975 г. [202].

Поточно-инжекционната методика се дефинира като: *"информация, получена от концентрационния градиент, формиран от добре дефинирана зона от течност, диспергирана в непрекъснат несегментиран поток от носител"* [22]. Въпреки широката рамка на определението, голям брой числящи се към **FI** изпълнения, не отговарят на тази дефиниция. Самото понятие "добре дефинирана зона" е доста разтегливо, а понякога не е изпълнено. Исторически **FIA** се определя като пробовъвеждане без допускане на въздух в системата, но и тази отлика по-късно еволюира. Обща черта на **FI** методите е, че процесите в дозиращата и сигналите в детекторната система непрекъснато се променят във времето - резултатните сигнали са транзитни. Fang [178] сочи две трайни **FIA** специфики: ❶ *строго повторимо, контролируемо по време манипулиране на зоните на пробата и реагента или носител;* и ❷ *качествено оценяване на аналитичната концентрация при неравновесни термодинамични условия.* Промяната на концентрацията с времето, Ruzicka и Hansen наричат **F-крива** [203].

Първите работи, използващи комбинацията поточно-инжекционно дозиране и пламъкова атомно-абсорбционна спектрометрия, се появяват през 1979 г. [90, 91] (таблица1). Засилен интерес към изучаване и прилагане на комбинирания метод започва след 1985 г., когато е отбелязан бум в публикациите по темата [122]. Методът става популярен и у нас [5, 56, 204, 205]. Tyson прави множество обзори върху синергетичната комбинация **FI-AAS** [106, 115, 128]. Впечатляващ е обзорът на Fang [168] с 615 източника, в направления: разделяне и концентриране - 54%; индиректни анализи - 10%; автоматизация - 8%; калибриране - 7%; On-line обработка - 7%; анализ на формите - 6%.

Класическа схема на **FI** въвеждане е представена на Фиг. 3, и се състои от съдове и капилари за проба и носител, многоканален вентил с инжекционни капилярни примки, помпа (най-често перисталтична), с която се управлява скоростта на носещия поток и пробната инжекция в него.

Фигура 3. Схема на традиционна FI система за въвеждане в пламъков атомизатор [37]



Характерните за FI транзитни сигнали са резултат от динамичното изменение на W_{tot} в атомизатора и променящия се с времето масов баланс на анализа. Предлагани са различни математически модели за теоретично описание на сигнала (респонс), генериран при аналитични системи с дискретно въвеждане, в зависимост от количеството анализ: *идеално смесен единичен резервоар* (perfectly mixed single-tank model); *паралелен резервоар* (parallel-tank); *функция на времето разпределение* (age distribution function) [206]. Bezur [113] прилага комбиниран модел за количествено описание на транзитни сигнали от импулсно въвеждане и FI-FAAS. Разглежда се влиянието върху профила на транзитния сигнал на параметрите: обем на пробата; поточна скорост; ефективност на пулверизиране; времеконстанта на отчитане и геометрия на системата. Изведен е масовият баланс на пламъковия атомизатор, комбиниран с аксиално-дисперсионен модел за описание на транзитни сигнали.

За да се оценят характеристиките на въвеждащите системи във FAAS, е необходимо да се изясни техния принос върху инструменталния респонс. *Коефициентът на дисперсия, D_t* , изразява промяната на концентрацията във всеки момент на транзитния пик. Той е безразмерна величина, изразена с отношението:

$$D_t = \frac{C_0}{C_t} \quad \text{уравн. (13) ,}$$

където: C_0 е концентрация на анализа в инжектираната проба, C_t е съответната концентрация в конкретния момент t , и заема стойности от $C_t = 0$ до $C_t = C_p$, където C_p е концентрацията на максимума на транзитния пик. Максимумът на транзитния пик кореспондира с минимална стойност на коефициента на дисперсия D_p , който се приема като точкова оценка на дисперсията D . Последната е често използвана характеристика на конкретната пробовъвеждаща система и зависи от следните фактори: инжекционен обем V_i ; скорост на потока Q_f ; отношението между поточните

скорости при смесващи се потоци; размерите и конфигурацията на компонентите на установката; вискозитета на флуидите; температурата и др. Най-общо - D намалява при намаляване на дължината и диаметъра на свързващите капилляри; намаляване обема на детекторната система; и понижен коефициент на молекулярна дифузия. Обратно - D нараства с понижение на инжекционния обем; разклоненост на капиллярите и повишаване на температурата.

Прието е класифициране на системите в три групи според величината на коефициента на дисперсия: ❶ системи с ограничена дисперсия $D < 2$; ❷ системи със средна дисперсия $10 > D > 2$ и ❸ системи с висока дисперсия при $D > 10$. Последните най-често се използват за разреждане; вторите обикновено са едно-канални системи, при които се търси ефикасно смесване с реагенти; докато първия тип са системи, целящи запазване на първоначалната концентрация на анализа. При FI, ако се инжектират относително големи обеми, D може да достига 1. В литературата това е често изследван феномен [206]. Най-малкият обем при който $D = 1$ се нарича “горна граница на обема” (UVL - upper volume limit) [178]. Макар че FAAS и ICP методите не са идеални детектори за FIA, пулверизаторите и пулверизационните камери нямат съществен принос върху дисперсията. При FAAS, обикновено UVL е от 0.8 до 1.5 ml.

Някои автори [207] отчитат загубата на чувствителност при FI чрез количествен параметър β_m , представящ отношението на чувствителностите (m) при FI и CN в проценти:

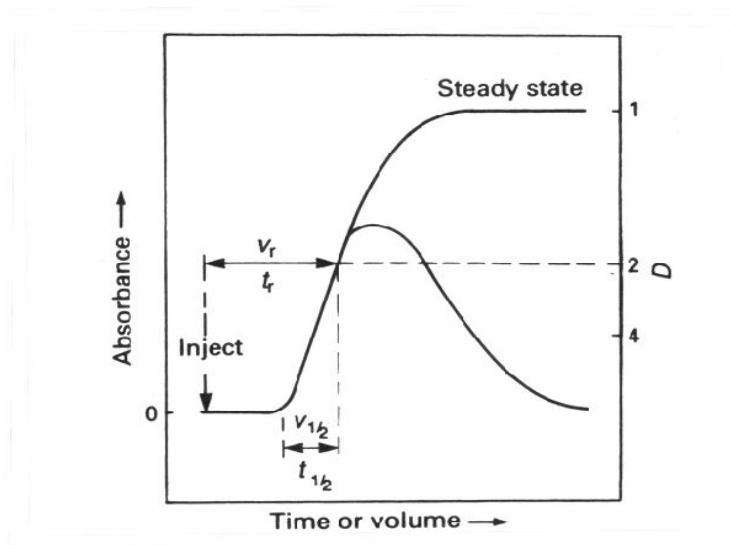
$$\beta_m = \frac{m_{FI}}{m_{STST}} \cdot 100 \quad \text{уравн. 14}$$

Коефициентът на дисперсия D и β_m параметърът не дават информация в чист вид за аксиалната дисперсия, зависеща от свойствата на пробния сегмент и характеристиките на пробовъвеждащата система. Ruzicka и Hansen [203] предлагат допълнителна оценка на системата за пробовъвеждане, чрез така наречения **дисперсионен фактор** $\beta_{1/2}$. Той също е безразмерна величина и се дефинира като отношение между две отсечки, получени от проекциите на функцията на транзиентния сигнал върху оста X от Фиг. 4 (където X е време t или обем v), отчетени по следния начин: числител – отсечката от появата на градиент на сигнала до стойност съответстваща на 50 % от STST и знаменател - отсечката от самото начало на инжекцията до точката, съответстваща на 50 % от STST:

$$\beta_{1/2} = \frac{t_{1/2}}{t_r} \quad \text{или} \quad \beta_{1/2} = \frac{v_{1/2}}{v_r} \quad \text{уравн. 15}$$

Дисперсионният фактор оценява степента на аксиална дисперсия като резултат от времето за предвижване или обема, през който пробата пътува до детектора. Той е проява на конкретната установка за пробовъвеждане. Високи стойности на $\beta_{1/2}$ са цел за системи, чиито задачи изискват разреждане на пробата. Обратно, за установки, при които разреждането е нежелано (дори при удължен транспортен път), ефективни конструкции са тези с нисък дисперсионен фактор.

Фигура 4. Методика за изчисляване на полу-обемите (half steady-state volume) $v_{1/2}$ и полу-времената (half steady-state time) $t_{1/2}$ при поточно инжекционни сигнални профили [133].



При **FAAS** анализ рядко се използват химични превръщания в хода на пробовъвеждане и затова пробите се подават през възможно къси свързващи капилляри, позволяващи минимум дисперсия. При такива условия **абсолютната аксиална дисперсия**, оценена чрез $t_{1/2}$ и $v_{1/2}$ [133], се оказва предпочитан параметър за сравнение на **FI** установките. Концентрационното разпределение в резултат на дисперсията формира пик, доближаващ Гаусова камбана. Полуширината на всеки подобен сигнал е приблизително 2.354σ , а основата на пика - приблизително 4σ , където σ се оценява чрез стандартно отклонение на разпределението. От тука може да се изведат връзките:

$$t_{1/2} \text{ или } v_{1/2} \approx \frac{(4 - 2.354)}{2} \sigma \approx 0.823 \sigma \quad \text{уравн. (16)}$$

Тоталното разширение от размиването на транзиентния сигнал при **FI**, оценено чрез квадрата на величината σ и е сума от приноса на отделните компоненти на системата: *дозиращо устройство*; *транспорт*; *детектор*, изразено като :

$$\sigma_{1/2}^2 (\text{total}) = \sigma_{1/2}^2 (\text{injection}) + \sigma_{1/2}^2 (\text{transport}) + \sigma_{1/2}^2 (\text{detector}) \quad \text{уравн. 17}$$

За разлика от някои лесно комбиниращи се с инжектиране в поток инструменти, при тези с пулверизатор възниква проблем за съвместяване на поточната скорост - Q_I , с аспириращата скорост на пулверизатора V_a . Поредица статии дискутират оптимизирането на **FAAS** експерименталните условия за **FI** (таблици 1 и 2) . Направените заключения са твърде противоречиви. Една група автори сочат като предимство, използването на по-високи Q_I от установената аспирираща скорост V_a на пулверизатора. Zagatto и съавтори [91] доказват, че грешките на определянето нарастват поради засмукването на въздух през пулверизатора в случай на много ниска Q_I . Brown и Ruzicka [208] показват, че за умерени скорости V_a $3\text{-}3.4 \text{ ml min}^{-1}$, приложението на по-високи Q_I увеличава абсорбционните сигнали при **FI**. Това обаче, както се отбелязва, е вследствие на нарастване на

обемното количество проба достигнала до пулверизатора, а не поради подобрената пулверизационна ефективност. Подобен е извода в [138], където авторите компенсират понижената чувствителност при **FI-FAAS** спрямо **CN**, посредством увеличаване на Q_f . Същевременно друга група изследователи защитават точно противоположни твърдения. Wolf и Stewart [90] докладват, че при намаляване на Q_f от 4.5 до 1 ml min⁻¹, при запазени стойности на останалите инструментални параметри, се наблюдава понижение на височината на транзиентния пик, но се отчита двойно увеличение на пулверизационната ефективност и съответно два пъти по-голяма площ на пика. Често **FI-FAAS** установките включват прийоми за компенсиране и демпфериране на разликите между двете обемни скорости: V_a и Q_f , като за целта се монтира трипътник, свързващ системата с компенсаторен разтвор или въздух. Повишена ефективност на пулверизиране е докладвана в [103], където изключително ниската скорост на потока Q_f от 0.4 ml min⁻¹ значително повишава ефективността на пулверизиране, но има много негативи - нарастване на шума, ефект на памет, бавно изнасяне на пробата, понижение на пропускливостта на анализа. Оптимизиране на преноса на проба при **FI-FAAS** се разглежда в [101, 115]. Изследвани са поточни скорости в широк диапазон със и без въздушна компенсация за сигналите за **Ca** и **Pb**. До голяма степен са потвърдени предишни заключения. При подаване на пробните разтвори към пулверизатора, с Q_f по-високи от V_a , се регистрират по-високи сигнали в сравнение с конвенционалните **FAAS** системи, но само в случаи без въздушна компенсация. Противоречие в литературата открихме и по отношение на изводите за ролята на перисталтичните помпи в **FI-FAAS** върху повторимостта на сигналите. Според едни автори, помпите увеличават шума поради пулсациите в пулверизатора [21, 209], според други влиянието им е незначително [164, 210].

Режим на дозиране чрез управляеми перисталтични помпи е предложен от Дечева и Хавезов [182, 183] за **FI** пробовъвеждане с контролирана дисперсия (**CDFS**). Конструирани са две установки (**CDFS I** - с една и **CDFS II** - с две помпи), базирани на идеята на Riley и сътрудници [105]. Инжекционният обем се определя от времето за засмукване, задавано чрез компютърно управление на помпите. Премахват се вентилите и бримките от **FI** установките, а инжекционните обеми лесно се варират. Постигната е трикратна икономия на проба, поради елиминиране на промивните количества. Разработките са представени в [165] и приложени в дисертационния труд [205] за микродозирание при анализ на 4 % калциев флуорид.

Предимство на **FI** е възможността за работа със смесени потоци - "merging streams". Подходът се използва за on-line въвеждане на реагенти. Първи пример за това е [91] където пробата се смесва с разтвор на LaNO_3 , с цел редукция на матрични пречения. Контролираното смесване позволява разреждане на пробата при необходимост, а също и приложение на нови техники за калибриране (таблици 1 и 2). Перспективни са разработки с разклонени **FI** установки ползващи концентрационния градиент [108]. Особено подходящо е задното низходящо крило на пика. Изследвани са вариантите на **MOSA**- стандартна добавка или добавка от пробата към стандартни разтвори. Версия на метода на стандартната добавка чрез **FI** дозиране в пламък "zone penetration method" е предложена от Fang и съавтори в [104]. По-късно подходът е приложен и в **ICP-OES** [127].

Алтернативно направление в развитието на **FIA** е включването на въздух в системата. Замяна на течния носещ поток с въздух при **FI – FAAS** е предложена от Attiyat, и Christian в [100]. Реализирано е дискретно пробовъвеждане на микролитрови обеми в носещ въздушен поток. Установено е 1.8 пъти повишение на чувствителността за сигнали на Zn спрямо получените при **FI** с носещ поток вода. Компактните сигнали позволяват производителност 600 измервания за час. Системата обаче е непригодна за анализ на **HDS**.

Достойнствата на комбинацията **FI-FAAS** могат да се обобщят както следва: Висока прецизност на дозираните обеми – повтораемост в рамките на 1-2 % RSD; намалена консумация на проба с 1-2 порядъка в сравнение с конвенционалните методи; контрол и дозиране на химични реагенти, процедури на разреждане, концентриране или разделяне; висока ефективност на обогатяване и преконцентриране, типичен фактор 5-50 пъти по-висок от този на партидните методи; намален риск от внасяне на замърсявания поради затворената и инертна работна система; лесна автоматизация на операциите, позволяваща включването към системи за непрекъснат мониторинг и контрол на процеси; висока честота на пробните реализации (1-2 порядъка по-висока производителност и рентабилност); миниатюризация на установките и икономия на лабораторно пространство; възможности за работа с тежки матрици и нестандартни проби; построяване на калибрации, корекции на пречения, обратен контрол.

Недостатъци на системата са: дисперсията на пробата в носещия поток; бързи транзиентни сигнали; консумация на допълнителни количества проба при зареждане на капилярните примки, необходимостта от помпи и съгласуване на поточната скорост с аспириращата.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ:

- ✓ *С доказано значение в развитието на микро анализа са техники за импулсно дозиране и инжектиране в поток.*
- ✓ *Поточно-инжекционните системи са най-често прилаган подход за дискретно пробовъвеждане в пламъковия атомно-абсорбционен анализ.*
- ✓ *Наблюдаваните негативи на **FI** системите оставят място и за други алтернативни решения.*

II. Ц Е Л И З А Д А Ч И

Основната цел на дисертационния труд беше разширяване възможностите на пламъковата атомно-абсорбционна спектрометрия, посредством подход за анализ на пробни разтвори с матрично съдържание, надвишаващо многократно конвенционалните практики. Търсен бе модел на дискретно пробовъвеждане, с оглед постигане на оптимални метрологични характеристики и поносимост към пулверизиране на разтвори с високо солево съдържание във **FAAS**.

Набелязани бяха следните изследователски задачи :

- (1) Да се оцени влиянието на разтвори с нарастващо матрично съдържание върху процесите на генериране и транспорт на аерозол при **FAAS**.
- (2) Да се подбере режим на въвеждане в пламъков атомизатор, позволяващ работата с високо солеви разтвори, чрез редукция на кумулативните ефекти. Да се конструира надеждна дозираща система за анализ на “тежки матрици” и осигури автоматизация на пробовъвеждането и измерванията с **FAAS**.
- (3) Да се приложат подходящи инструменти за компютърна обработка на аналитични сигнали и подобрят метрологичните характеристики на анализа.
- (4) Да се съпостави поведението на пробни разтвори от различен тип вещества и да се предложи обобщен критерий за определяне на оптимален фактор на разреждане за конкретни обекти.
- (5) Да се проучи влиянието на загряването на разтворите върху ефективността на **FAAS** анализа на проби с високо солево съдържание.
- (6) Да се създадат и приложат методики за **FAAS** анализ на проби с високо солево съдържание на чисти вещества, технологични продукти и растителни обекти в изпълнение на конкретни аналитични задачи.

III. АПАРАТУРА И РЕАКТИВИ

III.1. АПАРАТУРА

Основната експериментална работа бе извършена с помощта на *Атомно-абсорбционен спектрометър модел AAS 4000 (Perkin-Elmer, Bodenseewerk, Germany)*, снабден с: кухокатодни и безелектродни лампи за определяните елементи; деутериев коректор на неселективната абсорбция; корозионно устойчив настройващ се пулверизатор; ударен аерозолен разпрашител и витлов спойлер. Използван е стандартен въздух/ацетилен пламък, като стехиометрията на горивните потоци е оптимизирана за всяко конкретно FAAS определяне. Първоначално абсорбционните сигнали бяха прехвърляни към миникомпютър *Data Station 3600 Perkin-Elmer* с изход към матричен принтер *PR-100*. Аналогови сигнали са регистрирани с помощта на х-у рекордер *Hitachi-561*. След разработването на *ASDI-FAAS*, тя е използвана като интегрирана система за контрол, регистрация и обработка на абсорбционните сигнали (раздел IV.2.)

Използвани са и следните инструменти и апаратура:

Атомно-абсорбционен спектрометър Perkin-Elmer модел 373 - пламъков атомизатор

Атомно-абсорбционен спектрометър AA Perkin-Elmer модел 5100 Zeeman (Norwalk, CT, USA) с графитна пещ *HGA-600* и *Зееманов коректор* на неселективната абсорбция, снабден с кухокатодни и безелектродни лампи за определяните елементи, автоматично устройство за внасяне на пробите AS-60 и принтер.

Емисионен ICP спектрометър SPECTROFLAME (Spectro Analytical Instruments, Germany) – 27.12 MHz плазма, симултанно-секвенциален, снабден с 6 елементен вакуум полихроматор; 12 елементен въздушен полихроматор и монохроматор с обхват 200-480 nm

Емисионен ICP спектрометър на фирмата BAIRD 2070 27.12 MHz плазма, секвенциален - монохроматор с обхват 180-600 nm

Мас-спектрометър Perkrn Elmer SCIEX ELAN 500 ICP-MS (Thornhill, Ontario, Canada) – с ново компютърно управление и софтуер на *ELAN 5000*, 27.12 MHz плазма, масов обхват 6-250 amu.

Система за наблюдения на аерозолни параметри модел 2600c Malvern (Instruments Ltd., Worcestershire, UK). Изчисленията са извършени със специализиран софтуер (версия M5.4) и използване на моделно независим алгоритъм.

Микровълнова система CEM (MDS-81D, CEM Corporation, Indian Trail, NC, USA) max. енергия ~ 600 W, с тефлонови съдове за разлагане под налягане (*max 180 psi*), Ултразвукова вана *KARY*, *Електронни везни OHAUS'* с точност до 0.1 mg, *Терморегулируема водна баня*, Система за пречистване на реактиви *Subboiling-BERHOFT*, Микролитрови пипети *Eppendorf* и *BRAND*, *Лабораторни съдове* от борсиликатно стъкло, полипропилен и тефлон. *Епруветки* с конично дъно и запушалка с обем 12 и 50 ml. Бидестилатор *Fi-stream (FISONS Scientific Equipment, UK)*

III.2. РЕАКТИВИ И НАЧИН НА РАБОТА

За изследванията бяха използвани реактиви с клас чистота "p.a." и "suprapur". Използвана бе двойно дестилирана вода (**BDW**), от кварцов би-дестилатор **Fistreem**. Ако специално не е посочено, разтворите са водни.

Работните стандартни разтвори, бяха приготвени чрез разреждане на търговски фиксанти с концентрация 1000 mg l^{-1} в 1% v/v HNO_3 или в разтвори на матрица съгласно описанията. Използвани бяха едноелементни стандартни разтвори: Fe - *BDH Chemicals Ltd. Poole England*; Sr, Ca, Fe - *Fluka*; Ca, Cu, Rh, Ge *E. Merck Darmshat Germany*. Използвани са и мултиелементни стандартни разтвори: № 11355 *ICP-Multi VI – 23* елемента и № 10580 *ICP-Multi IV 30* елемента на *E. Merck (Darmshat Germany)*; Multi-element calibration standard *Romautoplast France Spectracer analytical division*), Стара Загора - 28 елемента.

Други реактиви :

Азотна киселина - k. HNO_3 suprapur (*E. Merck*) $d = 1.4 \text{ g cm}^3$ и p.a. (*E. Merck*) $d = 1.4 \text{ g cm}^3$

Солна киселина k. HCl suprapur (*E. Merck*) $d = 1.19 \text{ g cm}^3$ и p.a. (*E. Merck*) $d = 1.19 \text{ g cm}^3$

Етилов алкохол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (99%) p.a (*E. Merck*)

Водороден пероксид H_2O_2 (30%) – p.a. (*E. Merck*)

Натриев хлорид NaCl p.a. и suprapur (*E. Merck*) , и готварска сол от търговската мрежа

Борна киселина H_3BO_3 p.a (*Fluca*) и suprapur (*E. Merck*)

Лимонена киселина $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$ p.a.*Fluca* (CITRIC ACID)

Амониев цитрат $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONH}_4)_3$ (NH_4CIT)

Алуминиева стипца $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Al.Stip.)

Калиев йодид KI p.a (*E. Merck*)

Калиева основа KOH p.a (*Валерус*)

Калиев борат K_3BO_3 p.a (*Валерус*)

Амониев нитрат NH_4NO_3 p.a (*E. Merck*)

Амониев флуорид NH_4F p.a (*E. Merck*)

Амониев хлорид NH_4Cl p.a. (*E. Merck*)

Лантанов оксид La_2O_3 p.a. (*Riedel-de Haen*)

Triton X-100 (*Aldrich*)

Забележка : В дисертацията са изследвани разтвори с високо съдържание на матрица, приготвени след разтваряне на съответното количество сухо твърдо вещество. Ще използваме обединяващите названия: "соли", "солеви разтвори" и **HDS** за пробните разтвори, въпреки че към тях са включени и киселините - лимонена и борна.

IV. РЕЗУЛТАТИ и ОБСЪЖДАНЕ

IV.1. ИЗСЛЕДВАНИЯ ВЪРХУ ПРОЦЕСА НА ПУЛВЕРИЗИРАНЕ НА РАЗТВОРИ С ВИСОКО СОЛЕВО СЪДЪРЖАНИЕ

Оптималният фактор на разреждане DF се определя с оглед на това, концентрацията на анализа да попадне в рамките на работния динамичен диапазон на спектрометричния метод, а също и да се осигури приемливо за апаратурата съдържание на матрица в разтвора за анализ. В настоящото изследване са представени наблюдения при FAAS анализ на разтвори с относително ниски фактори на разреждане, съответно високо съдържание на матрица.

IV.1.1. Поносимост на FAAS към работа с високо солеви разтвори

Проведохме изследвания върху аналитична процедура за FAAS определяне на Cu в разтвор на NaCl, тъй като той е широко използвана матрица за изпитания при "тежки" условия. Солта е лесно разтворима и позволява приготвяне на разтвори с високи концентрации, трудно термично дисоциира и има силна собствена емисия в пламъка - т.е. предлага проблемни за FAAS условия [37, 211].

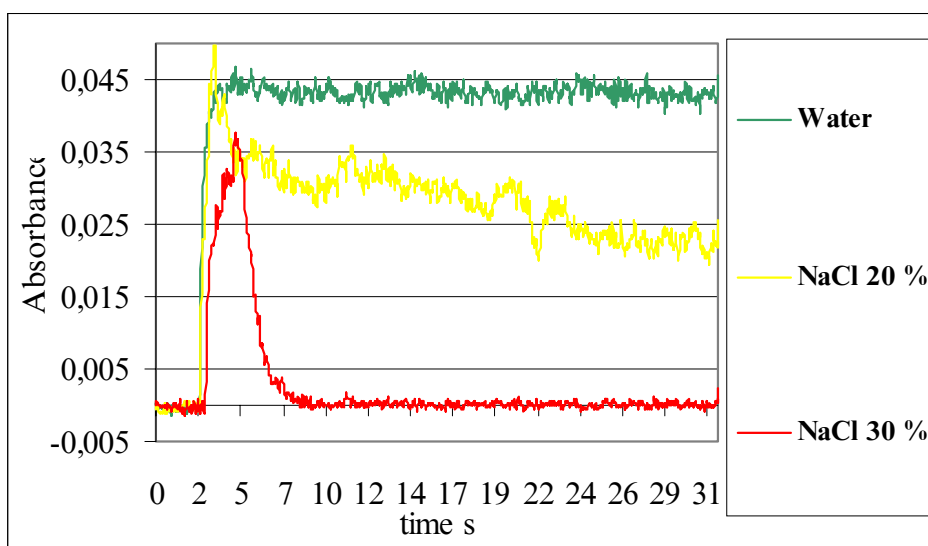
Където бе възможно, се придържахме към препоръчаните от фирмата апаратурни параметри [30]. Работено бе със стандартен платино-родиев пулверизатор (Universal GemTip Assembly Complete* PE N0370394). Тествани бяха режими с монтиран в смесителна камера аерозолен ударен разпрашител - стъклено топче (Impact Bead PE Part No. 00572615) и витлов поточен спойлер (Flow Spoiler Part No. 00572561). Първият режим показва по-ниска поносимост към работа с HDS и затова следващите експерименти бяха проведени без ударен разпрашител. Сходни заключения са коментирани в [212]. Следвахме указанията на Knowles [38] относно юстиране на пневматичния пулверизатор за работа с HDS. Търсена бе позиция, при която засмукващата Pt-Ir сонда се поставя възможно близо до края на вентури пулверизационната тръба. Постига се двоен ефект: i) намалява се хидродинамичната тапа от изтичащия разтвор, съхранявайки смукателната ефективност и ii) скъсява се престоя на първичния аерозол във вентури тръбата, с което значително се понижава склонността към блокиране на пулверизатора. Фиксирането на пулверизатора бе оптимизирано с оглед постигане на максимален абсорбиционен сигнал за Cu в 10% NaCl. Скоростта на аспириране бе отчитана по разхода на дестилирана вода при стайна температура. Оптималните граници на V_a са между 6 и 9 ml min⁻¹. Търсена бе възможно по-голяма височина на наблюдение в пламъка, където се очаква отслабване на потенциалните химични и физични пречения, при удължен пробег в горещата зона.

Изпитана бе трипроцепна горелка (Three-Slot Burner Head air-acetylene flames PE Part No. 00400289). Съгласно данните от производителя, се очакваше по-висока стабилност на пламъка и толерантност към тежки матрици в сравнение със стандартната. Наблюденията върху разтвори с нарастваща концентрация NaCl, показаха по-голяма склонност към солево отлагане върху трипроцепната горелка и дори запушване. Този факт, както и много по-голямата опасност от "пропадане" на пламъка в

камера с последващ взрив, ни принуди да се върнем към стандартна едно-процесна горелка. Известно е, че в присъствие на макро-компонент - сол или нелетлива киселина, капките на аерозола са кинетично по-инертни и напречната им дифузия в пламъка намалява. Увеличава се концентрацията на САФ в тясната централна зона над оста на горелката, налагащо прецизно юстиране на зоната на фотометриране. Подобни концентрационни полета са изследвани от Брицке в [35].

Наблюденията при FAAS измерване на HDS разтвори показаха очакваните и описани в първа глава ефекти: (i) значимо понижение на абсорбционните сигнали в резултат на матричното присъствие; (ii) системно отклонение на сигнала с течение на времето (дрейф), поради кумулативния тип пречене от матрица и (iii) нарастване на шума - влошена повтораемост. Опитите за конвенционално пулверизиране на разтвори с $> 5\%$ солево съдържание в атомизатора на пламъков атомно-абсорбционен спектрометър (*AAS 4000 Perkin-Elmer*) показаха сериозни трудности. Фиг. 5 представя записи на абсорбционни сигнали за $1\ \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu ($\lambda = 324,8\ \text{nm}$) при непрекъснато CN аспириране на: воден стандарт; 20 % и 30 % NaCl.

Фигура 5. Абсорбционни сигнали за $1\ \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu при непрекъснато пулверизиране



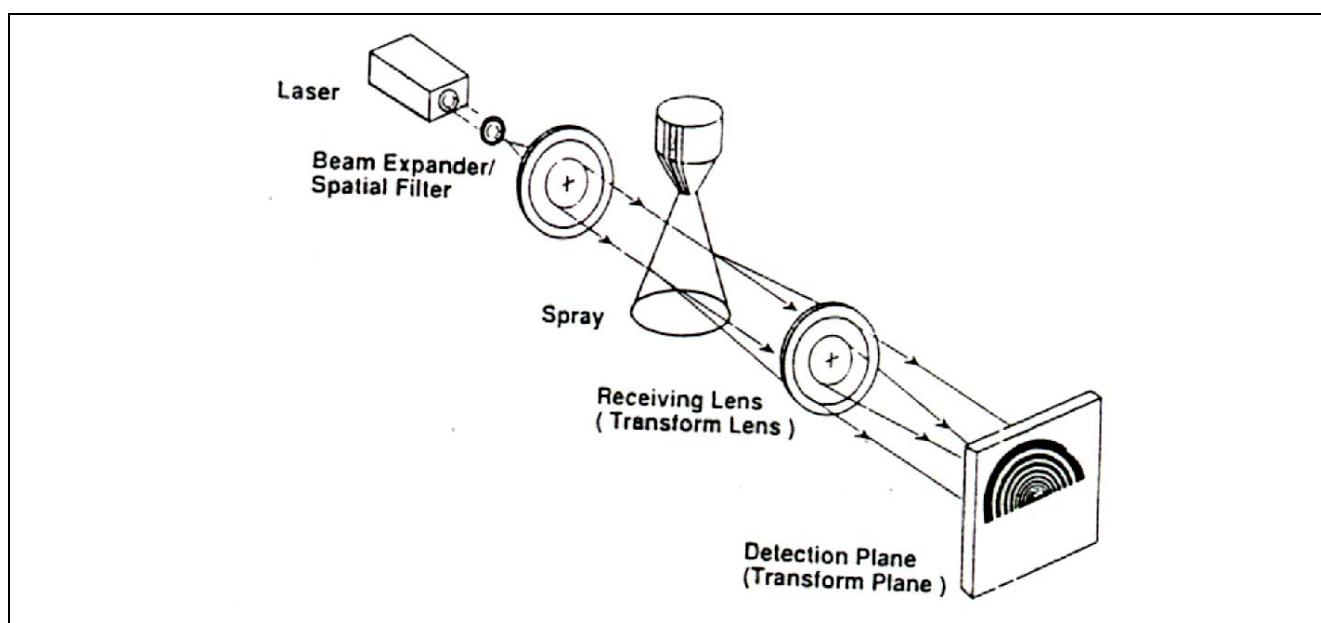
Конвенционалното въвеждане на воден стандартен разтвор дава STST сигнал, запазващ стабилността си във времето, докато при двата солеви разтвора записите са далеч от STST. При 20% сол се наблюдава бърз дрейф на сигнала надолу. Прилагайки критерият BT (I.1.2) се вижда, че 75 % от началната стойност се достига за по-малко от 10 s. Още по-драматични са резултатите при 30 % сол, където пулверизаторът се запущва след по-малко от 8 s времетраене на аспирация на пробата. Подобни наблюдения бяха извършени и с други HDS разтвори. При разтвори с $DF < 10$ се наблюдава ясно отклонение на сигналите от традиционния STST формат. Степента на отклонение зависи от типа матрица.

IV.1.2. Характеристики на аерозола при работа с високо солеви разтвори.

Изследвахме процеса на аерозолна генерация и пренос при пулверизиране на разтвори с 5-10 пъти по-високо от традиционното за **FAAS** матрично съдържание. Изследванията са проведени съвместно с групата на Prof. Antonio Canals в катедрата по Аналитична химия на Университета в Аликанте. Наблюдавахме и процеса пулверизация в плазмените методи с **ICP**, защото както отбелязахме, съществуват принципни сходства, позволяващи да се изведат общо валидни тенденции.

Използвахме система за наблюдение на аерозолни параметри **Malvern** (III.1 и Фиг. 6), отчитаща статистическото разпределение на аерозолните капчици по диаметри, на принципа на Фраунхоферова дифракция.

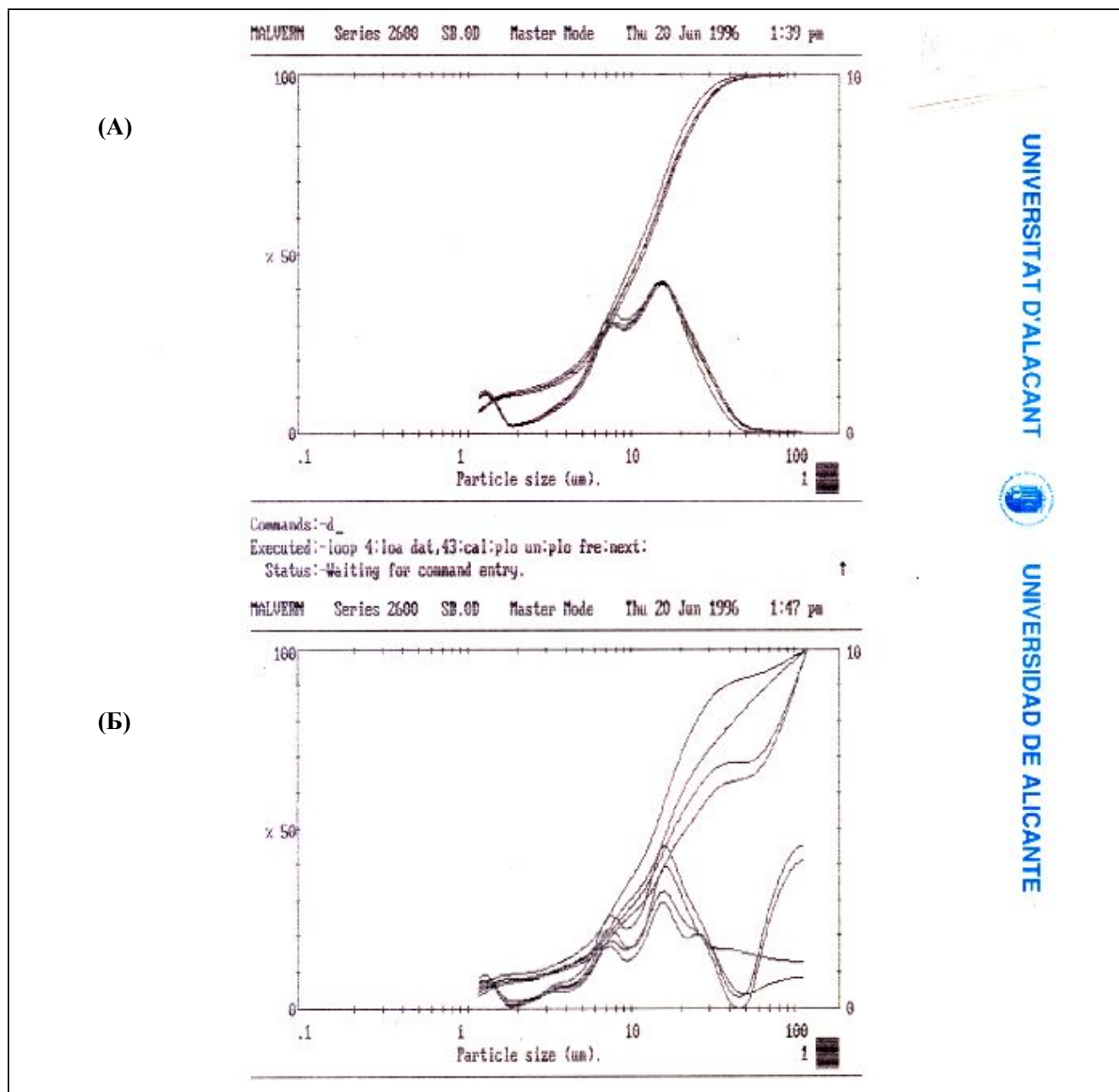
Фигура 6. Система за наблюдения на аерозолна дисперсност **Malvern** [33]



Лазерен лъч, преминаващ през аерозолната мъгла, търпи разсейване в зависимост от размера на срещаните капчици. Дифракционната картина се отчита от концентрични фото-детектори. Подбрана бе леща, позволяваща отчитане на аерозолни диаметри в интервала 1,2 – 118 μm [213].

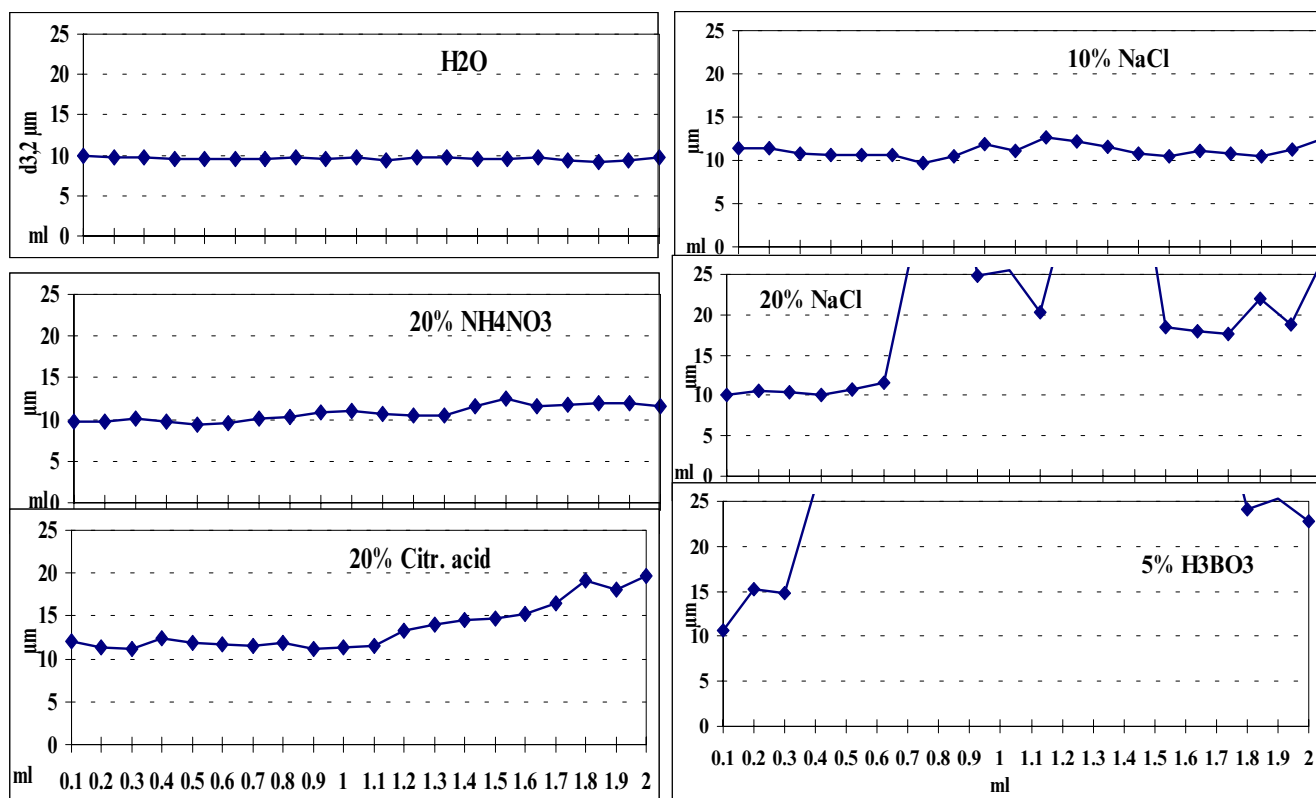
На Фиг. 7 са представени плътности и функции на аерозолни разпределения заснети с **Malvern**. Фиг.7А представя данни от аерозол, получен при пулверизиране на чиста вода, а Фиг.7 (Б) от 20% NaCl. И в двата случая експерименталните условия са еднакви, като са направени по 4 последователни записа всеки с времетраене 2 s. Лазерният лъч бе юстиран на разстояние 3 cm от челото на пулверизатора.

Фигура 7. Плътност и функция на разпределение на капчиците по размери на първичен аерозол при пулверизиране на вода (А) и (Б) 20% NaCl (4 последователни записа).



За получения от вода аерозол практически не се наблюдават капчици с размери над 40 μm . Видно е много добро съвпадение на 4-те записа, свидетелстващо за стабилност на пулверизацията. Карината е доста по-различна при въвеждане на соления разтвор (Фиг.7 Б). Макар, че аерозолът не е драстично изместен към по-големи капки, вижда се част от по-грубо дисперсна фракция, и което е по-важно, разпределенията са силно разходими. Това е свидетелство за кумулативно влошаване на пулверизационните характеристики. Динамиката на затормозяване на пулверизатора се вижда и от Фиг. 8.

Фигура 8. Влияние на HDS върху устойчивостта на характеристиките на първичния аерозол ($d_{3,2}$) при пулверизиране на: вода, 10% NaCl, 20% NaCl, 20% NH_4NO_3 , 20% Citric.acid и 5% H_3BO_3 .



На фигурата са представени отчетените за всяка една секунда оценки $d_{3,2}$ на аерозоли при CN въвеждане на пробни разтвори от различни матрици. При скорост на потока 6 ml min^{-1} , са събрани по 20 точки (2 ml проба). Графиките за вода показват константно $d_{3,2}$, т.е. стабилност на работата на пулверизатора, докато при останалите разтвори с времето се наблюдава нестабилност изразена в промяна на $d_{3,2}$. Най-слабо деградира пулверизацията при 20% NH_4NO_3 . По-силно при 20% Citric. Acid.. При 20% NaCl стабилността на пулверизатора се губи още при аспириране на 0.6 ml от пробния разтвор, което кореспондира с резултатите на Фиг. 7. Най-критично се оказва аспирирането на H_3BO_3 , където първичният аерозол влошава характеристиките си още при аспирирани обеми под 0.3 ml.

Резултатите потвърждават непригодността на CN за въвеждане на високо солеви разтвори. Краткотрайната стабилност на пулверизатора при HDS обосновава използването на техники за микродозиране. Проведохме експерименти чрез поточно-инжекционна система при инжектиране на 200 μl пробни обеми във воден и въздушно сегментиран поток. Последният бе контролиран от перисталтична помпа (двуканална, 12 ролкова; част на *ICP BAIRD 2070*). Пробните разтвори бяха тествани при еднакви инструментални условия с фиксирани Q_l , Q_g и V_a .

Увеличеното матрично съдържание естествено води до промяна на аерозолната полидисперсност. Наблюдавани бяха първичните, и третични аерозоли, съответно лазерният лъч, фокусиран непосредствено до пулверизатора и на изхода на пулверизационната камера. Аерозолите от разнотипни матрици бяха съпоставени по параметрите $d_{3,2}$ и d_{50} . Стойностите им за всяка изследвана матрица бяха нормирани спрямо тези при чиста вода. Получени са оценъчни фактори $R_{3,2}$ и R_{50} ,

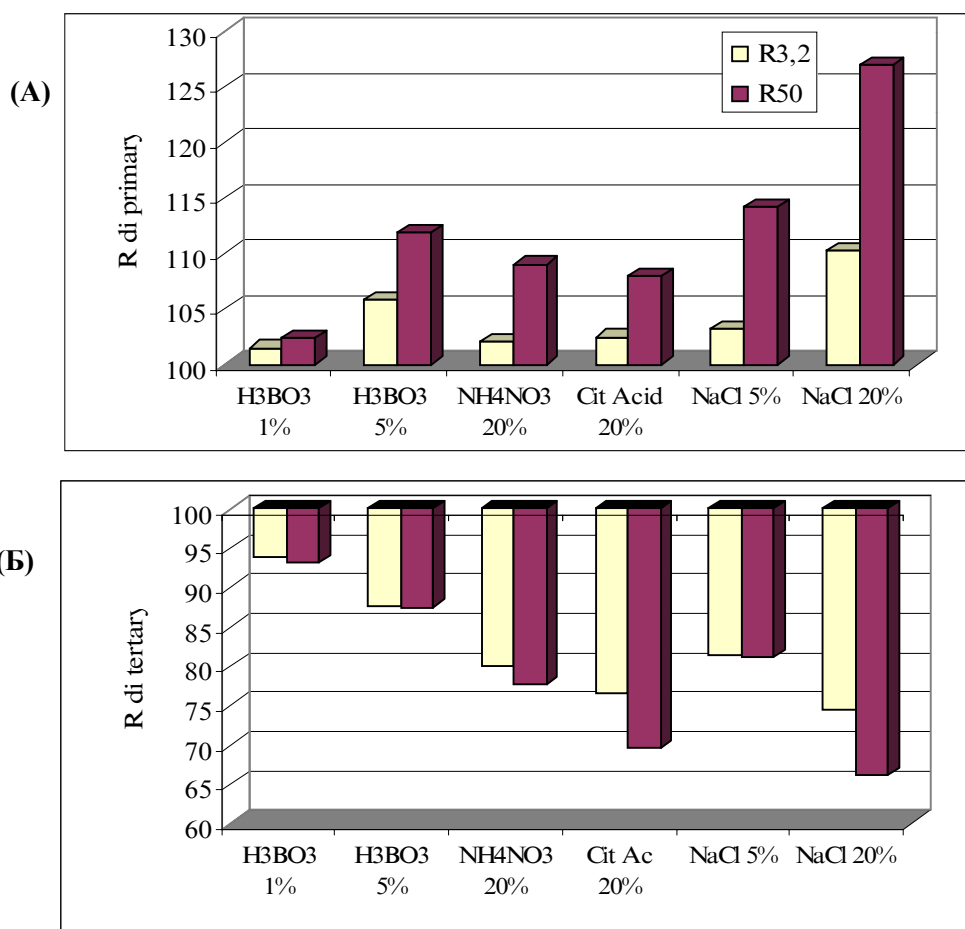
изчислени в проценти по общата формула :

$$R_i = \frac{d_i \text{ matrix}}{d_i \text{ BDW}} \cdot 100 \quad \text{уравн. (18),}$$

където: d_i - са средни стойности от 3 измервания на отчетените параметри – $d_{3,2}$ и d_{50} . Изчислените фактори са представени като стълбове на Фиг. 9 както следва: (А) – за първичен аерозол и (Б) - за третичен аерозол. Най-отчетливи са ефектите при H_3BO_3 и NaCl . За първичния аерозол факторите са по-големи от 100%, и нарастват с увеличаване на матрицата. Присъствието на **HDS** затормозява ефективността на раздробяване на разтвора, и пулверизаторът продуцира по-грубо дисперсен първичен аерозол. По-чувствителна е промяната на параметъра d_{50} , съответно R_{50} .

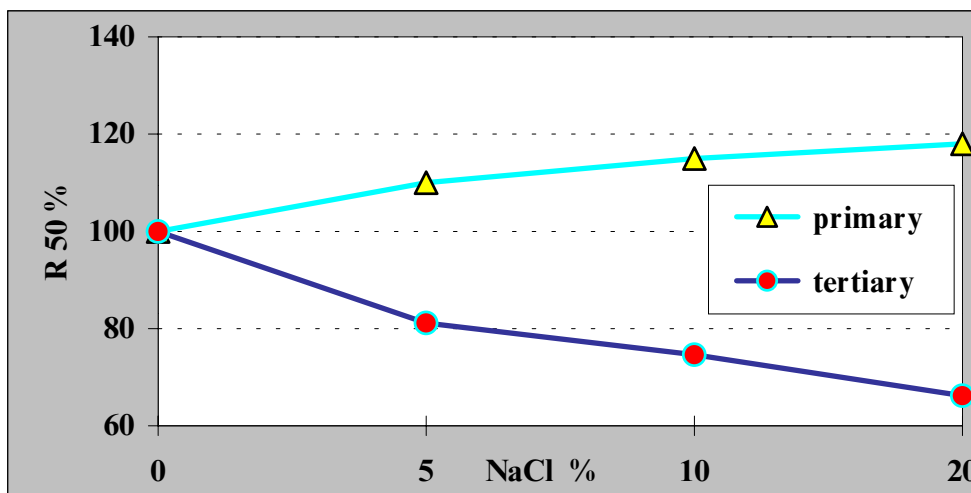
Особено интересни се оказаха резултатите за третичния аерозол, където получихме факторит по-малки от 100% - Фиг.10.(Б). Противно на очакванията, тук тенденцията е обратна - наличието на **HDS** води до получаване на по-фин третичен аерозол от този при чиста вода. Феноменът бе наблюдаван при всички изследвани матрици и засяга и двата отчетени параметъра $d_{3,2}$ и d_{50} . Аналогични бяха данните от изследване на процедурата на пулверизиране в **ICP** с различни пулверизатори и пулверизационни камери.

Фигура 9. Фактори на изменение $R_{3,2}$ и R_{50} в проценти (спрямо вода), на аерозолните характеристики $d_{3,2}$ и d_{50} : А - първичен, Б – третичен аерозол



Противоположното влияние на солевата матрица върху първичния и третичен аерозол се илюстрира добре от Фиг.10, представяща графиките на изменение на R_{50} в зависимост от концентрацията на NaCl в пулверизираните разтвори. Ясно се очертават двете противоположни тенденции: с нарастване на солевото натоварване диаметърът на капчиците първичен аерозол расте, докато диаметърът на тези напускащи пулверизационната камера намалява (дори по-силно).

Фигура 10. Фактор на изменение R_{50} в проценти (спрямо вода) на аерозолната характеристика d_{50} за първичен и третичен аерозол, в зависимост от съдържанието NaCl в пулверизираните разтвори.



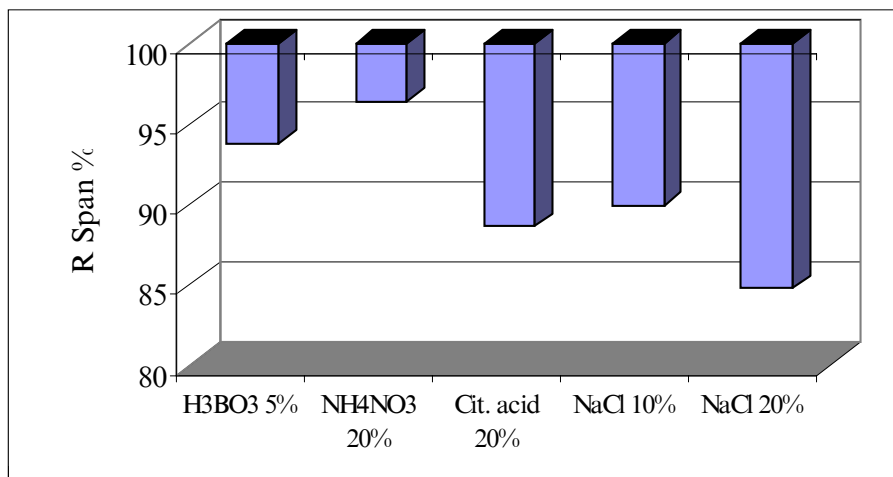
Не сме срещали в литературата подобни изследвания върху третичния аерозол при работа с **HDS** разтвори. Някои автори [62] предполагат (без доказателства), че една от причините за подтискане на сигналите при **HDS** е грубо дисперсия аерозол, постъпващ в пламъка. Хипотезата, че наличието на соли в първичния аерозол, ще има за резултат по-грубо дисперсен третичен, се оказва грешна. Валидността на обратната хипотеза (доказана от Фиг. 9 и Фиг. 10) вероятно се дължи на факта, че грубо дисперсият първичен аерозол е по-податлив на гравитационна и инерционна сепарация в камера. Паралелно с това, забавеното изпарение на разтворител в присъствие на **HDS** допълнително способства за увеличаване дяла на задържаните капки. Затова голяма част от едро-дисперсията фракция на първичния и вторичен аерозол не преминава в третичен аерозол. Налага се изводът, че при въвеждане на **HDS** разтвори, пропорционално с матричното натоварване се понижава праговият диаметър d_c на камерата. Тук вероятно доминираща е ролята на мас-натоварването с матрица, тъй като при 5% H_3BO_3 R факторите на третичния аерозол са най-слабо занижени, поради силно деградирания първичен аерозол и по-малкото масово натоварване спрямо 20%-те разтвори.

Наличието на обратно пропорционална зависимост **HDS** - d_c , се потвърждава и от изчислените резултати за размаха (**Span**) на третичния аерозол (уравн. 7). Високата ефективност на “задържане” в камера повишава хомогенността на третичния аерозол. Стълбовете на фиг 11 показват факторите на изменение на **Span**, изчислени от наблюденията върху **HDS** пробни разтвори спрямо **BDW**.

Може да обобщим, че при пулверизиране на **HDS** разтвори в атомизатора постъпва по-фин и по-хомогенен аерозол в сравнение с този при разредени разтвори. От една страна това благоприятства

анализа, защото в пламъка навлизат капчици с $d < d_{max}$. Крайният аналитичен ефект обаче остава негативен, защото солевото съдържание и повишената степен на задържане намаляват транспортната ефективност ϵ_n и масовия пренос на аналит W (уравн. 3).

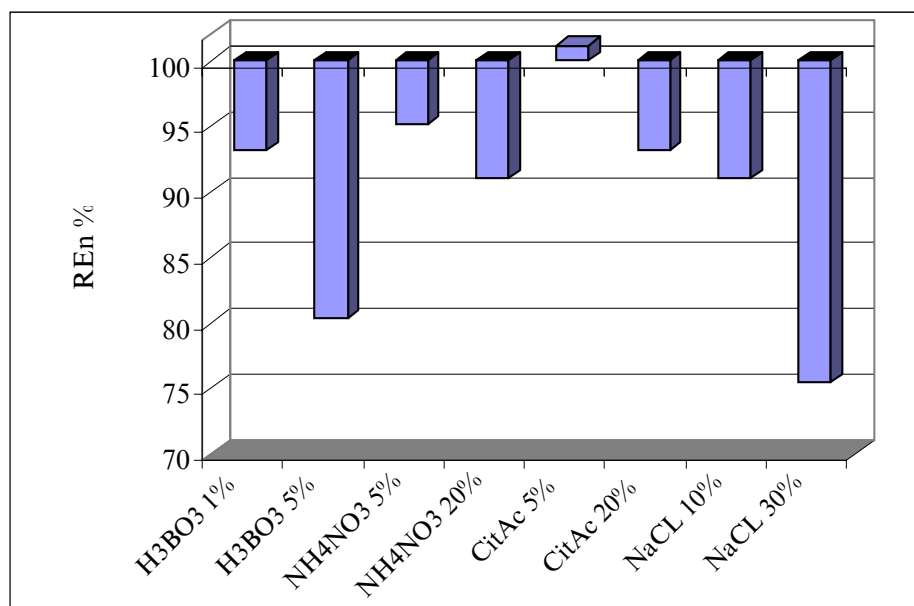
Фигура 11. Фактор на изменение $R_{Span}\%$ (спрямо вода) на размаха на третичния аерозол при различни матрици.



При експериментите с **FI** бяха направени опити за изследване на транспортната ефективност при различни матрици. Оценката на ϵ_n извеждахме косвено, след пулверизиране на дози от изследваните матрици (150 μ l) на дотирани с 1000 μ g ml⁻¹ Mn. Третичният аерозол бе изпомпван от ротационна вакуум помпа и улавян върху целулозен филтър, разположен на изхода на пулверизационната камера. След депозиране на аерозола от 10 инжекции филтърът бе пренасян в бехерова чаша и депонираният Mn разтварян в 2 % v/v азотна к-на до обем 50 ml. В получените разтвори бе определено съдържанието на Mn чрез **ICP-OES**. Транспортната ефективност бе изчислена от отношението на уловено количество Mn към внесеното от инжекциите. Поради високия фактор на разреждане, влиянието на матрицата върху крайните сигнали на Mn, може да се пренебрегне. Методът не претендира за прецизност особено що се касае за наблюдение на **FAAS** системи, където високите поточни скорости, затрудняват възпроизводимото улавяне на третичния аерозол върху филтъра. Затова не се ангажираме с оценки на абсолютните стойности на ϵ_n . Използвахме като индикация за влиянието на различните матрици върху ефективността на пренос фактора на промяна на ϵ_n нормиран спрямо вода при едни и същи условия на експеримента - $R\epsilon_n$ в %.

Фиг. 12 представя изчислените фактори на промяна $R\epsilon_n$ в % при въвеждане на разнотипни **HDS** р-ри отново спрямо водни инжекции. Отчетлива е загубата на транспортна ефективност в присъствие на **HDS**. Степента на понижение следва тенденциите, коментирани за аерозолните характеристики. Най-затруднен е преносът за близките до насищане разтвори: 5% H₃BO₃ и 30% NaCl.

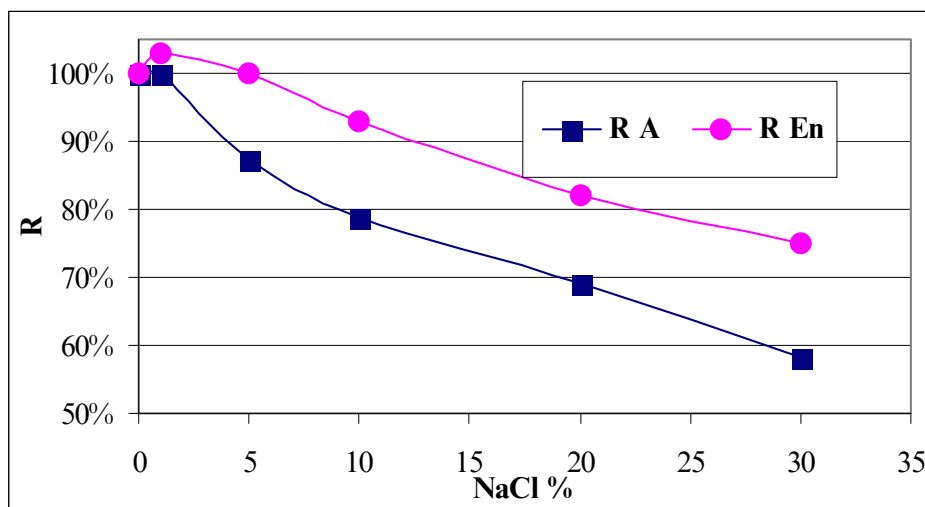
Фигура 12. Фактор на промяна RE_n в % (спрямо вода) на параметъра транспортна ефективност ϵ_n при различни матрици.



Наблюденията с улавяне на третичен аерозол, оценяват влиянието на матричните разтвори върху генерацията и транспорта на пробния аерозол до момента на навлизането му в пламъка (вж. Фиг. 1). Направените оценки на ϵ_n , би следвало да са валидни и за мас-преноса W , съгласно урав. 3. За аналитичния сигнал обаче, е от значение полезната мас-транспортна част W_u (уравн. 8), а тя също ще се влияе от вида на количеството на **HDS** в разтворите. За съжаление, наблюдение върху локалните коефициенти - β_s , β_v , β_a (Фиг. 1), от които зависи W_u , е трудно реализуемо. Отчитайки, че връзката W_u - **САФ** е относително постоянна за фиксирани инструментални условия, то изменението на сигнала може да се приеме като оценка за промяната на полезната част на мас-преноса.

Опитахме се да изясним, дали **HDS** преченията (касаещи изследваните матрици) са доминиращи по отношение на затруднен пренос до атомизатора, или по-сериозни са преченията в пламък. Ето защо направихме съпоставка на промяната на ϵ_n и промяната на абсорбционния сигнал в зависимост от съдържанието на **HDS** в пулверизираните разтвори. За целта изследваните матрични разтвори бяха дотирани с $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu и бяха измерени абсорбционните сигнали с *Perkin-Elmer 373* пламъков спектрометър при резонансната линия за Cu (324.8 nm) в режим на **FI** въвеждане. Абсорбционните сигнали при нарастващо съдържание на матрица бяха интегрирани за време 10 s и нормирани към сигнала за воден стандарт. При този подход на оценка на инструменталния респонс, не се отчита динамиката на масов-пренос и транзиентност на **FI** сигналите, а се оценява общото влияние на **HDS** върху **FAAS** измерванията. Сравнение на промяната за транспортна ефективност и абсорбционен сигнал при нарастващо съдържание на NaCl е показано на Фиг. 13.

Фигура 13. Фактори на промяна на транспортна ефективност R_{En} и на абсорбционния сигнал R_A , отчетени за $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu в разтвори с нарастващо съдържание на NaCl (спрямо вода).



Коефициентът на корелация между величините R_{En} и R_A от Фиг. 13 е $R_{corel} = 0.95997$. Това е друго потвърждение на връзката $\epsilon_n \rightarrow W_u \rightarrow \text{САФ} \rightarrow \text{А}$ сигнал. По-силно изразеното понижение на R_A кривата с нарастване на матрицата свидетелства за наслагване на пречене в кондензирана и газова фаза в пламковия атоизатор към това на аерозолен пренос. Условно се приема, че при HDS се достига насищане на матричните ефекти в пламък, и доминира транспортното пречене. Подобни зависимости получихме при измервания с *AAS 4000 Perkin-Elmer* спектрометър и за други изследвани матрици (коментирани в IV.3.3.).

Има литературни данни, показващи че при инжектиране на микробеми в суха камера се регистрират "хипер-сигнали" - по-високи от тези при STST. Това е описано като "overshoot" [22]. В подобни случаи β_m надхвърля 100 % (уравн. 14). Пулверизацията в суха камера и горещ (не натоварен с разтворител) пламък, повишава ефективността на пренос и редуцира някои пречения [29, 186]. В [100] регистрират "overshoot" сигнали при микро-инжектиране във въздушен носещ поток.

Тествахме параметри на аерозолна генерация и пренос при инжектиране във въздушен поток. Използвахме режим, при който микролитров обем V_i от FI капилярна бримка бе инжектиран във въздушен носител (air discrete introduction ADI). За съжаление, изследванията с ADI се оказаха не достатъчно надеждни за оценка на хипер ефекти. Причините са: (i) при $V_i < 150 \mu\text{l}$, аерозолната генерация е прекалено кратка за коректна регистрация с *Malvern*, изискваща минимум 2 s за единично отчитане и (ii) коментираната по-горе неопределеност на ϵ_n (оценявана чрез улавяне върху филтър на третичен аерозол) не позволява открояването на малки разлики, характерни за хипер ефектите. По-отчетливи "хипер сигнали" наблюдавахме при системата ASDI-ICP-MS - $\beta_{ASDI-ICP-MS} \sim 115 \%$.

IV.2. ДОЗИРАЩА СИСТЕМА ЗА ДИСКРЕТНО ПУЛВЕРИЗИРАНЕ НА РАЗТВОРИ С ВИСОКО МАТРИЧНО СЪДЪРЖАНИЕ В ПЛАМЪКОВ АТОМИЗАТОР

По-високата толерантност на пламъковия атолизатор към въвеждане на разтвори с високо съдържание на матрица бе постигната чрез модел на импулсно микродозирание. Конструирахме и подложихме на изпитание системи за дискретно пробовъвеждане с оглед постигане на надеждност и стабилност при дълговременно натоварване.

При импулсно аспириране и микролитрови пробни инжекции V_i в интервала 100-500 μl , максимумите на абсорбционните сигнали достигат тези от конвенционалното аспириране CN. По този начин беше намален е с повече от порядък изразходвания пробен обем в сравнение с CN, без това да понижава чувствителността. Както бе посочено, импулсното микродозирание е предпочитано при работа с тежки матрици, но липсата на ефективно миене провокира силен дрейф и ефект на памет. Последните се преодоляват при поточно-инжекционния анализ, но поради дисперсията на пробния сегмент в носещия поток, резултатният W_{tot} е променлива величина, водеща до загуба на чувствителност (в някои случаи над порядък). Добра алтернатива, ограничаваща дисперсията, е инжектирането в сегментиран с въздух носещ поток ASF (*Air segmented flow*). Данните от литературния преглед сочат, че хаотичното и непрекъснато въвеждане на въздушни или други газови мехурчета в потока влошава повторемостта. Същевременно видимо се влошават и промивните качества на носителя. Крачка към по-добра надеждност и възпроизводимост е контролираното въвеждане на сепариращ въздух в линията на носещия поток. За първи път “моно-сегментен подход” е предложен в атомно-емисионния спектрален анализ през 1985 г. [214], като пробата е въведена между два въздушни мехура. Наблюдавана е много добре дефинирана и възпроизводима пробна зона с рязко намалена дисперсия по време на транспорт към спектрометъра. В процедурата, газовите мехурчета са премахнати от мембрана разположена непосредствено преди пламъковия атолизатор. Подобно изпълнение при FAAS, целящо намаление на дисперсията в носещия поток, развиват Reis и съавтори [114]. Те имплантират едно или две мехурчета въздух преди и след пробния сегмент. Моно-сегментацията се оказва благоприятна за целите на спектрометричното измерване без да причинява смущения на пламъковия атолизатор. Аналогична идея за дискретно инжектиране бе развита в нашата работа. Насочихме се към разработването на система за микродозирание в среда на миещ поток с контролирано въздушно сегментиране “сандвич тип” която нарекохме ASDI (*Air Sandwich Discrete Introduction*).

IV.2.1. Система за дозирание с въздушно сегментиране ASDI.

За осъществяване на модела микро-дозирание с въздушна сепарация и промиване с разтворител бе необходимо да се конструира техническо съоръжение, гарантиращо времево детерминиран, повторем и съгласуван процес на подаване на течни и въздушни порции към пламъковия атолизатор. Отправна точка за създаването на подобна техника бе описаната в [10] система MS1 за микродозирание и режим на пробовъвеждане съгласно, патент на Футеков, Бежаров и Паричкова [215]. Установката за

дозирание на течни проби е предназначена за измервателни системи, при които засмукването на течния поток се извършва от пулверизатор. Системата съдържа панел, на който са монтирани свързващи капилари, вентили и манипулатори, чието механично задвижване се управлява от времеви контролери [179]. Последните дирижират потоците към пулверизатора и възпроизвеждат нужните режими на пробоподаване.

Създадохме обновена конструкция на база автоматичен пробоподавач *AS-50 Perkin-Elmer*, който любезно ни беше предоставен от фирмата производител, заедно с необходимата техническа информация. Това устройство бе променяно и оптимизирано многократно, като през последните две години създадохме интегрирана дозираща система и специализиран софтуер, позволяващи автоматизирано въвеждане в **FAAS**. Прототип на системата бе успешно приложен и за дискретно пробовъвеждане и при **ICP-MS** анализ.

За изградения **ASDI** модел създадохме изцяло ново електронно управление. Организацията и съгласуването на режимите на системата бяха поверени на външен персонален компютър (**PC**). Снимка на системата за прободозирание при пламъков атомно-абсорбционен анализ - **ASDI-FAAS** е представена на Фиг.14 :

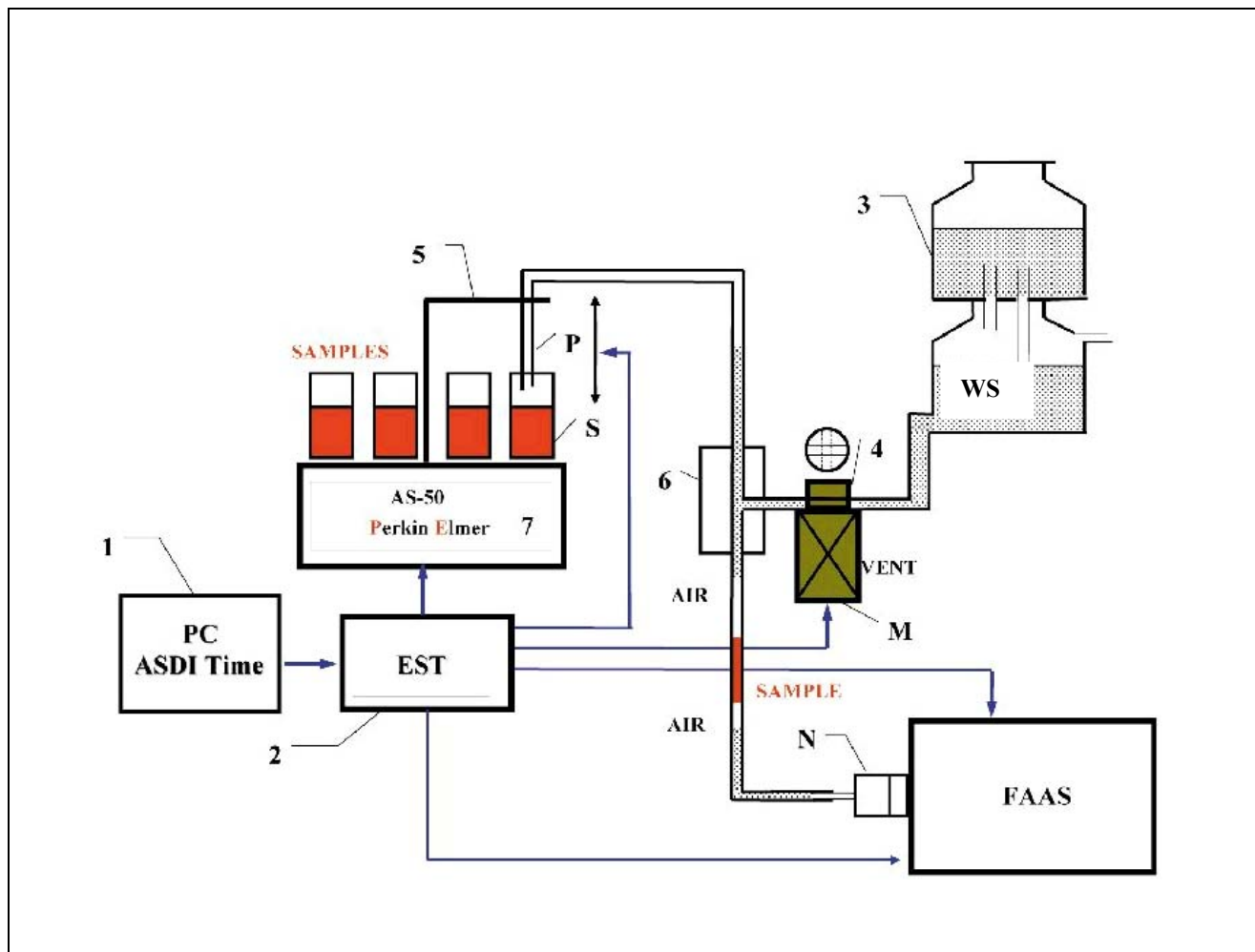
Фигура 14. Снимка на системата **ASDI – FAAS** в режим на работа.



IV.2.1.1. Описание на Устройство за дозиране ASDI-FAAS (актуална модификация).

Схема на компонентите на системата ASDI-FAAS е представена на Фиг. 15, като същите са номерирани и описани под фигурата.

Фигура 15. Схема на интегрираната система ASDI-FAAS.



❶ персонален компютър стандартна работна станция *PC Pentium* поддържащ - *MS Windows 98* и работещ в негова среда софтуерен пакет *ASDIPack*

❷ електронен синхронизиращ преобразовател **EST** (конструиран от инж. физик Стоян Тенев)

❸ допълнителен съд за разтворител с постоянно ниво (шише на Мариот)

❹ кранче, задвижвано от двупосочен електромотор (заимствано от хроматографска система)

❺ механично рамо за позициониране на сондата : "горе" - "долу" (на схемата в позиция "горе")

❻ Т-образен трипътник *MicroTee* и капилярни конектори *Upchurch Scientific*

❼ модул на пробоподавач - *AS-50 Perkin-Elmer* включващ: карусел с 42 позиции за епруветки с вместимост 12 ml (конично дъно) и подвижно рамо за задвижване на сондата.

❸ атомно - абсорбционен спектрометър *Perkin-Elmer AAS* модел *4000* (устройството може да бъде свързано и към модели *Perkin-Elmer 5000* и *Zeeman/5100*).

Капилярата **C** от пулверизатора **N** е свързвана към сондата **P** на механичното рамо **5** на автоматичния пробоподавач **PE-AS-50** през трипътника **6**. Хоризонталната връзка на трипътника е прекъсната от кранче **4** и е свързана с резервоар **3** - пълен с миеш разтворител **WS**. Последният е от два съда свързани като шише на Мариот, поддържащо постоянно ниво на течността в долния съд. Положението на резервоара лесно се променя до желана височина с оглед фиксиране нивото на миешия разтворител. Кранчето **4** за **WS** потока бе заимствано от течен хроматограф, като положенията му: “отворено” – “затворено” се привеждат от двупосочен електродвигател **M** (при по-ранни версии електромагнитен вентил). Задължително условие при монтирането на системата е трипътникът да бъде по-ниско от съда с разтворител с цел образуване на скачени съдове в **3** и **C**. Необходимо е също капилярата на сондата да формира малка примка над нивото на разтворителя **WS**, както е показано на Фиг. 15. Нивото на съда **3** определя височината на течния **WS** хидравличен “затвор”, в капиляра **C**.

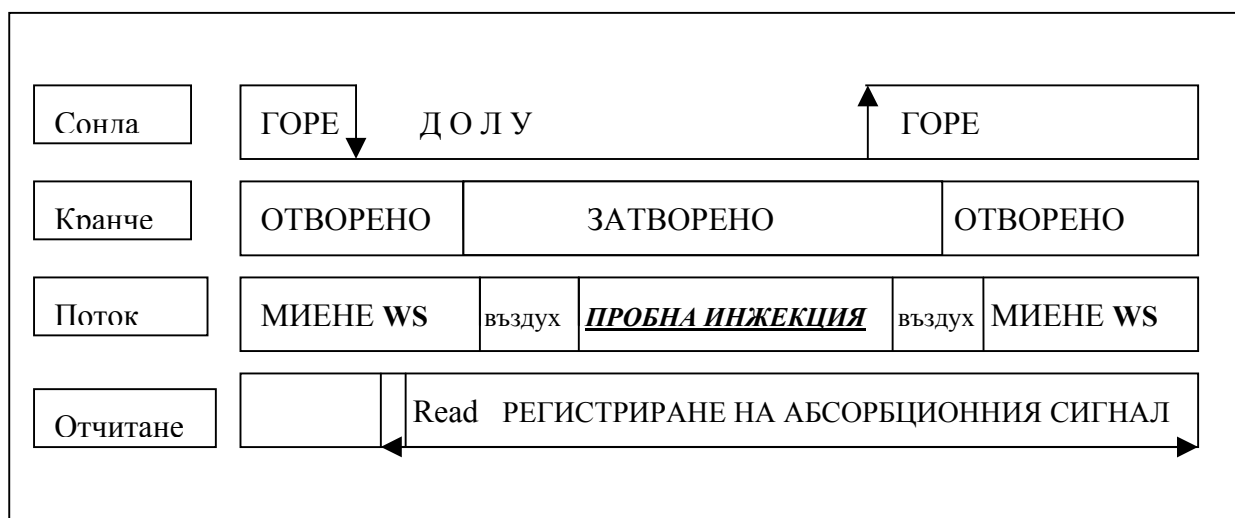
При **стартиране** на дозиращата програма сонда **P** е в горно положение, отворена към атмосферния въздух, достигащ до хидравличния затвор. Кранче **4** е отворено, при което **WS** протича през трипътника и се аспирира от пулверизатора с цел промиване и стабилизиране на системата. Вътрешният диаметър на тefлонови капиляри (**C** - 0,58 mm и **V** – 1 mm) бе подбран така, че да позволи достатъчен дебит на **WS** и формиране на хидравличен затвор, при което пулверизаторът не засмуква въздух. Реализира се **етап на промиване** (около 10 s), предхождащ инжектирането на пробата. По време на този етап каруселът **7** се завърта, докато под сонда **P** застане желаната епруветка с проба или стандарт за анализ **SA**. Следва потапяне на сондата в епруветката посредством задвижване на механичното рамо **5** до позиция "долу". През това време кранче **4** все още е отворено, т.е. продължава да тече разтворител през **C** (проба не се аспирира). В етапа на промиване се задава команда “**Read**” на спектрометъра, и отчитането на абсорбционния сигнал започва секунди преди началото на пробната инжекция.

Етап инжектиране – стартира от момента, в който двигателят затвори кранче **4** и прекъсне потока **WS**. Тогава сондата **P** аспирира пробен разтвор **SA**, който се изкачва по примката на капиляра **C**, предхождан от въздушен сегмент, останал в нея над хидравличния затвор. Инжекцията трае до момента на вдигане на механичното рамо в горно положение, с което сондата се извежда от епруветката с проба.

Краен етап – при изнасянето на **P** от пробния разтвор **SA** в капиляра **C** започва засмукване на атмосферен въздух. Когато въздушният поток премине трипътника **6** и се насочи към пулверизатора се отваря кранче **4**. С това започва отново пропускане на миеш разтворител **WS** и ново формиране на хидравличен затвор. Системата е готова за следваща реализация на поредната реплика от същата проба или преминаване към следваща проба.

Режимът на въвеждане е строго възпроизводим и се определя от времето съгласуване на положението на сондата и кранчето. Схематично операционната програма на дозиране е представена на Фиг. 16.

Фигура 16. Схема на съгласуваните времеви режими на работа на елементите на системата **ASDI** и резултантния модел на пробовъвеждане.



Управление на системата:

В началото управлението на системата бе възложено на външен таймер, който с електронна връзка синхронизира командния блок на пробоподавача и стартира отчитането на сигнала на спектрометъра. В последната модификация тази роля поверихме изцяло на външен персонален компютър **PC**. За целта бе създаден 32 bit приложен софтуерен пакет **ASDIPack** написан на **Borland Delphi 5 TM Enterprise Edition** (програмата бе написана от Димитър Христов). Софтуерът работи в среда **MS Windows 98**. Пълна инсталационна версия може да бъде копирана от Интернет на адрес :

http://kmetov.argon.acad.bg/asg_index.htm .

ASDIPack се състои от два модула: (i) **ASDITime** – софтуер за управление на дозиращата система и (ii) **ASDISpec** – софтуер за архивиране и обработка на аналитичните сигнали.

Чрез модула **ASDITime**, се създават и модифицират програмни режими за автоматизирано управление на системата за дозиране. Операторът въвежда времеви интервали в секунди на отделните операции на системата (стъпка на вариране 0,1 s). Режимите се съхраняват като файлове с разширение “*.ATP” за повторно изпълнение или редактиране. На Фиг. 17 е представена програма за автоматизирано въвеждане на пет серии по 10 инжекции (реплики) и една серия с 3 реплики, предложени за автоматизирано дозиране (разтвор 2 ppm Fe) при вариране на инжекционните времена за отделните серии от 0,5 до 10 s.

Фигура 17. Екранен панел на *ASDI Time*.

The screenshot shows the ASDI TIME software interface. At the top, there is a menu bar with 'Program', 'Instrument', 'Edit', 'Options', 'Test', and 'Help'. Below the menu is a toolbar with various icons for file operations and control. The main area contains a table with the following data:

ID	Title	Type	Replic	Washing	Injection	Read At	Replicate	Probe Fo	Valve Late	Total Time	Received	Gra
0	Fe 2ppm Va = 8.5 ml/min 0.5s	Sample	10	10.0	5	7.0	40.0	2.0	2.5	400.0	View rece	View
1	Fe 2ppm Va = 8.5 ml/min 1s	Sample	10	10.0	1.0	7.0	40.0	2.0	2.5	400.0	View rece	View
2	Fe 2ppm Va = 8.5 ml/min 1.5s	Sample	10	10.0	1.5	7.0	40.0	2.0	2.5	400.0	View rece	View
3	Fe 2ppm Va = 8.5 ml/min 2s	Sample	10	10.0	2.0	7.0	40.0	2.0	2.5	400.0	View rece	View
4	Fe 2ppm Va = 8.5 ml/min 3s	Sample	10	10.0	3.0	7.0	40.0	2.0	2.5	400.0	View rece	View
5	Fe 2ppm Va = 8.5 ml/min 5s	Sample	10	10.0	5.0	7.0	40.0	2.0	2.5	400.0	View rece	View
6	Fe 2ppm Va = 8.5 ml/min StState	Sample	3	10.0	10.0	7.0	40.0	2.0	2.5	120.0	View rece	View

Below the table is the 'Autosampler' control panel. It includes a 'Start from position' field set to 0, a 'Move by' field set to 1, and a 'step(s)' dropdown menu set to 'RIGHT'. The Windows taskbar at the bottom shows the Start button and various application icons, with the system clock displaying 15:39.

Описание на параметрите: ID - пореден номер ; Title- описание на пробата; Type - вид на пробата (blank, sample, standard); Replic - брой паралелни инжекции за проба; Washing - време за миене с разтворител преди инжекцията (s); Injection - време на инжекцията (T_i - s); Read At - време (s - след началото на цикъла) за включване на команда READ на AAS-4000; Replicate T - общо времетраене на цикъла (s); Probe Forward - време преди инжекцията, през което сондата е потопена в епруветката с проба; Valve Late - време за закъснение на отварянето на кранчето и пропускането на разтворител, позволяващо изнасянето на пробният сегмент от трипътника (s); Total Time - общо време за измерване на всички реплики от дадена проба (s); Received - указва момента на изчертаване на сигнала ; Graphics - указва режима на визуализация на сигнала (по време на измерването или след приключването му); Start from position - номер на позиция в карусела, от който започва измерването; Move by steps- преместване към следваща позиция в карусела (може и да прескача); step(s) - указва движение по карусела на ляво или на дясно. Signal record time - задава се като времеконстанта t на AAS-4000 и определя времетраенето на сигналният запис (s).

ASDI Time софтуерът генерира време детерминирани управляващи импулси с напрежение 0 или 5 V на пинове 2 до 9 на паралелния порт LPT на персоналния компютър. Схема на управляващите импулси е представена на таблица 3. Изходящите от LPT ниско-волтови напрежения се преобразуват от електронния синхронизиращ преобразовател **EST 2**. Последният генерира необходимите токови напрежения задвижващи механиката на пробовъвеждащата установка: въртенето на карусела на пробоподавача до желаната позиция; движението на сондата - нагоре и надолу; отварянето и затварянето на кранчето; старта на регистрацията на абсорбционния сигнал от спектрометъра.

Таблица 3. *ASDI*Time разпределение на функции на изходите на паралелния PC LPT порт

LPT пин №	Команда	Функция
2	Двигател сондата: H – потапяне; L - горно положение (default)	Управление на движението на сондата горе-долу
3	Двигател вентил - H – завъртане обратно; L - завъртане по часовниковата стрелка	Управление на вентила - отворено - затворено
4	H - 0.5 s Импулс към READ	Старт - сигнален запис
5	двигател карусел - H импулс - на ляво	Съседна проба - стъпка на дясно
6	двигател карусел H – импулс - на дясно	Съседна проба - стъпка на ляво
7	Двигател карусел H – импулс - изходна позиция	Индикация на BLANK
23	Свързване към маса	

L - ниско ниво напрежение 0 V; **H** - високо ниво напрежение 5 V

Софтуер за регистриране и обработка на сигналите - модул *ASDISpec*:

Динамичното развитие на компютърната техника в хардуерно и софтуерно направление е причина за диспропорция, касаеща много по-бързото морално остаряване на компютърната част от това на аналитичния, механичен и оптичен инструментариум. Затова в лабораториите има качественни **FAAS** спектрометри с отлични оптични характеристики, близки до най-новите търговски апарати, но с негодни по отношение на съвременните стандарти компютърни системи.

При първите изследвания използвахме оригинална *Perkin-Elmer* мини-компютърна станция за събиране на данни - *Data Station 3600*. В употреба бяха разработените от Бекаров и съавтори програмни пакети за регистриране и обработка на абсорбционни сигнали, представени в [112, 179]. В последствие създадохме софтуерния модул *ASDISpec*, ползващ персонален компютър и *Windows* среда. Той изцяло замести изживялата времето си компютърна станция и свързаните с нея програми.

Изградена бе комуникационна връзка (интерфейс) от **AAS** спектрометъра към порта COM:2 на външното PC с трансфер 9700 bps. За целта бе ползван изход от би-дирекционния порт RS-232C на интерфейсната платка на спектрометъра *AAS Perkin-Elmer 4000* описан в техническата документация на апарата [216]. След включване на режима “*print*” от бутона на лицевия панел на апарата се инициира прехвърляне на цифрови данни по интерфейса в еднопътен режим. Данните са колона от 5 цифрени числа, генерирани с честота 50 Hz и представляват измерените от спектрометъра “сурови” интензитети в псевдо-абсорбционни единици (absorbance *10000) без нулиране и изглаждане [216]. Всеки пакет съдържа числова колона с обем зависещ от зададеното тотално време за регистрация. Пакетът завършва с флаг за край (-1000), указващ на външното PC да преустанови записа на конкретната реализация и да се подготви за нова.

Модулът *ASDISpec* организира записването на данни (сурови сигнали) от серийния порт във файл последователно по реда на реализираните реплики. От тях се визуализира PC екрана бърза цветна графика сигнал/време, следваща хода на измерване (в реално време или след приключване на записа). Реализациите се натрупват една върху друга с различен цвят. Масивите се архивират в

текстови файлове с име, избрано от оператора (до 32 символа) с разширение *.AST. Файловете могат да се копират, да се прехвърлят през комуникационни мрежи и да се обработват с външни програми (MS EXCEL) или от инструментите на модула *ASDISpec*. Моделът на подчиненост на записаната информация е представен на Фиг. 18 и включва следните три нива на информационна субординация:

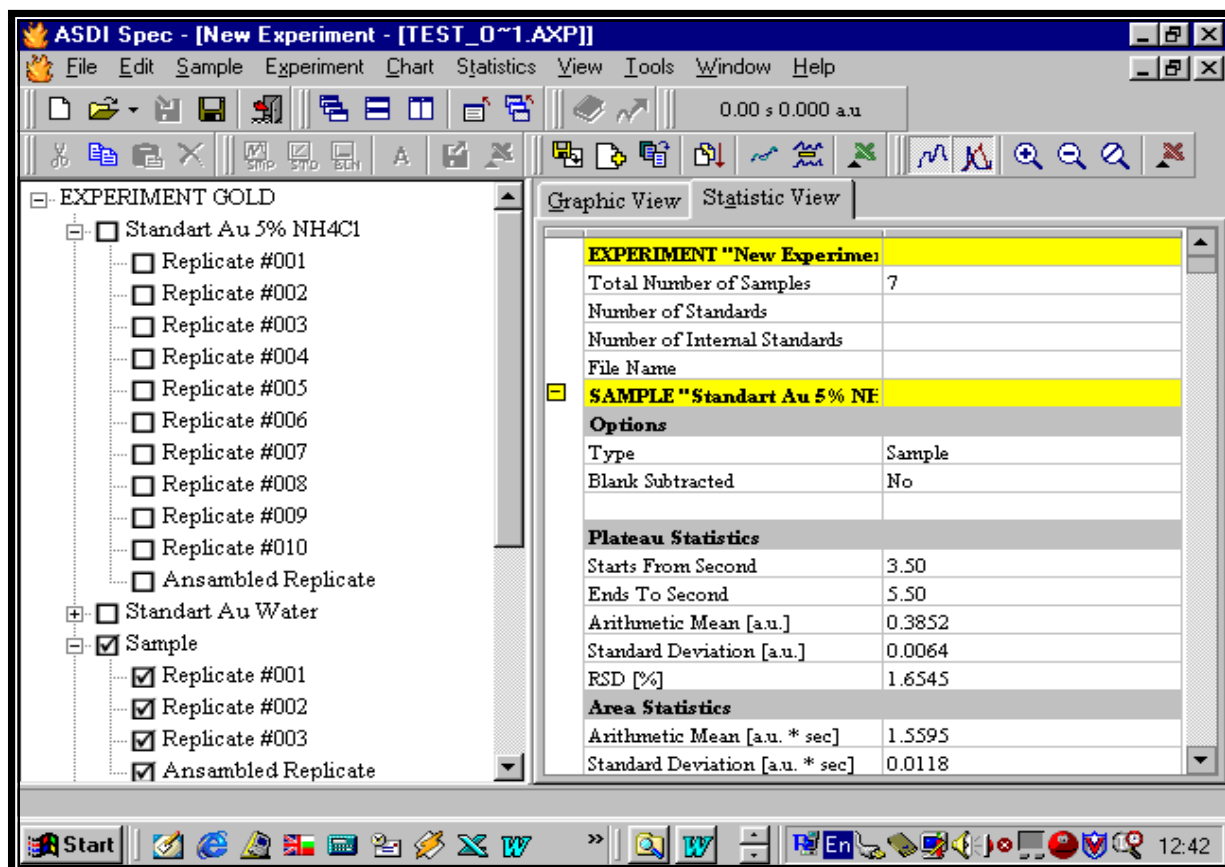
РЕПЛИКА → ТИП ПРОБА → ЕКСПЕРИМЕНТ
 (1,2 ... N) (празна, стандарти, проби) архив

РЕПЛИКА (единично измерване) – запис на ред от числови стойности, в “суров” или обработен вид. Записът подлежи на изглаждане, превеждане към нови скали и др.

ПРОБА – папка, съдържаща данните от записаните реплики при измерване на конкретен разтвор (проба или стандарт). Предвидена е възможност за изчисляване на средни стойности и статистически оценки на дисперсията на сигналите, както и ансамблово усредняване на реплики.

ЕКСПЕРИМЕНТ – файл с име, зададено от оператора и разширение *.AXP. Включва цялата база данни от аналитичната процедура и направените обработки, като запазва последния формат на обработените данни (междинните етапи не се запаметяват). Файлът обединява измервания на проби, празни проби и стандарти. Същите могат да бъдат подлагани на групова или единична обработка. Възможно е добавяне на ново-измерени проби или вмъкването им от друг експеримент. Изграден е модул за калибриране от указани стандарти, изчисляване на концентрации и техните статистически оценки. Резултатите и графиките могат да бъдат изведени в електронна таблица MS EXCEL.

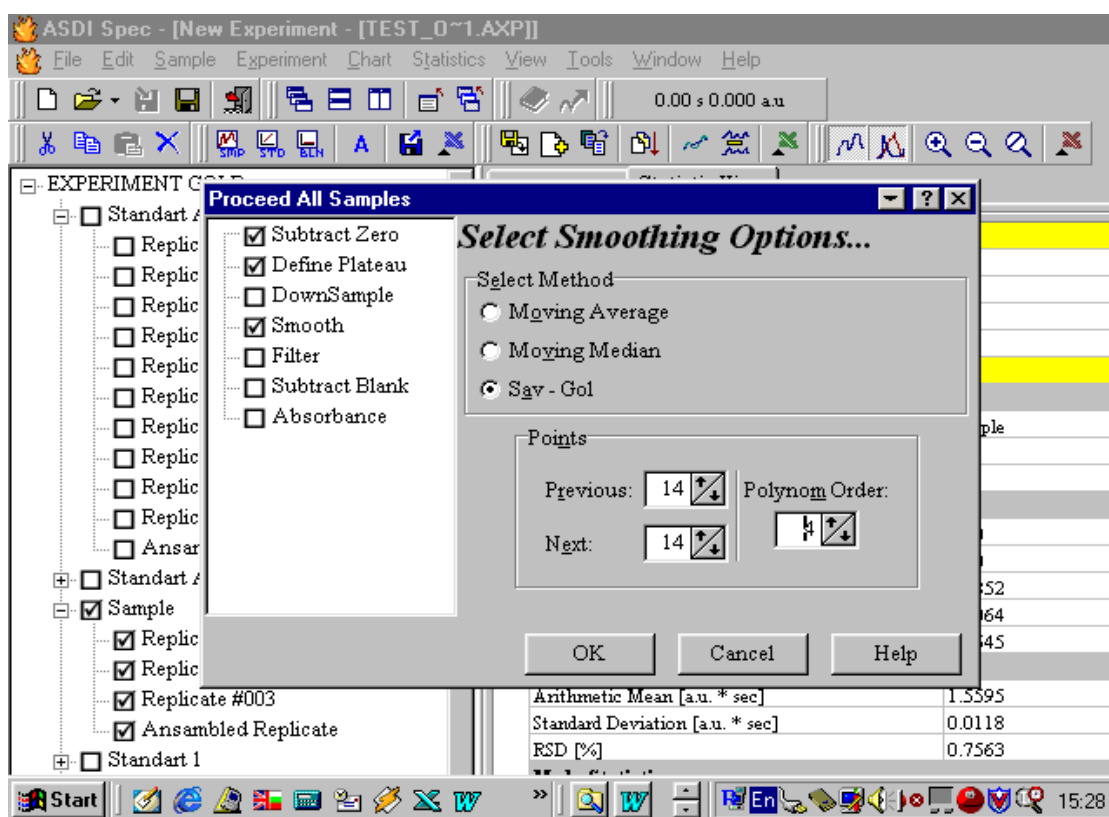
Фигура 18. *ASDISpec* йерархична структура на съхранена информацията от експеримент.



ASDISpec предлага широк набор от инструменти като: графично изчертаване на сигнала като функция на времето; мащабиране на графиката за детайлно разглеждане или отпечатване; наслагване на различни реализации за съпоставка; избор на нова базова линия; интегриране в произволни граници; автоматично определяне на максимуми и др.

Предвиден е модул за групово или единично изглаждане (Фиг. 19) на сигнали чрез алгоритми на "усредняване в движещ се прозорец": средна стойност в интервал - *Moving Average* със зададен от оператора брой точки (най-често от 10 до 50); *Moving Median* – модифициран вариант на първия алгоритъм използващ медианата на точките в избрания интервал; *Savitzki Golay* алгоритъм на полиномно изглаждане [217] с избрани от оператора степен и брой точки (вж. раздел IV.2.3.)

Фигура 19. *ASDISpec* процедури за групово или индивидуална обработка на ASDI сигнали.



В *ASDISpec* стойността на абсорбционния сигнал се изчислява автоматично като височина или площ. Използваните модели за измерване величината на сигнала и нейните статистически оценки са описани по долу.

Обединените в **ASDI** механика, електроника и софтуер, позволяват автоматизирано микро-дозирание на разтвори.

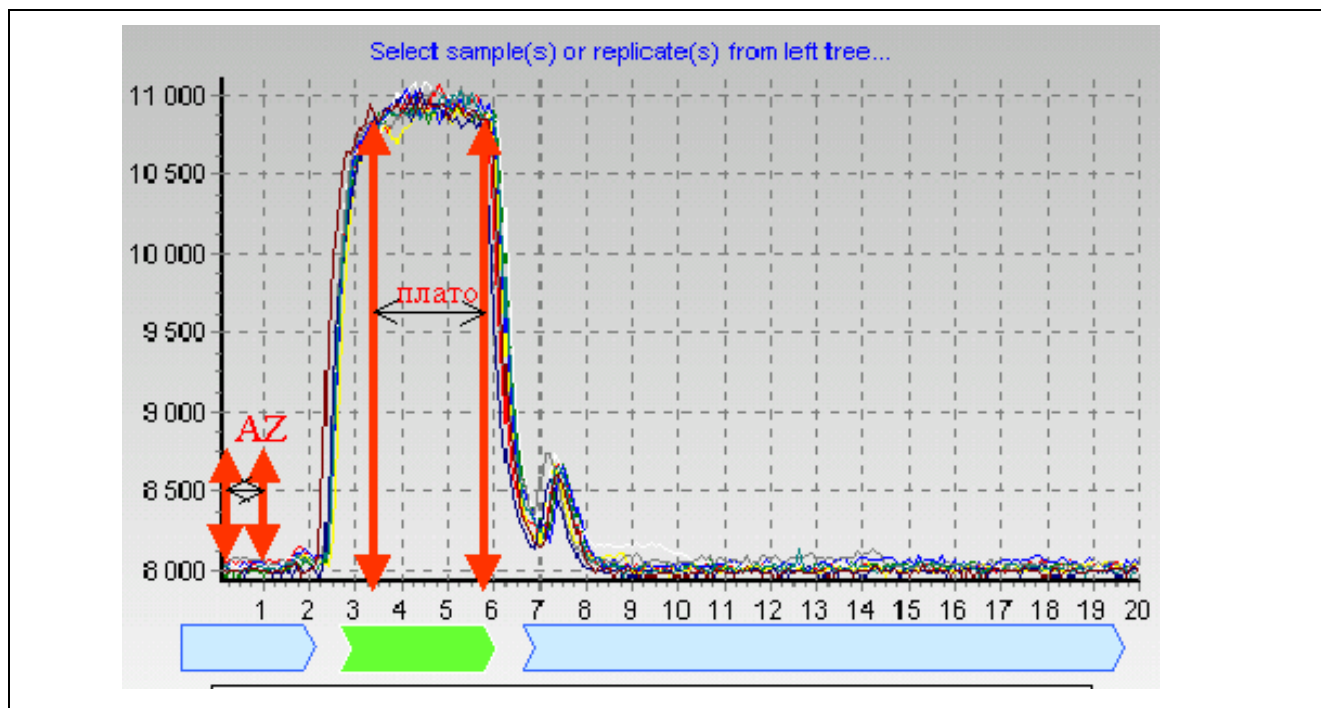
IV.2.1.2. Характеризиране и оценка на ASDI модела на пробовъвеждане

Достойнство на дозиращата система **ASDI** е създаденият режим на безконтактно аспириране на двата течни потока - пробен разтвор **SA** и миещ разтворител **WS**. Пробната инжекция формира сегмент, който по пътя си до атомизатора е отделен от миещия разтворител посредством две въздушни “тапи” – една предхождаща пробата, и втора последваща пробата. Формира се възпроизводимо и контролирано по време въздушно сегментирано пробовъвеждане тип “сандвич”:

разтворител-въздух-проба-въздух-разтворител

Благодарение на този режим се възпрепятства двупосочната дифузия между потоците, при което дисперсия по време на придвижването на пробата към пулверизатора е практически изключена. Въпреки, че смесителната пулверизационна камера при **FAAS** е с относително голям обем, около 250 cm^3 , тя има незначителен принос към дисперсията на инжектираната проба. Ето защо **ASDI** сигналите са много стръмни и практически платовидни – Фиг. 20.

Фигура 20. Графични записи на "сурови" сигнали от 10 реплики на $4 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu чрез **ASDI-FAAS** ($T_i = 2.5 \text{ s}$, $V_a = 6.2 \text{ ml min}^{-1}$).



Доброто припокриване на отделните реализации е свидетелство за прецизно функциониране на **ASDI-FAAS**. Сигналите са компактни и поради бързия пренос в атомизатора стойността на платовидния участък се достига за $< 1 \text{ s}$. Ясно изразеният платовиден профил е характеристика на “псевдо постоянни” сигнали (**PSTST**). В конкретния случай стационарната част на профила е около 2 s и е отбелязана като *Signal plateau select* на Фиг. 20.

Системата **ASDI** позволява аспириране на малки микролитрови пробни обеми, подобно на импулсното инжектиране, но тук пробата е предхождана и последвана от миещ поток **WS**. Последният промива транспортния път, пулверизатора и смесителната камера. Тази му функция е особено важна при работа с **HDS**. На Фиг. 20 се вижда, че след задния склон на сигнала се появява вторичен малък пик. Той е вследствие на ефекта на чистене от разтворителя, постъпващ след втория въздушен сегмент. Феноменът е доказателство за слабата миеща ефективност на въздуха. За това, аранжирахме въздушните сегменти да са с достатъчен обем, щото да предотвратят контакта между двата течни сегмента **SA** и **WS**, като същевременно не забавят пропускането на разтворителя **WS** след инжекцията. Обемът на предния въздушен сегмент се определя от обема на участъка от капилярната примка, запълнена с въздух след формиране на хидравличния затвор. Следователно въздушният сегмент се регулира посредством промяна на височината на съда с разтворител. Обемът на втория въздушен сегмент се определя от времевата разлика между момента на извеждане на пробовземачата сонда от епруветката и момента на отваряне на кранчето, пропускащо разтворителя **WS**. Тестовите показания, че варирането на въздушните обеми не влияе на дисперсията, затова обеми около 20 – 50 μ л бяха определени като достатъчни за ефективна работа на **ASDI**. Изводите са подобни на тези в [114], където се разглеждат последиците от опасния въздушен мехур при моно-сегментирано **FI** въвеждане. Авторите установяват, че размерите на мехура не влияят на резултантната дисперсия, но отбелязват слабо понижение на височината на сигнала, при нарастване на въздушния обем. Подобен ефект при нашите изследвания не бе установен. Причината вероятно е в това, че в [114] големината на опасния мехур се определя от дължина на капилярна примка, съществено увеличаваща транспортния път, докато при **ASDI** вторият въздушен сегмент е времево контролиран и транспортният път е кратък. Приносът на въздуха от газовите сегменти към оформянето на горивната смес е незначителен и може да се пренебрегне. Накъсването на течния поток през пулверизатора, обаче, влияе върху процеса на пулверизиране и евакуацията на аерозола в камера. За времето на аспирация на въздух се преустановява аерозолната генерация, както и “овлажняването” на пламъка. Описани са случаи, например [181], където е нежелано засмукване на въздух през пулверизатора (при **FAAS** определяне на Se след екстракция в органични разтворители пулверизирания въздух води до променлива неселективна абсорбция при линията на Se 196 nm).

Ясно изразената граница между “нулев” и сигнал за пробата при **ASDI** реализациите и строгата времева повторяемост позволяват оператора да избере фиксирани времеви интервали от записите, от които се определи базовата линия. За целта при всяка реплика сигналите автоматично се “нулират”. Отчита се базовата линия по време на засмукване на миещия разтвор (виж AZ на Фиг. 20) в интервал 2-3 s преди инжектирането на проба. Базовата линия се отчита за всяка реплика, с което се изчиства грешката от дрейф. Стойността на **PSTST** сигнала се изчислява в избран интервал от платото спрямо актуалната базова линия (интервал *plateau-select* на Фиг. 20).

Типичните за **FI** транзиентни сигнали с Гаусово-подобна форма се оценяват чрез двата класически подхода - максимум на профила или площ в избран прозорец (времеви интервал). Работа с

максимум дава по-несигурна оценка, тъй като се отчита една единствена точка от сигнала. При характерните за **ASDI-FAAS PSTST** профили логично е сигналът "полезно" оценяващ анализа да се изчислява на базата на целия платовиден участък, а не само на максимална точка от него. Ето защо използвахме следните два приема:

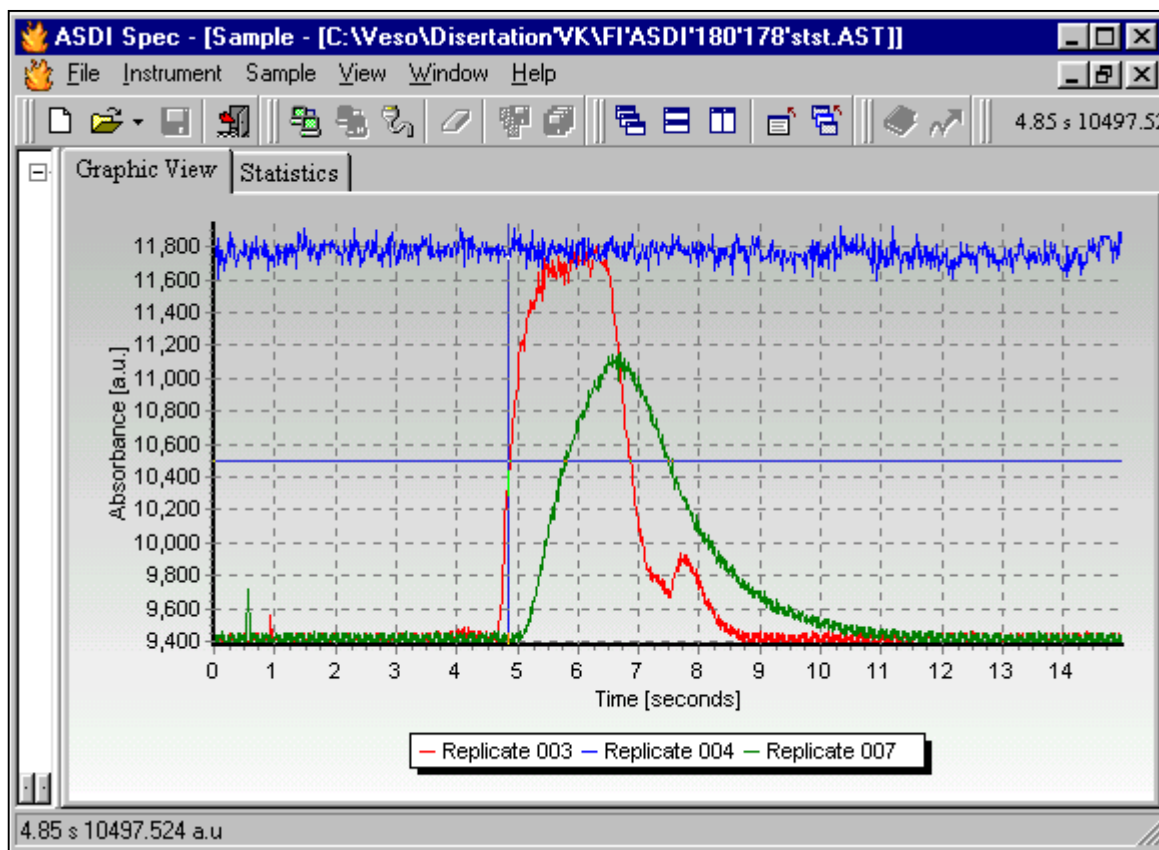
- Височина на сигнала PH (peak height) - усреднена стойност на нетния платовиден сигнал в дефиниран интервал. За всяка отделна реплика се намира средната стойност от платовидната част, измерена в абсорбционни единици (базовата линия е нулирана съгласно горния параграф). За единична проба, след изпълнение на съответния брой реплики се получава ново множество от *резултати*, съдържащо по една числова PH оценка за всяка реплика. От това множество, чрез усредняване, се получава крайната стойност \overline{PH} на абсорбцията на измерваната проба. От репликите се изчисляват и статистическите оценки - стандартно отклонение SD_N и относително стандартно отклонение RSD_N (N брой на репликите) които оценяват повторимостта на измерването.
- Площ на профила PA (peak area) - изчислява се за избран интервал (може да обхваща и целият запис) по "трапецовидното правило". Крайната количествена величина представлява \overline{PA} - средно аритметичната площ ($A.s$) на реализираните реплики на дадена проба със съответните статистически оценки SD_N и RSD_N .

Важно достоинство на **ASDI-FAAS** е времевата детерминираност на процедурата на пробовъвеждане и регистриране на сигнала, което позволява прецизно наслагване на набор от реализации и използване на подхода за ансамблово сумиране и усредняване на записи. Чрез *ASDISpec* се генерира нова ансамблова реплика, получена от поточно усредняване на набора инжекции. Новият профил е с $N^{1/2}$ подобро съотношение сигнал/шум (N -брой на ансамблово усреднени реплики). Крайният абсорбционен сигнал може да се оцени по описаните горе алгоритми за PH и PA .

Предложеният **ASDI** модел на дозиране не отговаря на дефинициите за **FI**, представени в 1.2.2. Търсеният ефект на елиминиране на дисперсията, а също и фактът, че придвижването на разтворите е вследствие засмукващата сила на пулверизатора, са отликите от традиционния поточно-инжекционен анализ. По останалите характеристики **ASDI** дозирането е близко до **FI** методите. Това е вероятната причина наши работи да бъдат цитирани заедно с иновации в развитието на **FI** [5, 22, 154, 218, 219].

Сравнихме абсорбционни записи при **FAAS**, получени от три режима на пробовъвеждане - непрекъснато аспириране **CN**, микродозиране с **ASDI** и инжекционно въвеждане с **FI**. На Фиг. 21 са представени абсорбционни сигнали на $Cu\ 2\ \mu g\ ml^{-1}$ (воден стандарт), получени чрез трите режима (при едни и същи инструментални условия). Избрана бе аспирираща скорост от $6\ ml\ min^{-1}$ осигуряваща максимален **CN** сигнал. Зададено бе **ASDI** инжекционно време $T_i = 1.5\ s$, за което V_i е около $174\ \mu l$. Поточно инжекционното дозиране бе реализирано с $180\ \mu l$ **FI** – капилярна примка (loop) и стандартен 6 канален вентил с ръчно превключване. Последният бе монтиран на мястото на трипътния разпределител, за да се използват идентични с **ASDI** капиляри.

Фигура 21. Регистрирани сигнали за $\text{Cu } 2 \mu\text{g ml}^{-1}$ при три режима на въвеждане: (A) – CN; (Б) с ASDI (174 μl инжекция) и (B) с FI (180 μl бримка)



Записите от фигурата показват, че максимумът на **FI** сигнала е с около 30 % по нисък спрямо **CN**. Причината е в дискутираната дисперсия на пробния сегмент в носещ поток (въпреки късия транспортен път и липсата на перисталтични помпи). Наблюдава се типичен **FI** профил - с по-стръмен преден фронт и по-разтеглена опашка. Основата на **FI** сигнала е по-широка от тази на **ASDI**. При инжектиране на **HDS** разтвори е присъщо увеличение на дисперсията, поради повишена йонна сила.

За представените профили изчислихме количествения параметър β_m [207] (уравн.14) получихме следните стойности: - $\beta_{mFI} = 72\%$ и $\beta_{mASDI} = 100\%$. Дори и при дозиране на пробен обем 100 μl за β_{mASDI} остава 100%, докато β_{mFI} прогресивно намалява за малки обеми.

Коментираният по-горе присъщи на импулсно микро-дозирание във въздушен поток “хипер” сигнали, бяха слабо проявени при **ASDI-FAAS**. Отчетено бе ниво на "overshoot" в рамките на 3 – 6 %, при пробни дози под 150 μl . Често случаите на $\beta_{mASDI} > 100\%$ бяха в интервала на случайните грешки. Такива условия бяха сметени за практически неизгодни, поради силно ограничената платовидна част на записите и по-лошото съотношение сигнал/шум. Обстойни експерименти с оглед получаване на “хипер” сигнали чрез вариране обема на пробните и въздушни сегменти не бяха проведени, тъй като определящ мотив на изследванията бе ефективност при анализи на **HDS** разтвори.

При някои **ASDI-FAAS** експерименти (особено при ниски V_a) бе отчетено слабо пълзене нагоре на сигнала в областта на платото. Този феномен бе отдаден на промени в Q_l вследствие намаленото поточно съпротивление при отчасти запълнена с въздух капиляра.

В условията на бърза регистрация на сигналите с **ASDI** могат да бъдат измерени характеристиките t_r и $t_{1/2}$ на транзиентните сигнали, необходими за изчисляване на **дисперсионния фактор** $\beta_{1/2}$ (уравн. 15). Получените стойности за t_r , $t_{1/2}$ и $\beta_{1/2}$ на база профилите от Фиг. 21 са представени в таблица 4.

Таблица 4. Оценка на дисперсионни характеристики на сигнали от **ASDI** и **FI**.

	ASDI	FI	FI /ASDI
T_r (s)	4.85	5.28	1.09
$T_{1/2}$ (s)	0.14	0.82	5.86
$\beta_{1/2}$	0.028	0.155	5.38

Поради ръчното превключване при **FI**, стойностите на t_r са по-трудни за определяне от тези на **ASDI**, но и при двата режима се наблюдава бързо изнасяне на пробния сегмент, показващо способност за висока пробо-пропускливост. **ASDI** моделът на дозиране демонстрира над 5 пъти по-ниски стойности на $\beta_{1/2}$ от **FI**. Теоретичният граничен обем **UVL** за достигане на квази-равновесна стойност на W_u в атомизатора при **ASDI** може да се изчисли както следва:

$$UVL = 2 * t_{1/2} * V_a = 0.028 \text{ ml} \quad \text{уравн. 19}$$

Fang [133] получава близки до получените тук стойности за сходна дозираща система с елиминирана дисперсия, а именно: $t_{1/2}$ 0.22 s и **UVL** 0.03 ml.

В заключение, можем да посочим следните предимства на **ASDI** режима пред този на традиционните **FI** установки:

❶ Микродозирание с псевдо-постоянни сигнали - основното достойнство на **ASDI-FAAS** е в съчетаването на предимствата на равновесните условия за формиране на инструментален сигнал, характерни за конвенционалното непрекъснатото пробовъвеждане, с позитивите на импулсното натоварване на системата с пробни микро-обеми в режим на ефективно промиване.

❷ Времеви контрол на обема - бързо, лесно и плавно променяне на инжекционния обем посредством задаване на T_i времена (стъпка 0,1 s) в менюто на програмата **ASDI Time**. За промяна на V_i , не са нужни набори капилярни примки, с всички произтичащи от това неудобства (прекъсване на работата, замърсявания и др.). Освен това, **FI** бримките не могат да фиксират много малки обеми, поради ограничения в размерите на капилярата и нейното захващане в конструкцията.

❸ Свободен режим на аспириране - без използване на перисталтични помпи. При **ASDI** въвеждането е безпредметен спора "за" или "против" използването на компенсаторна схема, изравняваща разликата в обемните скорости V_a и Q_I . Свободното аспириране опростява и поевтинява конструкцията и премахва пулсации в потока [21, 209, 210] (реципрочните пистолни, свободни от пулсации помпи, са многократно по-скъпи). Помпите са причина за дълговременен дрейф от стареене и разтягане на пресираната капиляра особено при работа с органични разтворители и проби с висока киселинност [178]. Помпите по правило увеличават транспортния път и са причина за ефект на памет или на замърсявания.

④ ASDI не използва сложни мултифункционални вентили, присъщи на FI. Ротационните и приплъзващите (двуплоскостни и триплоскостни) вентили имат кратко време на живот при работа със суспензии или близки до наситени разтвори, поради износване на триещите се части [22, 167]. В последната версия на **ASDI-FAAS** се използва въртящо се кранче, но то не страда от такива проблеми, защото през него минава само миещият разтворител **WS** и никога пробен поток.

⑤ Консумацията на проба при ASDI е няколко пъти по-малка в сравнение с FI. **ASDI** консумира проба само за инжектиране, докато при **FI** проба се изразходва за пълнене и промиване на инжекционните примки и свързващите ги капилари. Обикновено за всяка реализация се изискват от 3 до 5 пъти по-големи пробни обеми от инжекционния [105, 200, 205].

⑥ Използването на търговски пробоподавач като механичен манипулатор също може да се посочи като предимство на системата. Множество фирмени пробоподавачи [1, 49-55, 220] задвижват механична сонда, която последователно се потапя в поредица от пробни разтвори. Включването на трипътна капилара и съд с разтворител в характерната за **ASDI** схема е сравнително лесно. Фактът, че пробната инжекция стартира при затваряне на потока разтворител, обезпечава свобода при движението на механичния манипулатор и неговото потапяне в пробните контейнери. По този начин системата е приложима и при устройства с не високо ниво на механична прецизност.

⑦ Актуалната ASDI-FAAS е автоматизирана, и лесно управляема от оператора.

Същевременно трябва да изтъкнем, че **ASDI-FAAS** и предложеният режим на пробовъвеждане не притежават някои присъщи на **FI** достойнства. Например, прецизността при отмерване на обема при **FI** е изключително голяма, докато при **ASDI** тя зависи от набор параметри. В този си вид **ASDI** системата не е приложима за манипулации, свързани със смесване на реагенти, разреждане или други процедури за поточна обработка, осъществими с **FI** системи.

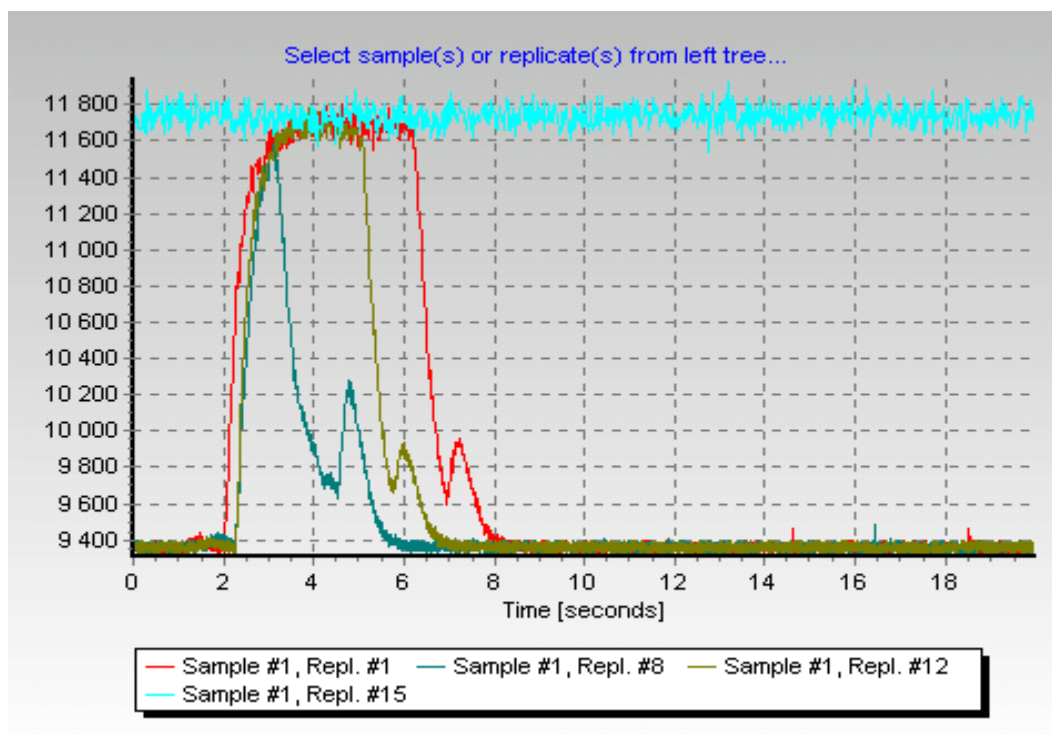
IV.2.1.3. Оптимизиране на инжекционните времена и обеми.

На оценка бе подложена способността на **ASDI** системата да гарантира еднаквост на експерименталните условия за въвеждане на дискретни обеми проба, при зададените от оператора времеви режими на програма *ASDI*Time. Инжекционният обем следва да се определя по уравн. 20. T_i се задава в менюто на *ASDI*Time, а V_a се настройва чрез регулиране на засмукващата мощ на пулверизатора. При фиксирана V_a обемната скорост на потока е $Q_l = f \cdot V_a$, където f е фактор, зависещ от физичните параметри на разтвора :

$$V_i = T_i \cdot f \cdot V_a = T_i \cdot Q_l \quad \text{уравн. (20)}$$

На Фиг. 22 са представени записи на **ASDI** сигнали, получени от инжекции на $4 \mu\text{g ml}^{-1}$ **Cu** и миещ поток **BDW**. Пулверизаторът бе нагласен на стандартни условия за **CN** въвеждане - $V_a = 6 \text{ ml min}^{-1}$.

Фигура 22. ASDI-FAAS сигнали за Cu $4 \mu\text{g ml}^{-1}$ при време на инжекцията T_i - 1, 3 и 5 s и непрекъснато аспириране CN ($V_a = 6 \text{ ml min}^{-1}$).



С увеличаване времетраенето на инжекцията платовидната част на сигнала се удължава и съответно нараства площта на платото при постоянна височина, съответстваща на CN. Сравнени бяха обемните скорости на засмукване при конвенционално аспириране със стандартна капиляра ($l = 20 \text{ cm}$; i.d. = 0.58 mm) и получените при свързване на ASDI системата. Тестовите с ASDI-FAAS на инжекционни обеми над 3 ml), показаха незначително увеличение на поточното съпротивление спрямо стандартното CN. В случаи на ASDI микро-дозирание, обаче, прецизното отчитане на V_a е затруднено, поради влияние на въздушните сегменти, както и на движението на пробовземачата сонда, изменящо положението на пробната капиляра (**P** от Фиг.16) спрямо пулверизатора. Ето защо, уравнение 20 дава само приблизителни стойности на пробните дози при ASDI изпълнение. Коментираните отклонения от теоретичния модел, обаче, не оказват съществено влияние върху повторемостта на пробовъвеждане. Свидетелство за добра повторемост при многократно инжектиране с ASDI е съвпадението на платовидните профили от Фиг. 20.

Повторемостта на ASDI микро-дозирание бе оценена индиректно, като на електронна везна бе претеглена масата на всяка доза по остатъчното тегло на епруветката с проба след инжектиране. На таблица 5 са представени резултатите в грамове за серии от 10 реализации при вариране на времето на инжекция T_i и три различни стойности на V_a . Изчислени са средните тегла и относителното стандартно отклонение RSD %. Представени са и резултати от ръчно дозирование с микро-пипета 500 μl .

Таблица 5. Повторяемост на масата дозирани проби (в g) при ASDI-FAAS пробовъвеждане и ръчно инжектиране с микропипета

АСПИРИРАЩА СКОРОСТ 9 ml min ⁻¹							
	T _i 0.5 s	T _i 1 s	T _i 1.5 s	T _i 2 s	T _i 3 s	T _i 5 s	Ръчно 500*
1	0.0998	0.2477	0.3086	0.3806	0.5083	0.789	0.5044
2	0.1001	0.2512	0.3112	0.3834	0.5114	0.794	0.5032
3	0.1079	0.2498	0.3131	0.3833	0.5164	0.797	0.4944
4	0.1102	0.2516	0.3132	0.3846	0.5139	0.7931	0.5041
5	0.1119	0.2483	0.3149	0.3831	0.5162	0.7934	0.503
6	0.1019	0.2522	0.3157	0.3819	0.5112	0.7938	0.4995
7	0.1062	0.2528	0.3166	0.3837	0.5158	0.7936	0.4962
8	0.1063	0.2532	0.3154	0.3864	0.5165	0.794	0.5058
9	0.1084	0.2515	0.3143	0.3835	0.5127	0.7915	0.5041
10	0.1026	0.2535	0.3161	0.385	0.5132	0.7904	0.499
М сред. g	0.1055	0.2512	0.3139	0.3836	0.5136	0.7930	0.5014
SD	0.0042	0.0019	0.0025	0.0016	0.0027	0.0022	0.0038
RSD %	4.01	0.79	0.79	0.42	0.53	0.28	0.77
V _a ** ml min ⁻¹	12.7	15.1	12.6	11.5	10.3	9.5	-
АСПИРИРАЩА СКОРОСТ 6.8 ml min ⁻¹							3 ml min ⁻¹
	T _i 1 s	T _i 1.5 s	T _i 2 s	T _i 3 s	T _i 5 s	T _i 1 s	
1	0.224	0.2644	0.3084	0.3892	0.58	0.0453	
2	0.2204	0.2671	0.309	0.3922	0.5822	0.0465	
3	0.2198	0.2656	0.3091	0.3931	0.5861	0.0458	
4	0.2225	0.2672	0.3094	0.3912	0.5835	0.0482	
5	0.2195	0.2686	0.311	0.3897	0.5839	0.0476	
6	0.2231	0.268	0.3103	0.3951	0.5829	0.044	
7	0.2231	0.2687	0.3098	0.3925	0.5828	0.0477	
8	0.2224	0.2679	0.311	0.3938	0.579	0.0464	
9	0.2239	0.2686	0.312	0.3948	0.5825	0.0452	
10	0.2238	0.2714	0.3105	0.3941	0.5842	0.0458	
М сред. g	0.2223	0.2678	0.3101	0.3926	0.5827	0.0463	
SD	0.0017	0.0019	0.0011	0.0020	0.0020	0.0013	
RSD %	0.78	0.71	0.36	0.52	0.35	2.82	
V _a ** ml min ⁻¹	13.3	10.7	9.3	7.9	7.0	2.8	

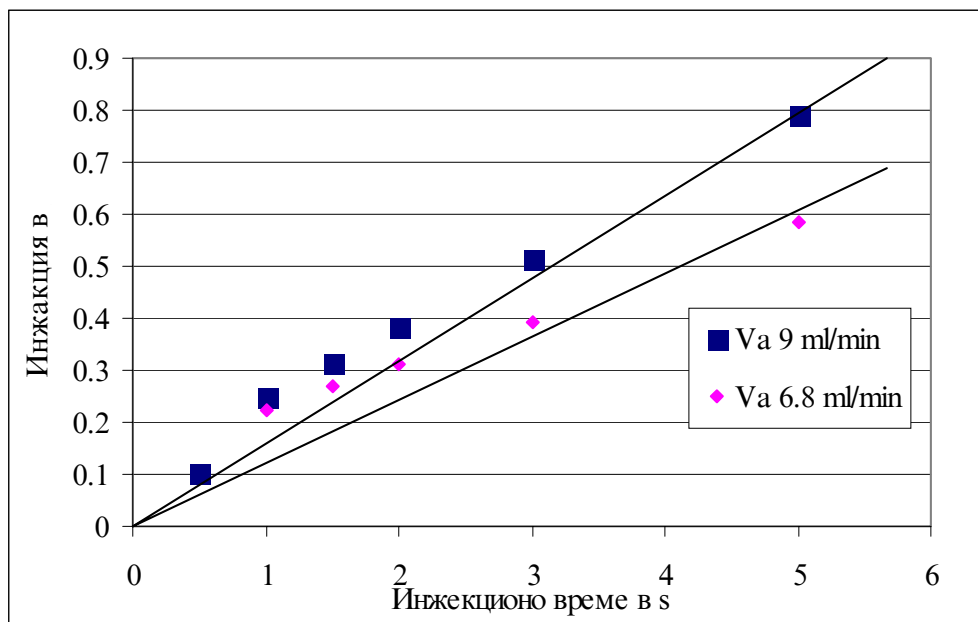
g - инжектирана доза в грамове воден стандарт Fe 1 µg ml⁻¹. *Използвана бе микропипета с променлив обем 200-1000 µl Transferpipette BRAND; V_a** - приведена аспирираща скорост спрямо измерените инжекционни тегла и времетраене на инжекцията

От данните в таблицата се налагат следните изводи:

- ASDI демонстрира сходна, дори в повечето случаи по-добра прецизност на дозиране в сравнение с ръчно въвеждане с микропипета.
- Относителното стандартно отклонение е < 1 % освен при кратки инжекции под 1 s, и/или ниска засмукваща мощ на пулверизатора (V_a < 3 ml min⁻¹).
- Изчислените приведени скорости на аспириране при ASDI не съответстват на тези от CN, като отклонението е по-значимо при по-малките дози.

Измерените средни тегла на аспирирана проба от таблица 5, при различно времетраене на инжекцията и две аспириращи скорости са представени като точки на Фиг. 23. Правите линии на фигурата съответстват на теоретично изчислените съгласно уравн. 20, зависимости - количество/време на пробната инжекция (за пробни разтвори с плътност 1).

Фигура 23. Експериментални данни, представящи зависимостта на инжектираното количество проба от времето за инжекция при две аспириращи скорости 6.8 и 9 ml min⁻¹.



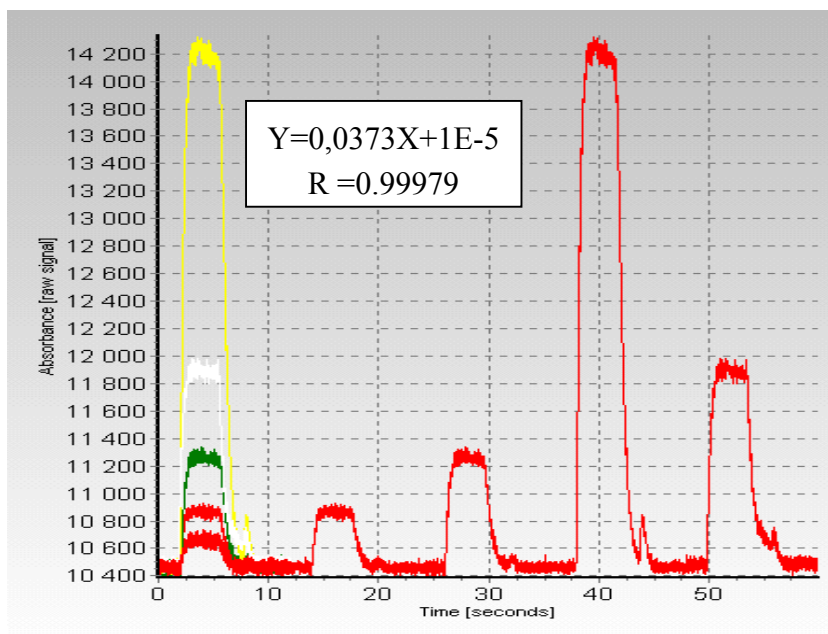
Отклонението от теоретичните прави е по-отчетливо при по-ниската аспирираща скорост и при по-кратки T_i . Отсъствието на линейна зависимост между T_i и V_i несъмнено е неудобство, но коректния инжектиран обем лесно се установява експериментално.

IV.2.1.4. Оценка на надеждността на системата ASDI-FAAS

Ефективното промиване постигнато с ASDI и отстраняване ефекта на памет бе потвърдено чрез дозиране ($T_i = 3$ s) на разтвор с висока концентрация на Cu - 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$, последвано от поредица аналогични 3s инжекции на BDW и отчитане на абсорбционния сигнал за Cu. Единственият участък от транспортния път, който остава непромит при дозиране с ASDI-FAAS е тefлоновата капиляра на сондата. Това крие опасност от макар и малко замърсяване при преминаване от проба към проба при автоматичния ASDI-FAAS режим на работа. Установено бе, че първата инжекция BDW след стандарта за Cu формира ниско интензивен сигнален пик бързо достигащ до базова линия, а втората и последващи BDW инжекции дават неотличими от базова линии сигнали. Когато между две съседни проби се очаква много голямо различие в съдържанието на аналит, може да се постави епруветка с празна проба между тях. Подходът е използван при автоматичен пробоподавач за ETAAS [80].

Изпитана бе приложимостта на **ASDI-FAAS** за провеждане на калибриране, посредством последователно инжектиране на стандартни разтвори с нарастваща концентрация. На Фиг. 24 са представени, насложени един върху друг, и в разгърнат вид, сигнални записи при **ASDI-FAAS** инжектиране на калибрационни стандартни разтвори на Fe.

Фигура 24. **ASDI-FAAS** сигнали; 0.5; 1; 2; 10 и 4 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Fe - насложени един върху друг и разгърнат запис ($V_a=6.8 \text{ ml min}^{-1}$, $T_f=3.5 \text{ s}$).



Умишлено бе сменен редът на измерване на стандартите 4 и 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$, но както се вижда това не се отрази на калибрацията. Получените платовидните сигнали бяха обработени с *ASDISpec*. Аналитичния вид на зависимостта **абсорбция/концентрация** бе установен след линейна регресия по метода на най-малките квадрати, използвайки **PH** на сигналите. Коефициентът на корелация **R** е много близък до 1.

Една от главните задачи пред устройството за пробовъвеждане **ASDI**, бе постигане на устойчивост на **FAAS** измерванията при многократно **HDS** инжектиране. Режимът на въздушно сегментиране **ASDI** бе приложен в условия на дискретно въвеждане на **HDS** разтвори на NaCl. Тестовите бяха проведени при оптимизираните **FAAS** параметри за работа с **HDS**, дискутирани в IV.1.1. В случая, за разлика от **CN**, използването на аерозолен ударен разпрашител се оказа по-удачно от препоръчания за солеви разтвори витлов поточен спойлер. Правилно позиционирано, стъкленото топче осигури по-висока чувствителност от тази при витлов спойлер, като коментираната ниска толерантност към солевата матрица бе успешно компенсирана от дискретния режим на дозиране.

Поради завишените плътност и вискозитет на концентрираните разтвори реалните Q_t ще са доста по-ниски от отчетената при стандартни условия V_a (20 cm капиляра с i.d. 0.58 mm ; пулверизиране на **BDW**). С оглед на това, че нашата система не използва помпи или други устройства за регулиране, на практика оптимизиран бе параметърът V_a , а данни за Q_t не бяха отчитани.

Удачни за генериране на **PSTST** сигнали без затормозяване на системата се оказаха инжекции

с T_i от 1,5 – 3 s. Тоест инжекционни обеми от 150 – 300 μl . Намалването на T_i скъсява времето на контакт на пробата с пулверизатора, като същевременно редуцира количеството матрица, постъпваща в атомизатора. Освен в моментите на преминаване на въздушните сегменти, през останалото време (с над един порядък по-дълго от това на пробната инжекция) се аспирира миещ разтворител **WS**. Продължителното промиване на свързващи капилляри, пулверизатор, камера и горелка постига възстановяване на системата от критичното натоварване с **HDS**.

Постигната бе стабилност и добра повторемост при над 100 инжекции на тежки матрици (разтвори, съдържащи сухо вещество с порядък над стандартните за **FAAS** метод). Доказателства за това са представени в раздел т. IV.3. Илюстрация на стабилността на измервания при **ASDI-FAAS** дозиране на **HDS** е таблица 6, представяща резултати от едночасово непрекъснато натоварване с 30% NaCl. Таблицата съдържа част от резултатите за 2 mg l^{-1} Cu дотирани в пробия разтвор, който бе инжектиран 160 пъти. Дадени са средни стойности на абсорбцията за всяка серия от поредни 10 инжекции (отчетени в рамките на 2 s от платото). Изчислени са средната стойност и относителното стандартно отклонение за всяка серия. Дори и след близо час непрекъснато дозиране не бе отчетен сериозен дрейф на чувствителността и изчисленото RSD на отделните серии остава в рамките на 3.5%. При $T_{ws} < 20$ s възможностите за релаксиране на системата от действието на солевата матрица се влошават. Опитът да се скъси двойно времето на промиване и увеличи производителността доведе до увеличаване на RSD_N .

Таблица 6. Стабилност на абсорбционните сигнали при дълговременно дозиране на 30% NaCl дотирани с 2 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Cu ($T_i=2.5$ s; $T_{ws} = 20$ s; 160 проби h^{-1}).

Серия	Инжекции	РН за серията *	RSD_N %	T^{**} s
1	10	0,138	2,2	225
2	20	0,139	2,5	450
3	30	0,141	1,9	675
4	40	0,142	2,3	900
5	50	0,139	2,6	1125
6-11
12	120	0,140	3,0	2700
13	130	0,143	3,5	2925
14	140	0,139	3,0	3150
15	150	0,144	3,2	3375
16	160	0,142	3,4	3600

* РН - абсорбция за Cu отчетена в прозорец на платото от на PSTST сигналите

** T - времето в секунди от началото на първата инжекция - общо 1 h (3600 s)

Най-важното постижение на предлагания **ASDI-FAAS** режим на дозиране на **HDS** е, че създава възможност за отстраняване на кумулативни ефекти при максимално близки до **CN** характеристики на анализа.

IV.2.2. Обработка на ASDI-FAAS сигнали при дискретно пробовъвеждане на HDS

Използваният високо-скоростен (50Hz) режим на сигнален запис от ASDI-FAAS (IV.2.1.1) е ефективен при отчитане на бързи транзитни сигнали. При него обаче, заради краткото интеграционно време на спектрометъра, "суровите" сигнали са обременени от значителен периодичен шум ("бял" шум -shot noise) типичен за спектрометрите, ползващи кухо катодна лампа и детектор фото-умножител [23, 145, 221]. Степента на изглаждане на този шум е пропорционална на корен втори от интеграционното време. Същевременно, при работа с HDS тежката матрица привнася значителен случаен шум, който също зависи от интеграционното време [221]. Вторичната обработка на вече записаните (първични) сигнали със заложените в ASDISpec алгоритми, подобрява метрологичните качества на измерванията. ASDISpec предлага изглаждане на сигналите чрез три метода на стъпково усредняване (филтри), със зададен от оператора брой точки: *Moving Average*; *Moving Median* и *Savitzki Golay* [220]. Включен е и алгоритъм за ансамблово усредняване.

За оптимизиране на процедурата на числова оценка на ASDI-FAAS абсорбционни сигнали бяха проведени серии от тестови обработки върху масиви от експериментални данни. На Фиг. 25 са представени записи от 10 реплики при директно измерване на Cu в протеинов разтвор (проба на ВМИ Пловдив с очаквано съдържание Cu ~ 6 ppm), след инжектиране с ASDI-FAAS ($T_i = 3$ s). Очевидно е негативното въздействие на протеиновата матрица върху профилите в зоната на платото.

Първичните сигнали от Фиг. 25 (А) са обременени с високо ниво на шума (0.34 - 0.43 A). Фиг. 25 (Б) показва същите реплики, но след процедура на изглаждане. Положителният ефект е очевиден: налице е относително добра повторяемост на инжекциите, въпреки че при директното дозиране на тази матрица се наблюдава неправилно плато с пълзящ нагоре сигнал. Вискозният разтвор забавя Q_i в момента на пробо-засмукване, като влиянието му се губи постепенно с изнасяне на пробния сегмент и навлизане на опашния въздух. Това е особено отчетливо на ансамблово усреднения профил. Количествените определения бяха проведени след разреждане на протеиновия разтвор 1:4, резултатите бяха потвърдени с ICP-MS. На Фиг. 25 е видна и друга важна особеност: шумът е по-силно изразен в областта на платото от този на базовата линия, т.е. абсорбционния сигнал проявява известна хетероскедастичност. Това е присъщо на FAAS метода и не е причинено от ASDI.

Отношението сигнал/шум е особено важно при измерване на ниско интензивни сигнали и пряко засяга инструменталните граници на откриване. Пример за такива сигнали са записите на Фиг. 30, представящи ASDI-FAAS сигнали за Cu в 20% NaCl.

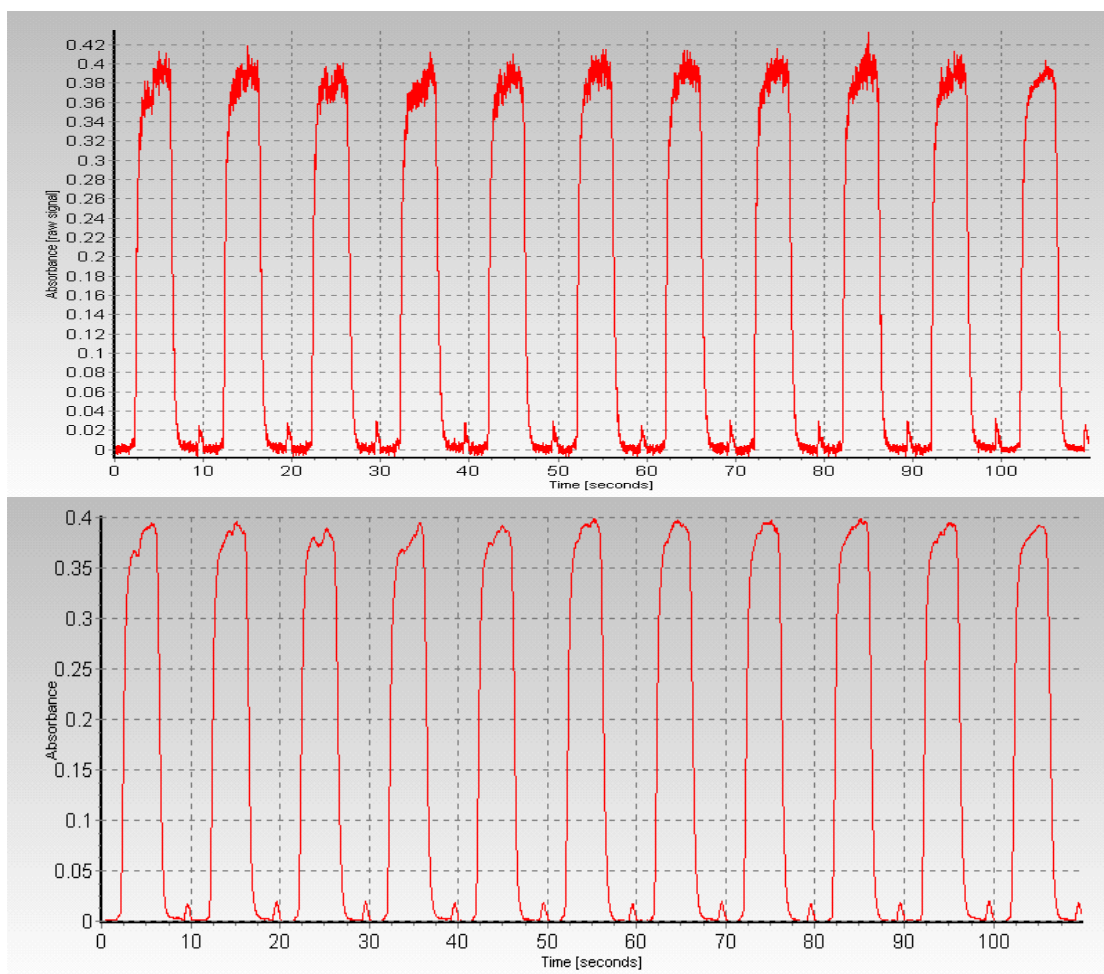
Важно беше да се отговори на следните въпроси:

- Коя зона на ASDI-FAAS профила е с най-полезна информационна стойност?
- Кой модел на обработка на ASDI-FAAS сигналите би бил най-ефективен?
- До колко обработка на първични данни с оглед на изчистване на шума не деформира реалния сигнал и се губи достоверността на аналитичната оценка?

Тъй като моделът на интегриране в платовиден прозорец съответства на това да се намери

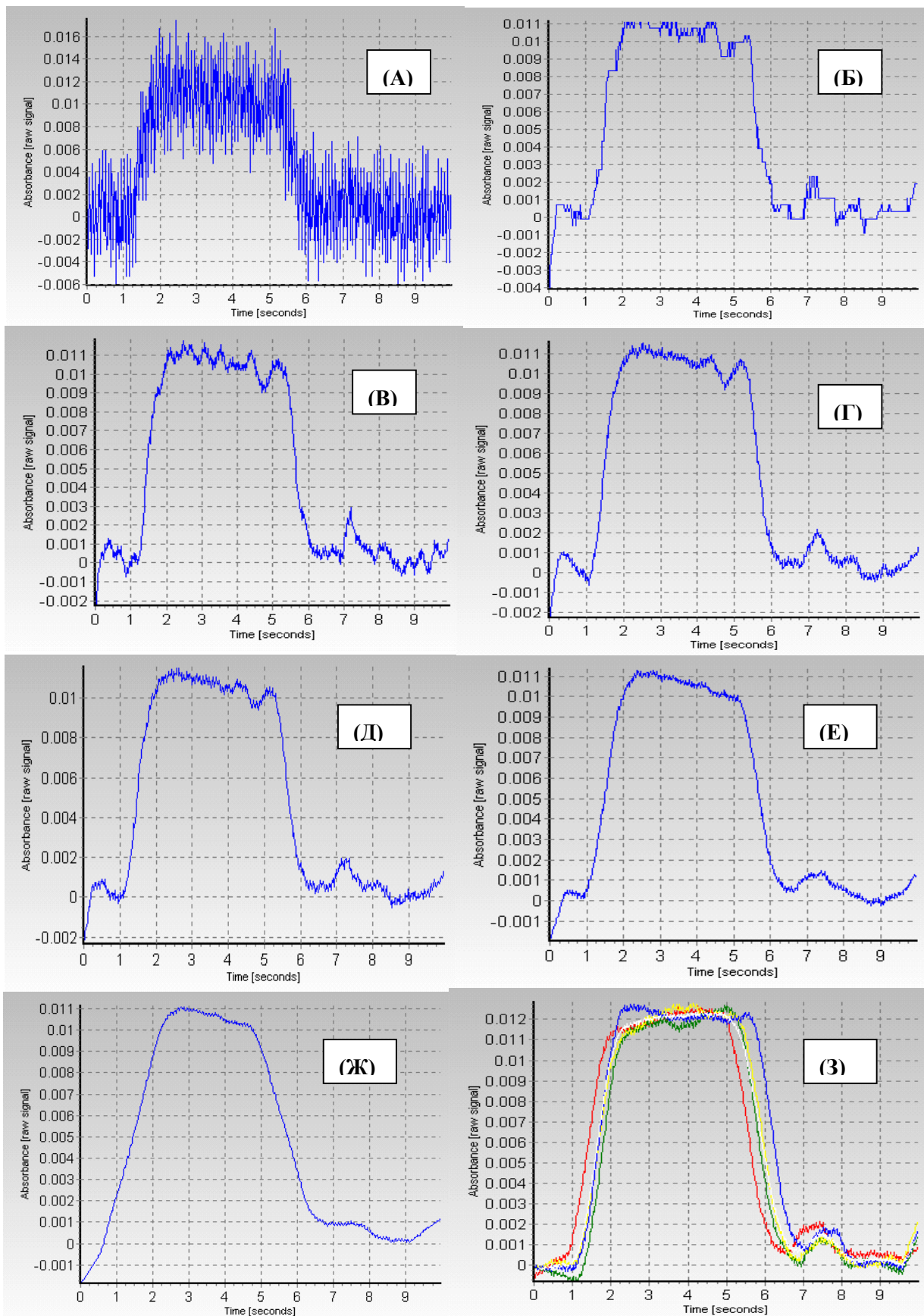
средата на сигнала в рамките на същия прозорец, при всички реализации с **ASDI-FAAS** използвахме числова оценка - *средно-аритметична стойност на височината на платото PH*. Нека да припомним, че това е число, представящо измерената от пробата абсорбция като нетен сигнал (нулиран по сигнала от **WS** непосредствено преди инжекцията) и интерпретиран за единична реализация или (там където е указано) от резултантния платовиден профил след ансамблово сумиране на няколко реализации.

Фигура 25. Записи на 10 реплики и резултантния им ансамблово усреднен сигнал (11-ти профил) от **ASDI-FAAS** ($T_i = 3$ s) инжектиране на протеинов разтвор при анализ на **Cu**: (А) не изгладени сигнали; (Б) изгладени чрез *Moving Average* (± 20 г.).



Фиг. 26 представя запис на единична реплика при **ASD-FAAS** анализ на **Cu** в 20% **NaCl** и резултантните му след прилагане на разнотипни алгоритми на изглаждане. За изчисляване на **PH** бяха изследвани различни по големина прозорци, съдържащи участъци на платото, а именно: а) целия интервал на запис на **ASDI-FAAS** репликата (*total*); б) основата на платовидния сигнал (*отпечатък*); в) полуширина на профила (*FWHM*); г) избран участък (80-90%) от платото не включващ началото и края (*плато-селект*); д) прозорец с ширина 1 s в стабилната зона на платото (*плато 1s*).

Фигура 26. Запис на единична реплика при ASDI-FAAS анализ на Cu в 20% NaCl и резултатните му след прилагане на алгоритми на изглаждане: А) първичен сигнал; Б) *Median Aver* (10+10T); В) *Sav.Golay* (10+10²степен); Г) *Sav.Golay* (20+20²степен); Д) *Mov. Aver* (10+10); Е) *Mov. Aver* (20+20); Ж) *Mov. Aver* (40+40); З) *Mov. Aver* (40+40) Ансамбъл и усреднена от 4 реплики.



На таблица 7, са дадени числови резултати изчислени след усредняване на абсорбционните сигнали в изброените прозорци от сигнал репликата от Фиг. 26. Като дясна колона са включени RSD_R , оценяващи вариацията на сигнала в рамките на тези прозорци. Вижда се че отношението сигнал/шум е най-добро при прозореца *плато-селект*. Включването на области от записа преди и след тези на инжекцията снижават отношението сигнал/шум. Елиминирането на краищата от платото чрез опцията *плато-селект* премахва участъците с рязка промяна на условията в атомизатора, които са с по-висока несигурност. Изводът е, че трябва да се търси оптимален компромис между: от една страна разширяването на прозореца *плато-селект*, с което се набира по-голям обем точки от сигнала; и от друга страна - избягването на критични зони в краищата на платовидната част. При **ASDI-FAAS** дозиране най-резултатен се оказва прозорец, обхващащ около 80% от средата на платото (за записите от Фиг. 25 и 26 това са областите 3.5 - 5.5 s и 2.4-5.0 s, съответно). Въпреки че изборът на работен прозорец *плато-селект* може да бъде автоматизиран и вменен на *ASDISpec*, опитът показва, че при работа с разнотипни **HDS** проби най-добър е изборът на оператора, направен след оглеждане на профилите и преценка на оптималната област за *плато-селект*. Веднъж дефиниран последният се задава в *ASDISpec* и остава валиден за цялата серия измервания.

Тествани бяха различни симетрични интервали на изглаждане (смутиране) $\pm X$ (където X са съответно точките преди “-“ и след “+” текущата в интервала) по трите вградени в *ASDISpec* алгоритъма. Тъй като ефективността на изглаждане на белия шум е пропорционална на корен квадратен от интеграционното време, следва да се очаква, че тя ще се подобрява при обхващане на по-голям брой точки в интервала на изглаждане. Това е видно от резултатите на Фиг. 26 и тези в таблица 7. Съпоставяйки данните за RSD_R от таблица 7 се вижда че приложението на трите изглаждащи алгоритъма дава приблизително еднакви резултати с лек превес в ефективността на *Savitzki Golay* и *Moving Average*. При последния флукуациите на сигнала се тушират по-добре, но същевременно се получава по-значима деформация (конволюция) на първичния сигнал (Фиг. 26 Ж). Използването на *Savitzki Golay* подхода, при малък брой точки за изглаждане може да внесе артефактни вариации в сигналния запис (поради заложения в него стремеж към полиномни апроксимации от по-висока степен), но с увеличаване на броя точки, неговата резултатност се изравнява с тази на *Moving Average*. Предимство на този филтър е, че при изглаждане на суровия запис не се променят основни характеристики на сигнала, като симетрия, площ, център на тежестта и всички линейни наклони. Установихме, че използването на полиноми с по-висока от 2 степен не е оправдано в случая.

Таблица 7. Обработка на **ASDI-FAAS** сигнали за Cu в 20 % NaCl ($T_i=3s$). Отчетена абсорбция след различни модели на изглаждане като **PH** средна стойност в прозорец и съответното RSD_R %

СИГНАЛИ		ИЗМЕРВАНЕ В ПЛАТО		<i>PH</i>	<i>RSD_R</i>
Модел на изглаждане		Профил	Start - End /s	A	%
<i>Суров</i>	<i>Точки</i>	Тотал	0.4 - 9.2	0.0053	109.4
		Отпечатък	1.1- 6.0	0.0090	50.2
		FWHM	1.5 - 5.5	0.0103	32.3
		Плато-селект	2.4 - 5.0	0.0107	29.1
		Плато-1s	3.0 - 4.0	0.0108	29.7
<i>M'Median</i>	$\pm X$	Тотал	0.4 - 9.2	0.0052	92.1
	± 10	Отпечатък	1.1- 6.0	0.0089	34.0
	± 10	Плато-селект	2.4 - 5.0	0.0105	5.7
	± 40	Плато-селект	2.4 - 5.0	0.0105	4.1
<i>Sav.Golay</i> (2 степен)	± 10	Тотал	0.4 - 9.2	0.0053	91.9
	± 10	Плато-селект	2.4 - 5.0	0.0106	5.6
	± 20	Плато-селект	2.4 - 5.0	0.0106	4.8
	± 40	Плато-селект	2.4 - 5.0	0.0107	3.5
	± 80	Плато-селект	2.4 - 5.0	0.0106	4.8
<i>M'Average</i>	± 10	Тотал	0.4 - 9.2	0.0053	90.7
	± 10	Отпечатък	1.1- 6.0	0.0090	33.8
	± 20	Плато-селект	2.4 - 5.0	0.0106	3.7
	± 40	Плато-селект	2.4 - 5.0	0.0106	3.7
	± 60	Плато-селект	2.4 - 5.0	0.0102	6.6
<i>4 N Ansamb. u</i> <i>M'Average</i>	± 20	Плато-селект	2.4 - 5.0	0.0109	1.51

Установено бе значимо изглаждане за обхвати над 20 точки. За над 80 точки (>1.5 s) е видна деформация на сигнала (Фиг. 26 Ж). Ето защо при **ASDI-FAAS** следва да се препоръча използване на филтрите *Moving Average* или *Savitzki Golay* (2 степен) при брой на точките ± 20 или ± 30 .

Ансамбловото усредняване изглажда шума и подобрява повторемостта теоретично с $N^{1/2}$ (N-брой усреднени реплики) [32, 145, 179, 222]. Важно негово достоинство е открояване на профила на сигнала (Фиг. 25). Причината е, че ансамблово усреднената резултантна е състоятелна и неизместена оценка на действителния профил за конкретна проба. Затова, огледът на усреднения сигнал позволява по-коректен избор на оптималния прозорец от платовидната част за указване на *плато-селект*. В този смисъл ансамбловото сумиране е особено полезно при работа със сигнали, близки до **LOD**.

Ако сигналът в участъка на платото не е засегнат от дрейф, то отчетеното SD_R (в рамките на *плато-селект* от ансамбовия профил) ще е случайна величина, повлияна само от флукуациите на шума, т.е RSD_R е адекватна оценка на повторемостта. Ако обаче, в профила присъства дрейф, то SD_R ще отразява както случайните сигнални флукуации, така и системното изменение. В такъв случай, SD_R не е адекватна оценка на повторемостта и следва да се замени със SD_N (изчислено на база на N на брой резултата за **PH** от N реплики). Пример за това са оценките на профилите от Фиг.25, където се получава $RSD_R = 2.6$ % на ансамблово усреднената реплика и $RSD_N = 1.57$ (N=10), съответно.

IV.3. ДИСКРЕТНО ПУЛВЕРИЗИРАНЕ НА КОНЦЕНТРИРАНИ РАЗТВОРИ НА РАЗНОТИПНИ МАТРИЦИ

IV.3.1. Дефиниране на критериите за ефективност на работа с разтвори с високо матрично съдържание.

Оптималното матрично съдържание в работните разтвори при FAAS анализ, се определя от вида на пробата, нивото на измервания аналит и работната област на метода, а също и от поносимостта на измерителната система към работа с подобни разтвори.

В раздел II подчертахме че, факторът на разреждане DF се отразява двупосочно върху FAAS измерванията. При работата с ниски фактори е възможно определяемите елементи да останат в по-високи концентрации. Постига се по-качествено измерване, в смисъл, отчитане на сигнали над границата на откриване при по-добро съотношение сигнал/шум и по-малък относителен принос на случайните замърсявания или загуби от процеса на пробоподготовка. Негативите бяха обстойно коментирани в раздел II и са свързани с увеличаване на матричните ефекти, обременяващи анализа. При условия на успешно отстранени кумулативни пречения чрез системата ASDI-FAAS важен е въпросът - до каква степен стремежът за намаляване на DF е оправдан.

IV.3.2. Обобщен критерий за ефективността на работа с матрични разтвори с нисък фактор на разреждане.

Предлагаме количествен критерий, оценяващ ползата от работа с HDS разтвори с оглед подобряване границите на определяне на метода и разширяване възможностите за анализ на микроследови съдържания с ASDI-FAAS. Критерият нарекохме **индекс на печалба** (*gain index - GI*). Той бе формиран на въз основа на следните логични връзки.

Инструменталната граници на откриване се изчисляват по моделното уравнение:

$$LOD = \frac{k \cdot SD^0}{m} \quad \text{уравн. (21) ,}$$

където: k - е фактор, зависещ от избраната статистическата сигурност (най-често се приема $k=3$ за $P=99.7\%$ - нормално разпределена величина) [23, 32]; SD^0 - представлява стандартното отклонение на сигнала на празната проба (разтвор на матрицата без аналит), а m - е чувствителността (наклона на калибрационната функция сигнал/концентрация за конкретната матрица).

Коментирано бе, че инструменталните граници на откриване при работа с максимално разредени разтвори (LOD_d) се доближават до фундаменталните такива. При работа с HDS отчетените граници на откриване (за концентрирани разтвори - LOD_c), по правило са по-високи и нарастват с нарастване на матричното съдържание. Характеризирането, обаче, на *тоталния аналитичен процес* - изисква оценка на методологичните граници на откриване - $MLOD$, т.е. крайните изчисления

обикновено касаят съдържанието на анализа отнесено, към количеството на изходната проба (сухо вещество).

Използвайки уравн. 21, и приемайки, че за прости манипулации приносът от процедурата на претегляне и разтваряне към случайната грешка е пренебрежимо малък спрямо този от инструменталното измерване, то **MLOD** ще е резултатна на съответно постигнатата инструментална **LOD**, умножена по фактора на разреждане **DF**. Тогава за случаите на разредени и **HDS** разтвори ще получим:

за разредения разтвор

$$MLOD_d = \frac{3SD_d^0}{m_d} \cdot DF_d$$

уравн. (22)

за концентрирания разтвор

$$MLOD_c = \frac{3SD_c^0}{m_c} \cdot DF_c$$

уравн. (23)

където, с долен индекс – "d" са представени величини за разредени разтвори (стандартни условия) а със "c" за **HDS** разтвори, съответно. Можем да изведем индекса на печалба **GI**, показващ колко пъти е снижена методологичната границата на откриване при работа с **HDS** в сравнение със стандартните условия на работа с разредени разтвори. Изхождайки от уравнения (22) и (23) **GI** се получава от следното отношение:

$$GI = \frac{MLOD_d}{MLOD_c} = \frac{SD_d^0 \cdot m_c \cdot DF_d}{SD_c^0 \cdot m_d \cdot DF_c} \quad \text{уравн. (24)}$$

От уравнение 24 се вижда, че ползата от използването на по-нисък фактор на разреждане зависи от това, до колко ще се понижи чувствителността (в резултат на повишеното матрично съдържание) и ще нарасне шума (стандартното отклонение) и дали резултатният ефект ще бъде компенсирал от отношението **DF_d/DF_c**.

Ако са в сила следните условия:

- Моделът е близък до хомоскедастичен - Дисперсиите на измерените сигнали, в това число и на празната проба, не се различават значимо в областта на калибрационната функция. Следователно стандартното отклонение на сигнала на измервания аналит в матрицата е равно на това на празната проба съдържаща същата матрица - **SD = SD⁰**
- Измерените сигнали и статистическата им оценка са получени за едни и същи концентрации на анализа в разредения и концентрирания матричен разтвор.
- Измерванията са направени в линейната област на зависимостта сигнал/концентрация

то можем да заместим в уравн. 24 стойностите за чувствителността и стандартното отклонение от следните техни изрази:

$$SD_d^0 = SD_d = \frac{\bar{X}_d \cdot RSD_d}{100}; \quad SD_c^0 = SD_c = \frac{\bar{X}_c \cdot RSD_c}{100}, \quad \text{и} \quad m_d = \frac{\bar{X}_d}{C_a}; \quad m_c = \frac{\bar{X}_c}{C_a}$$

Където **RSD** е относителното стандартно отклонение (в проценти) на сигнал на аналит с

концентрация C_a в разреждения и концентрирания разтвор; а X_d или X_c - съответно средните стойности на сигналите за концентрация C_a в разреждения и концентриран разтвор. Резултатът е следния:

$$GI = \frac{RSD_d \cdot DF_d}{RSD_c \cdot DF_c} \quad \text{уравн. 25}$$

Така формулираният индекс на печалба GI бе изчисляван, използвайки отношението на експериментално отчетените стойности от RSD за разреждени и концентрирани разтвори и двата фактора на разреждане.

Достоинства на избрания GI критерий са:

❶ индексът не се влияе от избора на статистически нива на значимост (стига те да са еднакви при концентрирани и при разреждени разтвори), а също е еднакво валиден за оценка на понижението на границата на откриване и на границата на определяне;

❷ в него се съдържат в явен вид основните величини и посоката им на действие;

❸ той е безразмерна величина;

IV.3.3. Изчисляване индекса на печалба при ASDI-FAAS дозиране на пробни разтвори с високо матрично съдържание на разнотипни матрици.

Изследвани бяха осем вида матрици, от които са приготвени серии от водни разтвори с нарастващо солево съдържание в интервала - 1 до 50 % - представени на таблица 8.

Таблица 8. Матрични разтвори изследвани при ASDI-FAAS измерване

МАТРИЦА	КРАТКО ОЗНАЧЕНИЕ	ПРОБЕН РАЗТВОР g /100 g BDW					
H ₃ BO ₃				5	2	1	
K ₃ BO ₃			20	10	5	2	
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	(Al.Stip.)	20 t	15	10	5	2	
NaCl		30	20	10	5	2	
C ₃ H ₄ (OH)(COOH) ₃	(CITRIC ACID)	50	30	20	10	5	2
C ₃ H ₄ (OH)(COONH ₄) ₃	(NH ₄ CIT)	50	30	20	10	5	2
NH ₄ NO ₃		50	30	20	10	5	2
NH ₄ F		50	30	20	10	5	2

Селекцията на изучаваните обекти бе извършена по следните съображения:

Подбрани са чисти материали, които се използват в различни производства на микроелектрониката като контролът на метали в тях се изискваше от предприятия от тази сфера в Пловдивска област [223]. Тестваният набор съдържа вещества с различен и подобен тип с разнообразни физични и химични свойства. Включени са метал съдържащи и амониеви соли на силни и слаби неорганични и органични киселини. NH₄F е лесно разтворима и термично нестабилна сол. Подобна на нея е NH₄NO₃ който притежава неограничена разтворимост във вода. Като

ограничено водоразтворима сол бе включена и амониево-алуминиева стипца, съдържаща Al – елемент подчертано проблемен при FAAS анализ, поради склонността си да образува термоустойчиви съединения. Относително термоустойчива сол е и NaCl. Слабо разтворими са H_3BO_3 и K_3BO_3 .

Този състав позволява да се правят съпоставки на поведението на водните разтвори на различни соли, както и на киселини - минерални и органични. Изследваната група не съдържа силно токсични или взривоопасни вещества, застрашаващи експерименталната работа при високите работни концентрации. Справочни данни за основни физически параметри на изследваните вещества са представени на таблица 9.

Измервани бяха два елемента - Cu и Pb, които са често обект на анализ чрез FAAS и се откриват като микроследи в посочените чисти вещества до нива $Cu < 1.10^{-5}\%$, $Pb < 5.10^{-5}\%$. Двата метала имат сходно аналитично поведение, което предполага по-голяма сигурност на наблюдаваните тенденции. Абсорбционните им резонансни линии са в УВ диапазона. Те са с близък йонизационен потенциал (Cu-7.72 eV, Pb-7.42 eV). Определянето на мед е с добра чувствителност при FAAS анализ – характеристична концентрация – $0.03 \mu g ml^{-1}$, а анализът на олово е три пъти по-слабо чувствителен – характеристична концентрация $0.07 \mu g ml^{-1}$ [30].

Таблица 9. Физични параметри на вещества включени в изследването [224]

МАТРИЦА	$M [g mol^{-1}]$	$d [g cm^{-3}]$	$TT [^{\circ}C]$	$TK [^{\circ}C]$	Разтворимост в 100 g H_2O	
					20 $^{\circ}C$	100 $^{\circ}C$
H_3BO_3	61,8	1,44	Разл.	300	5	39,7
Al.Stip.	453,3	1,64	120	200	15	Разл.
NaCl	58,4	2,16	800	1440	36	39,1
CITRIC ACID	192,1	1,54	153	Разл.	144	-
NH_4NO_3	80,0	1,73	169,6	Разл.	178	1010
NH_4F	37,0	1,32	Разл.	Летл.	50 (0 $^{\circ}C$)	-

M-моларна маса, *d* от. – относително тегло; *TT* - Температура на топене ; *TK* - Температура на кипене

Начин на работа - Работните разтвори бяха приготвени от хомогенни (въздушно сухи) изходни вещества с квалификация р.а. и двойно дестилирана вода. От изследваните вещества бяха претеглени съответните количества и прехвърлени в мерителни колби от 250 ml за получаване на най-концентрирания разтвор. От него са приготвени след разреждане сериите от разтвори с матрични концентрации, изброени на таблица 8. Всеки от получените матрични разтвори бе разделен в два съда, обозначени като - "нулев" и "дотиран" чрез отпипетиране на по 10 ml работен разтвор в 12 ml полипропиленови конични епруветки с плътни запушалки. Вторите бяха дотирани с $Cu 2 \mu g ml^{-1}$ и $Pb 4 \mu g ml^{-1}$, и техните сигнали бяха отчитани спрямо съответстващите им "нулеви" аналози. За да се предотврати изпарението на разтвора, епруветките се затварят с плътни запушалки, като същите се свалят непосредствено преди пробовземане. Инструменталните условия на ASDI-FAAS измерванията са представени в таблица 10.

Таблица 10. Инструментални условия за **FAAS** измерване на абсорбционните сигнали за мед и олово в разнотипни по вид и концентрация разтвори импулсно въведени с **ASDI-FAAS**.

Елементи	Cu	Pb	ASDI
Аналитична линия (nm)	324.8	217.0	$V_a = 6.4 \text{ ml min}^{-1}$ (по дестилирана вода)
Спектрален процеп (nm)	0.7	0.7	Време на инжекция $T_i = 2.5 \text{ s}$
Захранване на лампата (mA)	15	10	Промиване с BDW за 25 s
Разход въздух/ацетилен (деления)	Оптимално за матрицата		AZ 3 s преди инж.
Височина на наблюдение в пламъка (mm)	Оптимално за матрицата		Изглаждане на сигнала <i>Mov. Aver</i> ± 10 т
Отчитане на сигнала <i>плато-селект</i>	PH		Темперирание на системата съгласно задачата на експеримента
Деутериев коректор	ON		Брой реплики за всяка проба N = 10

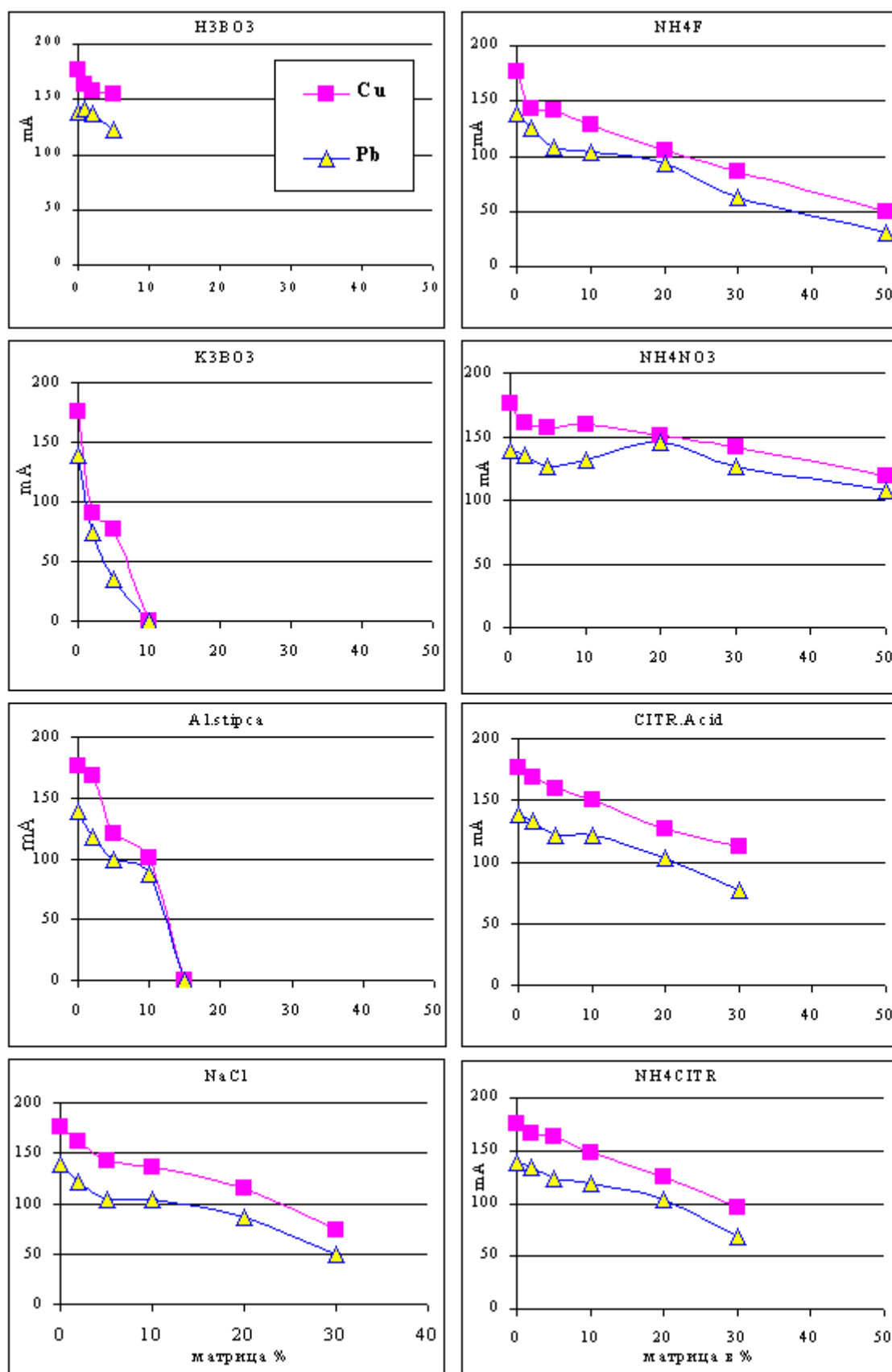
За двата елемента Cu и Pb бяха измерени по десет реплики от изследваните матрични разтвори. Нетните сигнали на дотираните разтвори бяха изчислени след коригиране по съответствания "нулев" разтвор на матрица. Отчетени бяха средните **PH** стойности и относителните стандартни отклонения за всяка матрица. Графиките на Фиг.27 показват прогресивно подтискане на абсорбционните сигнали с нарастване на солевото натоварване. Влиянието върху двата елемента е сходно. Нормално е да се очаква, че факторите определящи ϵ_n (вж. Фиг.1) не са строго специфични за даден елемент, а зависят от макро състава на разтвора. Картината бе очаквана, защото се съгласува с коментирания в IV.1.2. тенденции за транспортни пречения, характерни при **HDS**. Например резултатите за NaCl от Фиг. 27 са сходни с тези от Фиг. 13 (получени в университета в Аликанте от друг апарат и дозираща система).

Дори и при работа с малки пробни обеми, при многократни реализации бе наблюдавано блокиране на пулверизатора за разтворите на 15% стипца, 5% калиев бромид, 50 % лимонена киселина. При други проби – 2% K_3BO_3 , 5% H_3BO_3 , макар че не се стига до блокиране на пулверизатора, стабилността му на работа се влошава и повторемостта на резултатите бе незадоволителна. Тези прояви отговарят на наблюденията и оценките върху аерозолна генерация при **HDS** (вж. Фиг.8).

Оправдаха се очакванията за сериозно влияние на матрицата при работа с K_3BO_3 и Al.Stip. При тях, дори 2% разтвори показват видимо намаление на отчетените абсорбционни стойности. Калиевият борат предизвиква по-силно подтискащ сигналите ефект от H_3BO_3 . Матричният ефект вероятно се засилва от присъствието на алкалния елемент.

Присъствието на ниски концентрации органична матрица оказва слабо влияние на чувствителността. Органиката гори лесно и не внася компоненти, различни от тези на горивната смес. Наблюдаваното поведение на NH_4CIT не се отличава от това на самата органична киселина.

Фигура 27. Усреднени абсорбционни сигнали (PH) за $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu и $4 \mu\text{g ml}^{-1}$ Pb от 10 паралелни реплики с ASDI-FAAS дотирани в разнотипни матрични разтвори .



Сигналите за Cu и Pb бяха най-слабо повлияни от присъствието на NH_4NO_3 . Това потвърждава пригодността на тази сол като освобождаваща добавка. Интересно е поведението на NH_4F -та матрица. Матричният ефект при тази термично нестабилна и лесно разтворима сол се изразява в 40% подтискане на сигналите за 20% матрици. Не е ясно дали тук става въпрос за пречения в пламък или по-силно проявени транспортни загуби. За съжаление тази сол не бе сред изследваните за транспортна ефективност. Ще споменем, че поради ниската моларна маса на NH_4F (табл. 8), разтворите ще съдържат относително най-много молни части сол в сравнение с останалите матрици. Тази сол позволява инжектиране на 50% разтвори, но загубата на сигнал е над 2 пъти.

Алуминиевата стипца показва силен матричен ефект, вероятно отнасящ се към транспортно и физично пречене. В случая на двата изследвани елемента химично влияние в газова фаза върху генерацията на САФ от страна на Al не се очаква.

Според отчетеното матрично влияние веществата могат да бъдат подредени в следния ред:

NH_4NO_3 – най-слабо пречеща матрица, възможности за работа и с над 50 % разтвори

CITRIC ACID и NH_4CIT среден матричен ефект и работа с разтвори до 50%, но лимонената киселина води до запушване и блокиране при работа с 50% разтвори,

NH_4F – относително силен матричен ефект

H_3BO_3 - слабо разтворима, среден матричен ефект, но сериозни проблеми при пробовъвеждане и невъзможност за работа с разтвори над 5% поради ниската си разтворимост

Al.Stip. – трудна за анализ матрица със силен матричен ефект .

NaCl и K_3BO_3 най-силно проявени матрични ефекти и склонност към блокиране.

Нулирането по чиста матрица позволява елиминиране на възможната неселективна абсорбция, но въпреки това експериментът бе проведен при включен деутериев коректор (както би следвало да се работи при реални проби), с което бе отчетен и приносът на фоновата корекция към общата инструментална невъзпроизводимост.

Матричното натоварване освен върху чувствителността, влияе силно и върху повторемостта на резултатите. Количествен израз на това сумарно влияние е относителното стандартно отклонение. Резултантните RSD стойности от абсорбционните сигнали на Cu и Pb за набора тествани матрици са представени в таблица 11.

Глобалният ефект от анализа на разтвори с намален фактор на разреждане за всяка матрица бе оценен чрез GI критерия съгласно формулировката дадена в IV.3.1. и уравн. 25. GI изчислявахме спрямо стойности за RSD_d , получени при работа с пробни разтвори, съдържащи 2% матрица ($DF_d = 50$), като приемаме че за тях е възможно и конвенционално CN пробовъвеждане. За борна киселина, GI бе изчислен спрямо проба със съдържание 1%, поради тежестта на матрицата. Постигнатите чрез ASDI-FAAS анализ на HDS индекси на печалба са дадени в таблица 11. Изчисленията сочат, че подходът за инжекционно дозиране на разтвори с понижен фактор на разреждане позволява

значително разширяване на способностите на FAAS за определяне на микроследови съдържания в изходните проби. Постигнати са индекси на печалба до 10 за по-податливите на работа с HDS обекти. Следователно, предложената ASDI-FAAS система и режим на дозиране на разтвори с високо солево съдържание снижават с около порядък методологичните граници на откриване на FAAS в сухо вещество, спрямо конвенционалните методики.

Познаването на конкретното поведение на всяка матрица позволява да се прецени до къде са оправдани усилията за създаване условия за пробовъвеждане на HDS разтвори. В този смисъл проследяването на тенденциите на промяна на GI с нарастване на матрично съдържание позволява да се изберат препоръчителни DF за анализ. Фиг. 28 представя тези тенденции за изследваните матрици. Условно разделихме обектите в две групи: i) матрици, при които не се достига екстремум на GI (Фиг.28 А) и следователно могат да се търсят начини за въвеждане на още по-концентрирани разтвори (NH_4NO_3 , CITR.ACID, Al.Stip., K_3BO_3 и H_3BO_3) и ii) матрици, за които GI минава пред максимум или стига до насищане (Фиг.28 Б) при инжектиране на много високо концентрирани разтвори (NH_4CITR , NH_4F и NaCl). В този случай матричните ефекти са доминиращи и е уместно усилията да се насочат към подходи за тяхното редуциране.

Фигура 28. Условно групиране на матриците съгласно демонстрираните от тях стойности на GI при ASDI-FAAS анализ на HDS (използвани са данните за Cu от табл 10).

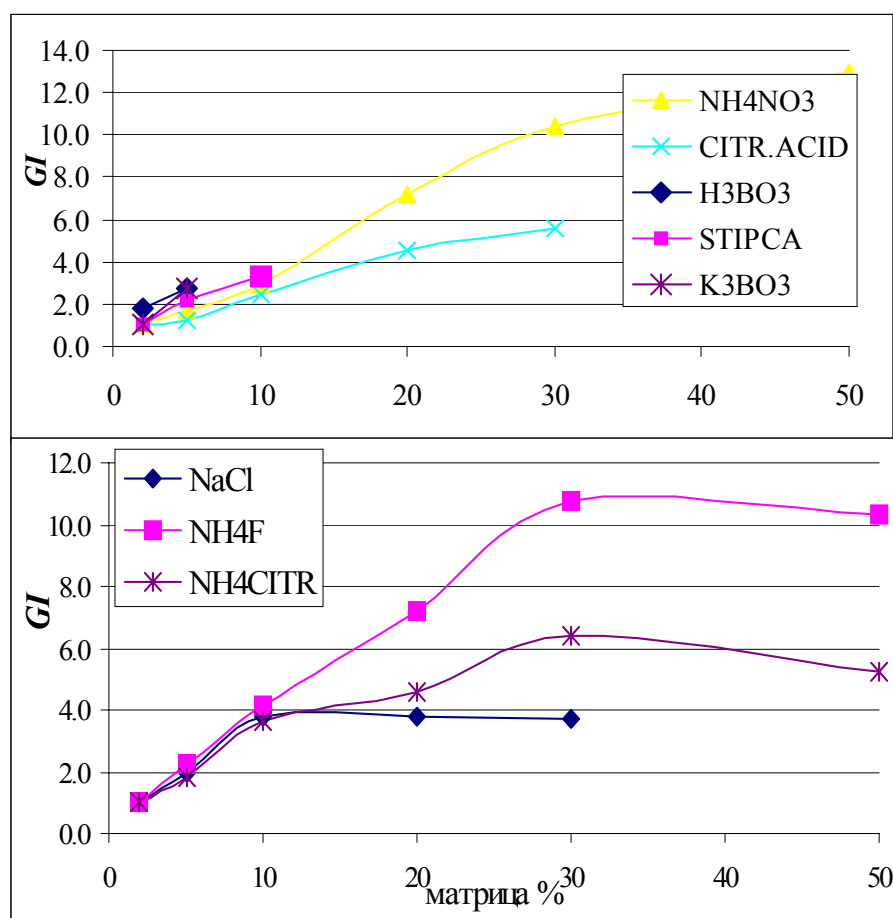


Таблица 11. ASDI-FAAS резултати от темперирани при 25, 50 и 80⁰ С на 8 матрици дотирани с Cu и Pb като средни **PH** стойности (10 инжекции), *RSD* % за всяка матрица и индекси на печалба **GI**, изчислени спрямо матрични разтвори 2% (при H₃BO₃ - спрямо 1%) за 25⁰ С.

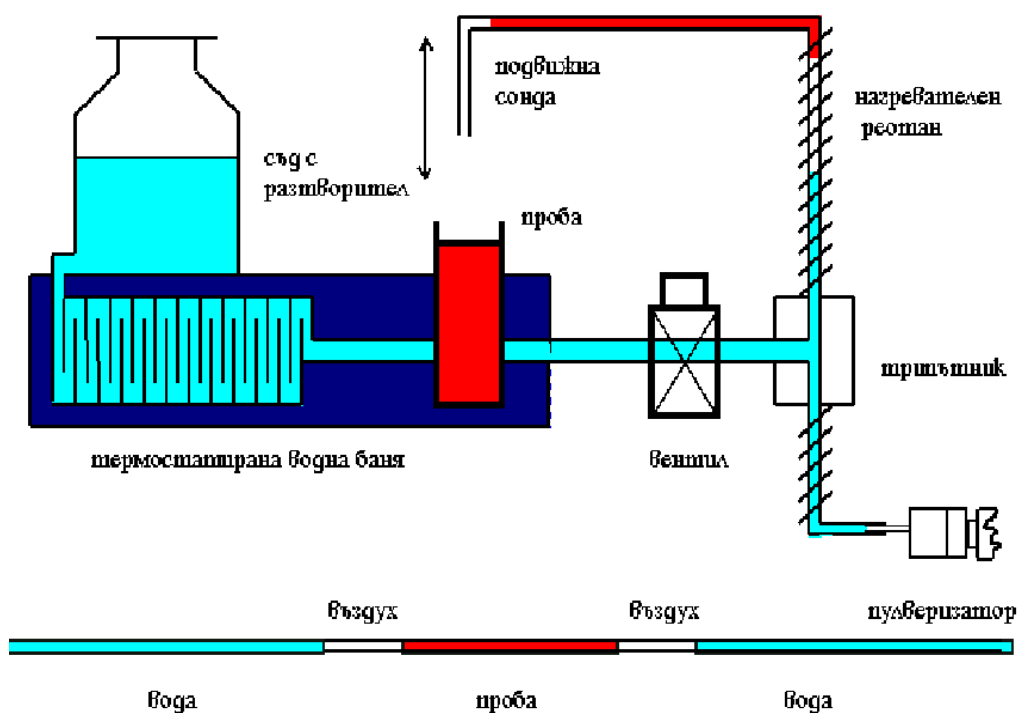
IV.4. РАБОТА СЪС ЗАГРЕТИ РАЗТВОРИ

Ограниченията за внасяне на концентрирани разтвори вследствие на ниската разтворимост при стайна температура на някои от изследваните вещества, както и проблемът със значителното транспортно пречене при разтвори с висок вискозитет и плътност, породиха идеята да експериментираме пробовъвеждане на загрети **HDS** разтвори.

Загриването на разтвори при работа с "трудни матрици" не е обичайна практика. В литературата рядко се откриват подобни подходи. Повишаването на температурата на пробните разтвори при **FAAS** води до повишаване на чувствителността, но ефектът не е толкова значим, за да оправдае рутинното му използване [4, 225, 226], освен ако не се работи с вискозни проби [198].

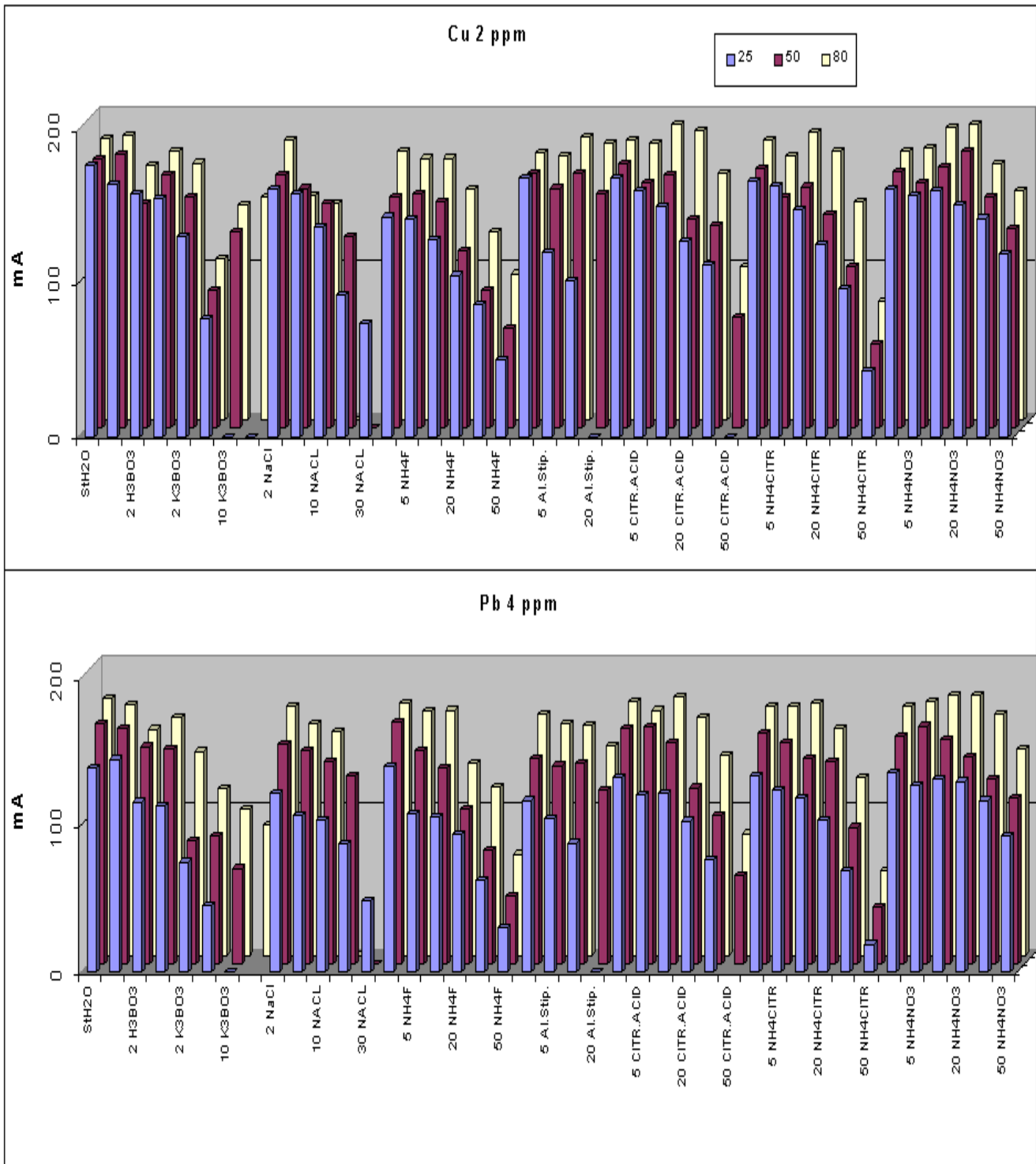
За провеждане на изпитанията със загрети разтвори **ASDI** установката бе видоизменена както е представено на Фиг.29.

Фигура 29. Схема на системата **ASDI-FAAS**, пригодена за темперирание.



Епруветките с проби бяха поставени в термо-регулируема водна баня, монтирана върху автоматичния пробоподавач на мястото на карусела. Изпитанията показаха, че е необходимо загряване и на миещия разтворител. За целта изходната капиляра от съда на разтворителя бе свързана към серпентина от полиетиленова найлонова тръбичка (с диаметър 4 mm и дължина 1 m), потопена във водната баня. По този начин пробните разтвори и миещият разтворител се загряват до еднакви температури. За да не се охладят разтворите по пътя до пулверизатора, транспортните капиляри бяха увити с танталов реотан, свързан към управляем източник на напрежение.

Фигура 30. Влияние на температурата (25,50 и 80 °C) върху ASDI-FAAS сигналите на Cu и Pb.

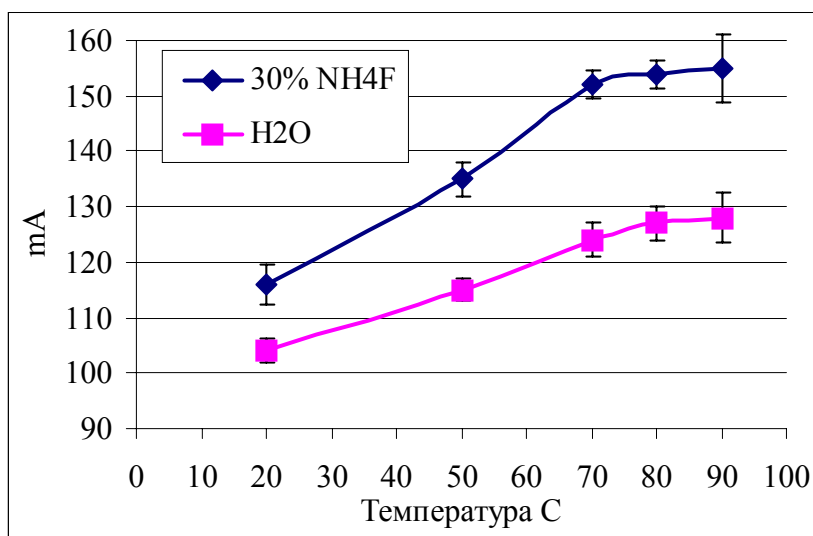


Проведено бе наблюдение на сигналите за двата елемента олово и мед в набора матрици от предходната точка при **ASDI-FAAS** дозирание на загрети пробни разтвори и миещ разтворител. Температурата бе варирана в интервала от 20 до 90 °C. Фиг. 30 представя **PH** на абсорбционните сигнали при три различни температурни режима - 25, 50 и 80 °C. Резултатите от фигурата и таблица 11 позволяват да се направят следните обобщения:

- Интензитетът на абсорбционните сигнали нараства с повишаване на температурата, като относителната промяна е по-голяма при по-концентрираните матрици. Особено благоприятно е загряването при работа с разтвори над 20 % **HDS**, където чувствителността нараства с около 50%.
- Най-значим е ефектът при разтвори на NH_4F , където загряването води до почти двойно повишение на чувствителността.
- Температурния ефект е по-изразен при елемента Pb от колкото при Cu. Загряването подпомага формирането на **САФ** за по-нечувствителния елемент.
- Важно предимство на работата с горещи разтвори е възможността за въвеждане на по-концентрирани **HDS** проби от ограничено разтворимите вещества - H_3BO_3 , K_3BO_3 , Al.Stip.
- Разтворимостта на NaCl слабо се променя с температурата. Освен това за концентрации над 10% загряването стимулира по-бързо отлагане на налепи по пулверизатора и го блокира. Следователно при **HDS** разтворите от NaCl, загряване не се препоръчва.

Изследвания с по-малки стъпки на вариране на температурата показаха, че промяна от 2-3 °C не оказва съществено влияние върху аналитичните резултати. Загряване над 85 °C води до проблеми с повторемостта на измерванията - илюстрирано за разтвори на NH_4F на Фиг. 31. В рамките на 70-80 °C се наблюдава насищане на ефекта, поради което този температурен интервал бе препоръчан като оптимален за работа на **ASDI-FAAS** със загрети разтвори.

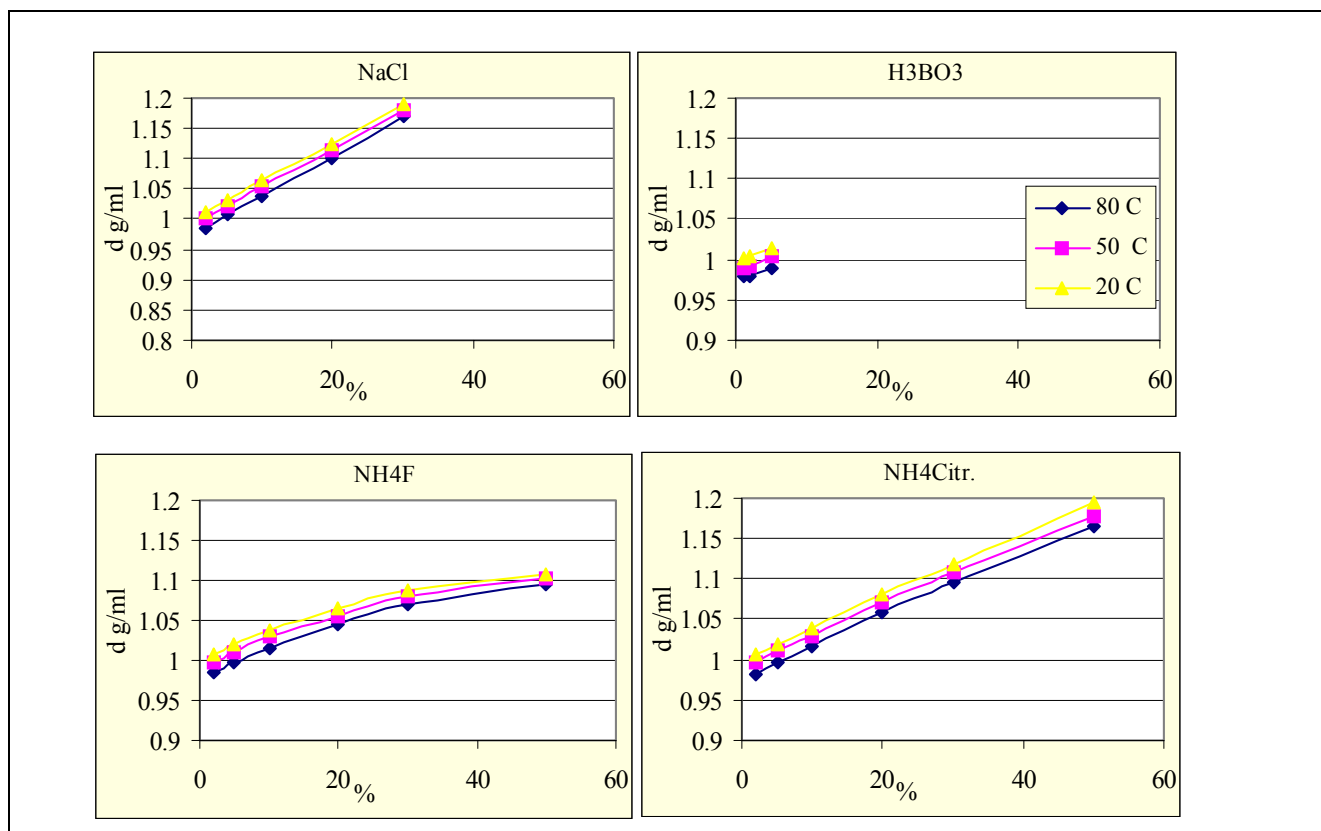
Фигура 31. Влияние на температурата върху **ASDI-FAAS** абсорбционни сигнали при инжектиране на водни и 30 % NH_4F проби дотирани със $\text{Cu } 2 \mu\text{g ml}^{-1}$.



Далеч сме от претенции за обхватно изследване на влиянието на температурата върху аналитичните особености на дозиране на високо концентрирани разтвори в FAAS, но ще отбележим следните няколко момента.

С помощта на аерометри бяха измерени плътностите на изследваните матрични разтвори при различни концентрации и температури. Резултатите са представени на Фиг. 32.

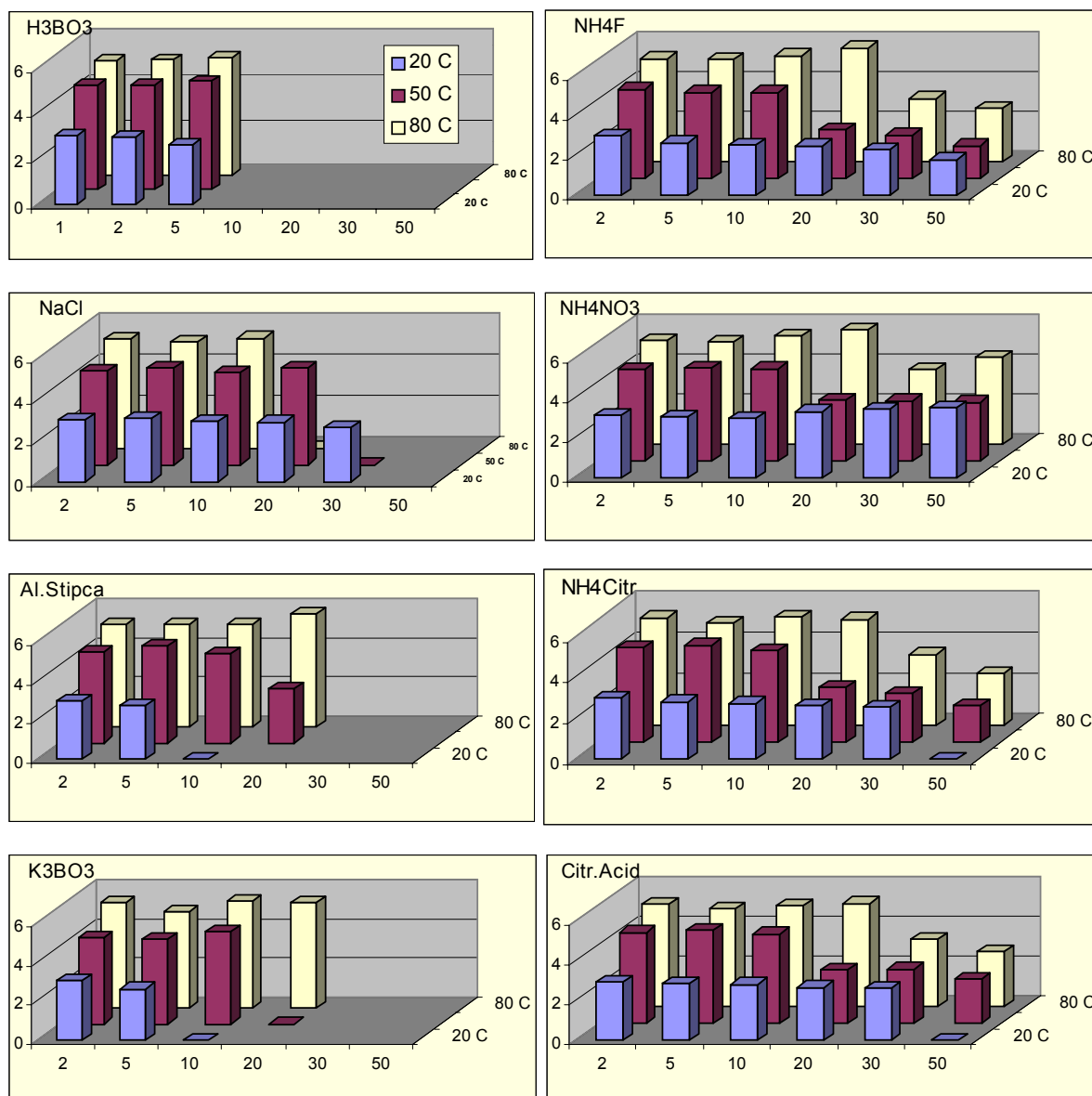
Фигура 32 Изменение на плътността $d \text{ g ml}^{-1}$ на пробните разтвори в зависимост от съдържанието на матрица и температурата на загряване.



Плътността нараства с около 20% в интервала на матрично съдържание от 2 до 50 %. Изключение прави NH_4F , където нарастването е два пъти по-малко. Съпоставяйки това с наблюдаваните матрични ефекти предполагаме, че повишаването на плътността при HDS е важна, но не основна причина за транспортното матрично подтискане. От друга страна, в температурния интервал от стайна до 80 °C плътността на пробните разтвори се понижава едва с 2-3 %. От това, че на "горещо" чувствителността е до два пъти по-висока, следва че промяната на d в разтворите при загряване не е пряко свързана с намаляване на матричните ефекти.

Температурата съществено влияе върху количеството на инжекцията. При ASDI-FAAS обема (масата) на дозараната проба се определя от времето за инжекция T_i и постигнатата обемна скорост Q_i (уравн. 20), а последната, както бе коментирано, зависи от физическите параметри на пробния разтвор. Фиг. 33 проследява изменението на количеството проба при загряване на разнотипни разтвори.

Фигура 33. Количество проба в g, въведено с 10 ASDI-FAAS инжекции ($T_i=3s$) от различни матрици, temperирани при 20, 50 и 80 °C.

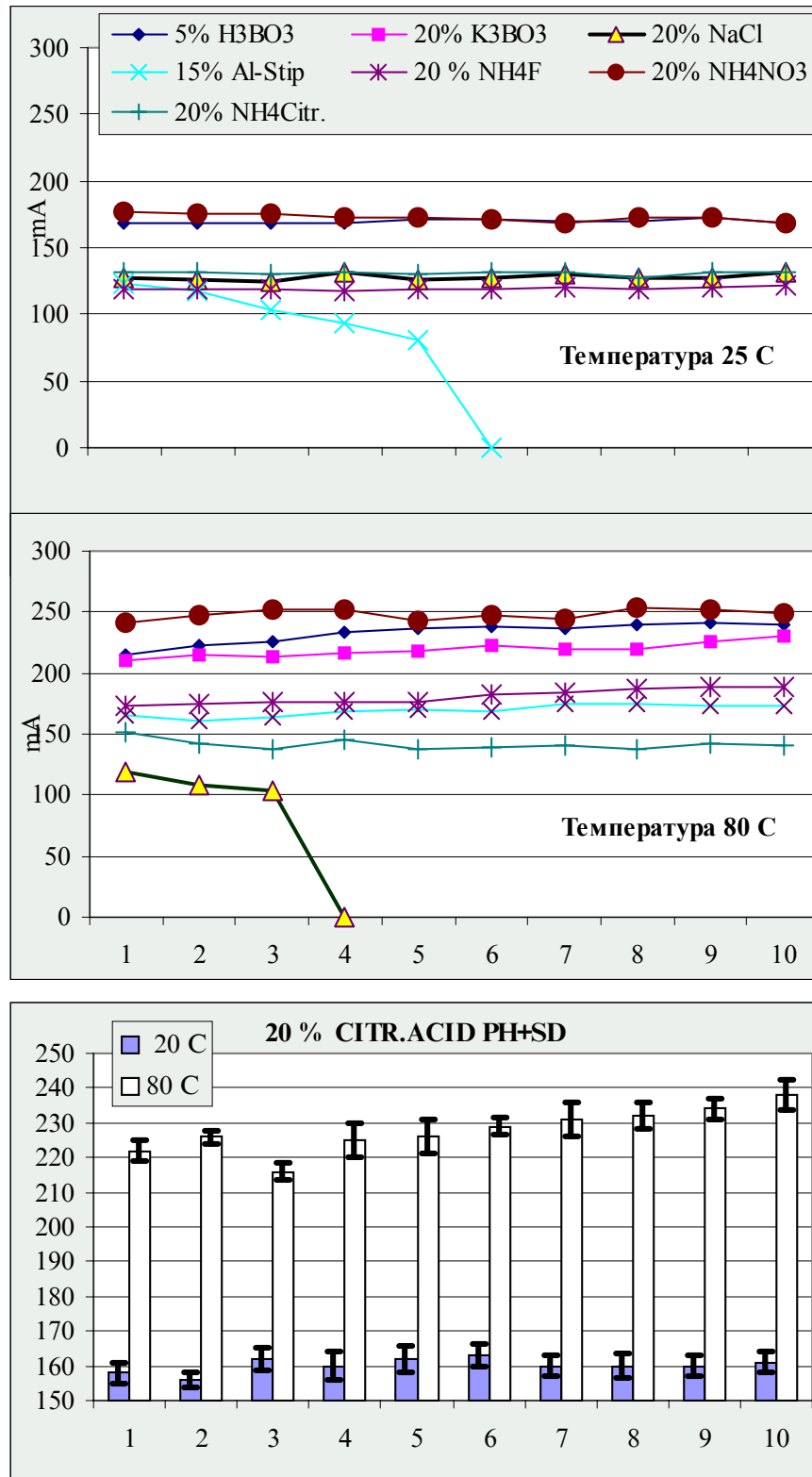


При разредените разтвори не се отчита значима разлика в инжектираните количества. С нарастване на **HDS** се наблюдава намаление на дозите, свидетелстващо за намаляване на Q_I . Различно поведение имат **HDS** разтворите на NH_4NO_3 и NH_4F . При първия с нарастване на **HDS** дозата също се увеличава, а при втория, обратно - дозата намалява. Загряването до 80 °C води до почти двойно увеличение на Q_I . Това корелира, до известна степен, с отчетеното по-горе повишение на чувствителността. Следователно, промяната на Q_I при загряване е доминиращият фактор за повишаването на чувствителността на **ASDI-FAAS** анализа на **HDS** разтвори. Това най-изразително се наблюдава при резултатите, получени за NH_4F .

Включването на допълнителен инструментариум за temperиране към **ASDI-FAAS** усложнява устройството и затруднява автоматизацията на анализа. Затова тествахме стабилността на системата при дълговременно натоварване със загрети **HDS** проби. Надеждността при продължителна работа бе

оценена при непрекъснато **ASDI** дозиране в рамките на един час на 20% разтвори на изследваните матрици (с изключение на 5% H_3BO_3 и 15% Al.Stipca). Експериментът бе проведен при temperиране на пробните разтвори и **WS** при 25 °C до 80 °C .

Фигура 34. Резултати за $2 \mu g ml^{-1}$ Cu като **PH**-средно (10 инжекции) с **ASDI-FAAS** за 10 серии в различни **HDS** при 25 и 80 °C.



На Фиг. 34 са представени усреднените абсорбционни сигнали (**PH**) за $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu за десет серии при двете температури. Всяка серия съдържа 10 измервания. От фигурата може да се проследи дрейфът на чувствителността за различните матрици при стайна температура и при 80°C . Поведението на разнотипните матрици при стайна температура е еднакво стабилно. Изключение правят малко разтворимите соли на Al.Stip. и K_3BO_3 . При наситения разтвор от стипцата загуба на чувствителност се появява още след първите 10 инжекции и води до запушване в 6-тата серия. 20% K_3BO_3 не може да се анализира при стайна температура. Получените при 80°C резултати показват много слаб положителен дрейф на сигнала. Вероятна причина за него е бавното затопляне на смесителната камера на пламъковия атомизатор. Коренно отличаващо се поведение има NaCl, който демонстрира много силен дрейф на "горещо" и бързо запушване на системата.

Отчетената повторяемост на измерванията в сериите за повечето матрици показва относителна стабилност през цялото време на наблюдението. Изключение правят Al.Stip - 20°C и NaCl - 80°C , където се регистрира и влошаване на повторяемостта с времето.

На Фиг. 34 са представени данните от теста за 20 % лимонена киселина като стълбове, съответстващи на средната стойност на **PH** в рамките на всяка серия, със съответната интервална оценка за повторяемостта, изобразена като отсечки с размерност $\pm \text{SD}$ на сигналите в серията. Не се наблюдават статистически значими разлики между стойностите в началото и в края на теста и при двете температури. Тук повторяемостта при 80°C е по-добра в сравнение с тази при 25°C .

Крайна оценка на ефективността на предложения подход за **ASDI-FAAS** анализ на загрети **HDS** разтвори може да бъде направена, сравнявайки стойностите на **GI** за изучаваните разнотипни матрици. В таблица 11 и Фиг. 35 са представени индексите на печалба **GI** за работни температури 25, 50 и 80°C изчислени спрямо **CN** на 2% матрични разтвори при стайна температура.

На фона на общо проявената тенденция на нарастване на **GI** с повишаване на температурата, заслужава да отбележим, че загряване на пробите за анализ е оправдано главно в случаи, когато с повишение на температурата значително се подобрява транспортната ефективност или се повишава разтворимостта на матрицата (т.е. може да се работи с разтвори с по-нисък DF_c). Достигнати са най-високи **GI** за загрети при 80°C 50% разтвори на NH_4F , NH_4NO_3 , CITR.ACID и NH_4CITR . Относително голяма печалба се постига при малко разтворимите матрици, където основното предимство на загряване е въвеждането на по-концентрирани разтвори.

Фигура 35. Индекси на печалба **GI** при определяне на Cu и Pb посредством **ASDI-FAAS** инжектиране на темперирани при 25, 50 и 80 °C високо концентрирани разтвори, спрямо конвенционално въвеждане на 2% матрични разтвори (при H₃BO₃ - спрямо 1%) при стайна температура. (данните са от таблица 11).

IV.5. АНАЛИТИЧНИ ПРИЛОЖЕНИЯ

IV.5.1. FAAS ОПРЕДЕЛЯНЕ НА МИКРОЕЛЕМЕНТИ В ЧИСТИ ХИМИКАЛИ

С новите технологии еволюираха и понятията – чисти химикали, материали с висока степен на чистота, особено чисти вещества, специални химикали и пр. [227]. Потребяваните в микроелектрониката реактиви и суровини са със съдържание на примеси в интервала 5 – 500 $\mu\text{g l}^{-1}$ за течни вещества и под 0.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ за твърди. Ограничения при определяне на следови примеси възникват главно от два фактора: (i) недостатъчна чувствителност на използвания метод и (ii) замърсеността на празната проба, т.е нивото на фона [197]. Предпочитат се аналитични методи с висока детектируемост на микроследи от метали. Слабост на FAAS при подобни задачи е недостатъчната чувствителност за определяне на микроследови съдържания, която често изисква процедури за концентриране. Същевременно при определяне на такива ниски нива въвеждането на допълнителни стъпки в аналитичната схема е нежелателно, поради риска от замърсяване. В този смисъл, възможността за работа с HDS се отразява благоприятно и на двата фактора – подобряват се границите на откриване на метода и концентрацията на анализа в работните разтвори остава по-висока от фона.

Благоприятна особеност на анализа на чисти материали е познаването на състава на матрицата и неговата неизменност при отделните партии. Това на практика означава анализ на еднотипни проби, за които матричните пречения успешно се елиминират по MOSA или посредством калибриране по метода на имитираната матрица, като се използват същите вещества с гарантирана чистота.

IV.5.1.1. ASDI-FAAS определяне на следи от Cu, Bi и Zn в натриев хлорид посредством дозиране на 10% разтвори

Широкото разпространение на обекти с високо съдържание на NaCl – солени води, саламури, електролитни разтвори, биологични разтвори и др. определя интереса към анализа на примесни метали в тази сол [63, 76, 228-230].

Основавайки се на качествата на ASDI-FAAS системата за дискретното пробовъвеждане на разтвори с високо солево съдържание, предлагаме бърз и ефективен метод за FAAS анализ на Cu, Bi, и Zn в чист натриев хлорид. Определянето се извършва без процедури на отлъчване или маскиране, а след разтваряне на 10 g във водно алкохолна смес (10% v/v етанол). Пробните разтвори се въвеждат като дози – “сандвич” тип въздушно сегментиране ($T_i = 2 \text{ s}$) и миеш разтворител – BDW. В условията на 20 s промиване пред всяка поредна инжекция бе доказано, че системата възстановява режима за повторимо отчитане при продължително дозиране.

Инструменталните параметри са представени в таблица 12.

Таблица 12. Инструментални параметри на **ASDI-FAAS** анализ на микроследи в NaCl с въвеждане на концентрирани пробни разтвори.

Елементи	Cu	Bi	Zn	ASDI
Аналитична линия (nm)	324.8	222.8	213.9	V_a (BDW) 6.0 ml min ⁻¹
Спектрален процеп (nm)	0.7	0.2	0.7	Време на инжекция $T_i = 2$ s
Захранване на лампата	15 mA	10 W	10 mA	Време за промиване 20 s
Ацетилен/въздух (дел.)	10/48	10/48	10/50	AZ - 3 s преди инжекция
Височина на наблюдение (дел.)	6	6	7	Изглаждане <i>Mov.Aver.</i> ± 10 т
Спойлер		Разпрашител		Ансамбл. Уср. На 4 репл.
Деутериев коректор		ON		Отчитане PH – плато селект.

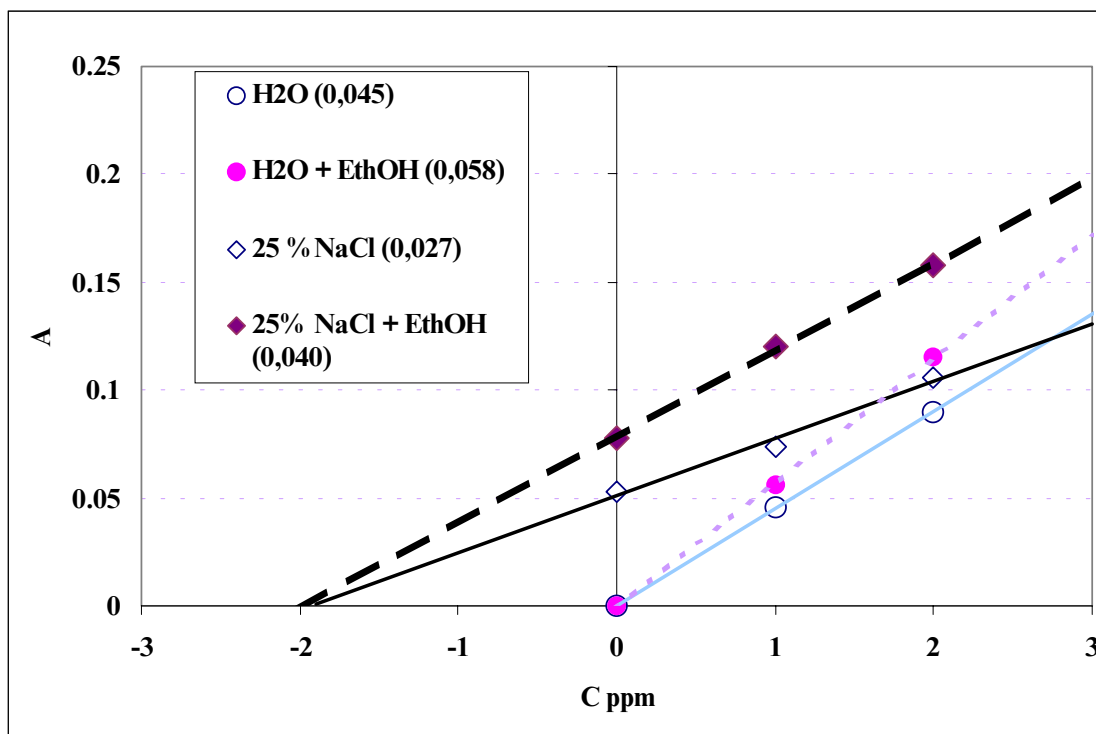
Както бе установено в IV.3.3., **ASDI-FAAS** въвеждането на разтвори NaCl над 10 % **HDS** не води до съществено повишаване на **GI** (таблица 11). Загриването на разтворите оказва отрицателно въздействие и е нежелателно при анализ на NaCl. Изследванията в раздел IV.1.2 сочат, че основната причина за ефекта на подтискане е понижаването на W_{tot} с увеличаване на солевото съдържание. Това е следствие, от една страна, на по-грубо дисперсия първичен аерозол от солевия разтвор, а от друга - намаления d_c параметър на смесителната камера (Фиг.9 и Фиг.10). За да компенсирате в известна степен влиянието на тежката матрица, опитахме добавяне на вещества, подпомагащи процеса на пулверизиране и аерозолен пренос. Внасянето на повърхностно-активни вещества като Triton-X-100 и Thion-80 (0,01%) не подобри характеристиките на анализа.

По-ниски граници на откриване при **FAAS**, както и преодоляване на някои пречения са постигнати чрез пулверизиране в среда на органични разтворители. Свойствата на органичните разтворители да повишават абсорбционните сигнали са добре изучени [94, 231]. Докладвано е повишение на чувствителността между 4 и 10 пъти в зависимост от вида на разтворителя и определяемия елемент. Това направление е изследвано в дисертационния труд на Церовски [64].

Ние избрахме етанол като представител на органичните разтворители, смесващи се с вода, който е с по-лоши показатели от метанола, но не е токсичен. При вариране на компонентите на водно/алкохолната смес се проявяват две противоположни тенденции: с увеличаване на алкохолното съдържание се благоприятства процеса на пулверизиране, но същевременно разтворимостта на NaCl се понижава. Оптимално съдържание на етанол за матрица NaCl бе около 10 % v/v. При него се подобрява както чувствителността, така и повторемостта на измерванията, т.е. способства се за повишаване на **GI**. Разтвори на **HDS**, съдържащи над 25 % NaCl се оказаха нестабилни.

На Фиг. 36 са представени калибрационните прави получени за Cu във водни и водно-етанолни разтвори на 25 % NaCl (търговска сол), и тези от стандарти без съдържание на матрица. В присъствие на етанол наклоните на калибрационните зависимости нарастват, като ефектът е по-силен за **HDS** разтвора, където повишението на чувствителността е с фактор 1.48, докато при водните стандарти факторът е 1.28.

Фигура 36. Калибрационни зависимости сигнал/концентрация за **Cu** във водни стандарти и по метода на стандартната добавка в 25 % NaCl във вода и в присъствие на 10% EthOH (в легендата са дадени наклоните на калибрационните линии).



Оказа се, че деутериевият коректор е затруднен да компенсира ефективно високата неселективна абсорбция при линия на Bi - 222,8 nm при работа с пробни разтвори, съдържащи много висока концентрация NaCl. Решено бе на ASDI-FAAS анализ да бъдат подложени 10% NaCl във 8% етанол. Калибрационните стандарти бяха приготвени в имитирана матрица от чист NaCl, р.а., E. Merck. Резултатите от анализа са представени в таблица 13. Точността на анализа бе оценена по метода добавено – намерено. Постигнат бе аналитичен добив между 92 - 106 %, което бе счетоно за приемливо от гледна точка на измерваните ниски съдържания. Методът е надежден, бърз и поради простотата на изпълнение и ниска себестойност е за предпочитане пред плазмените спектрални методи в случаи, при които броят на определяемите елементи е до 2 –3.

Таблица 13. Оценка на точността на ASDI-FAAS анализа на 10% NaCl разтвор в 8% етанол (N=5, P = 0,95).

Елемент	Резултати от анализа в $\mu\text{g l}^{-1}$		MLOD в кристална сол $\mu\text{g g}^{-1}$
	Добавено	Намерено	
Cu	50	46 \pm 3	0.1
Bi	500	530 \pm 30	1.3
Zn	25	23 \pm 2	0.1

IV.5.1.2. ASDI-FAAS определяне на следи от Cu, Pb и Fe в амониев флуорид посредством дозиране на 30 % загрети разтвори

Амониевия флуорид с висока чистота се използва в електрониката при изготвянето на интегрални схеми в мос-технологиите. За целите на такива производства е необходимо съдържанието на микроследи от металите Cu, Pb и Fe в реактива да не надхвърля $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$. В изпълнение на договора за характеризирание на чисти материали [223], бе нужно да се предложи алтернативна методика, гарантираща надеждността на ETAAS анализа. Въпреки че електротермичната атомна абсорбция е удачен в случая метод, анализът на флуоридна матрица среща някои трудности: (i) нараства летливостта на определяемите елементи под формата на флуориди в етапа на пиролиза; (ii) наблюдава се бързо износване на графитния атомизатор в резултат на отделящия се активен флуор. Аналогични проблеми са наблюдавани и при анализ на CaF_2 [205].

Високата разтворимост на NH_4F във вода позволява прилагане на метод за дискретно пробовъвеждане на HDS разтвори с ASDI-FAAS, при което постигнатият *GI* прави възможно да се определят примесни нива, недостижими за конвенционалния пламъков анализ (табл. 11). Въвеждането на концентрирани разтвори на тази сол в пламъка, както бе отбелязано, е улеснено от ниско-температурната дисоциация на матрицата и отсъствието на неселективна абсорбция. В предходните изследвания амониево-флуоридната матрица бе посочена като пример за достигане на високи *GI* при работа със загрети концентрирани разтвори. Затова бе разработен ASDI-FAAS метод, с инжектиране на загрети (70°C) 30 % разтвори от NH_4F . Инструменталните параметри са представени в табл. 14.

Таблица 14. Инструментални параметри за ASDI-FAAS на загрети 30% разтвори от NH_4F

Елементи	Cu	Pb	Fe	ASDI Темперирание 70°C
Аналитична линия (nm)	324.8	217.0	248.3	V_a (BDW при 20°C) 6.0 ml min^{-1}
Спектрален процеп (nm)	0.7	0.7	0.2	Време на инжекция $T_i = 3.5 \text{ s}$
Захранване на лампата	15 mA	10 W	30 mA	Време за промиване 20 s
Ацетилен/въздух (дел.)	10/48	20/50	10/50	AZ - 3 s преди инжекция
Височина на наблюдение (дел.)	6	7	7	Изглаждане <i>Mov.Aver.</i> $\pm 10 \text{ t}$
Спойлер		Витлов		Ансамбл. Уср. 4 репл.
Деутериев коректор		Off		Отчитане <i>PH</i> – плато селект.

Количествените определения бяха реализирани след калибрация по MOSA. Партида от чист амониев флуорид за нуждите на “АВТОЕЛЕКТРОНИКА” ООД Пловдив бе анализирана с ASDI-FAAS и Zeeman ETAAS. Резултатите и изчислените доверителни интервали за пет паралелни проби са представени в таблица 15.

Установено е много добро съвпадение на резултатите от двата метода. Доверителните интервали при FAAS метода са по-тесни от тези при ETAAS, поради по-лошата повтораемост при последния. Анализът с ASDI-FAAS е по-бърз и евтин от този с графитна кювета. Методът бе приет в отчета на изпълнението на Д-8 [223].

Таблица 15. Резултати от анализ на Cu, Pb и Fe в NH₄F чрез ASDI-FAAS и ETAAS (N=5 ; P= 0.95)

Елемент	Резултати от анализа в µg g ⁻¹	
	FAAS микродозирание	Zeeman ETAAS *
Cu	0.47 ± 0.02	0.48 ± 0.05
Pb	< 0.1	< 0.1
Fe	3.7 ± 0.17	4.0 ± 0.3

Съдържанието на Fe в изследваната партида се оказва над допустимите от технологичните изисквания на възложителя норми.

IV.5.1.3. ASDI-FAAS определяне на следи от Cu, Fe, Pb, Ni, Ca в лимонена киселина посредством дозирание на 50% загряти пробни разтвори

В микроелектрониката се използва лимонена киселина с гарантирана чистота по отношение на Cu, Fe, Pb, Ni, Ca, As и Sn. Разработихме пламъков атомно-абсорбционен метод за определяне на изброените елементи в лимонена киселина, при който последните два елемента се определят с хидридна генерация (из 10% разтвори), а останалите посредством ASDI-FAAS микродозирание на 50% HDS разтвори при загряване. По-долу коментираме на кратко само ASDI-FAAS определянето, тъй като методът на хидридна генерация излиза извън темата на дисертацията.

Постигнатите стойности $GI > 20$ при анализ на горещи 50% разтвори на лимонена киселина (таблица 11) оправдават използването на ASDI-FAAS подхода.

Съдържанието на посочените елементи бе определено по метода на стандартната добавка. Работено бе с интензивен окислителен пламък и високи газови потоци, особено въздух (таблица 16), с което се очаква по-добро изгаряне на органичната матрица. Предпочетен бе режим с кратки 2 s инжекции.

Таблица 16. Инструментални параметри за ASDI-FAAS анализ на загрети 50% разтвори от лимонена киселина

Елементи	Cu	Pb	Fe	Ni	Ca	ASDI Темперирание 70 °C
Аналит. линия (nm)	324.8	217	248.3	232.0	422.7	V_a (BDW 20 °C) 6 ml min ⁻¹
Спектр.процеп (nm)	0.7	0.7	0.2	0.2	0.7	Време на инжекция $T_i = 2$ s
Захранване лампа	15 mA	10 W	30 mA	25 mA	10 mA	Време за промиване 20 s
Ацетилен /възд. (дел.)	17/65	18/65	15/60	14/60	18/65	AZ - 3 s преди инжекция
Височина набл. (дел.)	6	7	7	7	6	Изглаждане <i>Mov.Aver.</i> 10 т
Спойлер			Витлов			Ансамбл. Уср.- 6 репл.
Деутериев коректор			ON			Отчитане PH – плато селект

При фотометриране на проби с високо съдържание на лимонена к-на бе наблюдавана значителна неселективна абсорбция при линиите на желязо и олово, затова бе работено с деутериев коректор. Дори и в условия на загряване до 70⁰ C обемната скорост на въвеждане на пробната инжекция е много ниска $Q_I \leq 4$ ml min⁻¹ (Фиг. 33). Следователно за избраното време на инжектиране

2 s се аспирира пробен обем $\sim 150 \mu\text{l}$. Въпреки това резултатните **PSTST** сигнали са с добре изразена платовидна част, от която бе изчислявана **PH** стойността на резултатния ансамблово усреднен сигнал от 6 реализации.

Разработената методика бе приложена за контрол на следови съдържания от метали в лимонена киселина внос от Унгария за нуждите на АВТОЕЛЕКТРОНИКА П-в. Препоръчва се анализ на поне три паралелни проби. Резултатите са представени в таблица 17. В последната колона са посочени изчислените методични граници на откриване.

Таблица 17. Резултати от анализ на Cu, Pb, Ca, Ni и Fe в лимонена киселина, Roanal, Budapest Hungary. (три паралелни проби, $P=0.95$ $N=5$)

Елемент	Определено съдържания в $\mu\text{g g}^{-1}$ и доверителен интервал		ASDI-FAAS
	ETAAS *	ASDI-FAAS	<i>MLOD</i> $\mu\text{g g}^{-1}$
Cu	0.09	0.10 ± 0.01	0.03
Fe	0.27	0.29 ± 0.02	0.034
Pb	0.32	0.29 ± 0.04	0.063
Ni	0.18	0.21 ± 0.02	0.042
Ca	< 0.5	0.24 ± 0.03	0.052

* Резултатите от **ETAAS** са средна стойност от две повторения на единична проба и за това доверителен интервал не бе изчисляван.

Определените съдържания на посочените примеси в лимонена киселина не показват статистически значими разлики. Методиката е приета от експертен съвет с материалите на отчета по договор Д-8 [223].

IV.5.1.4. Определяне на следи от Cu, Fe, Pb и Mn в концентрирани разтвори на азотна киселина след неутрализиране с амоняк и ASDI-FAAS анализ на горещ концентриран разтвор на амониев нитрат

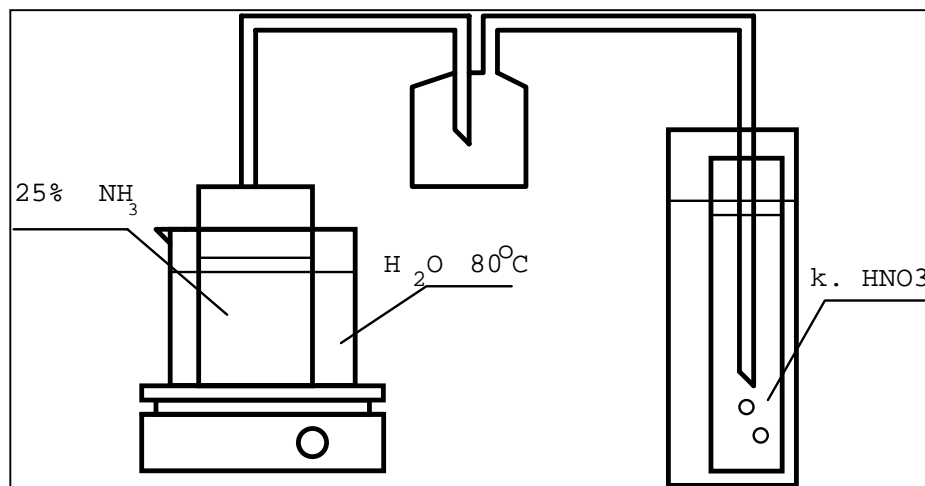
Необходимостта от контрол на чистотата на минералните киселини по отношение на микроелементи не се нуждае от обосновка. Концентрирани разтвори на силни неорганични киселини като: азотна, солна, сярна и флуороводородна се причисляват към групата на "тежките матрици" за методите на атомната спектроскопия. Пространен обзор върху анализа на микроелементи в киселини и съпътстващите ги пречещи влияния, предлагат Todoli и Mermet [44], обобщавайки 161 цитата. Описани са приложения на всички спектрометрични методи.

Аспирирането на силни минерални киселини при **FAAS** е сериозен проблем, поради високата им корозионна активност. Използването на резистентни пулверизатори Pt/Rh само отчасти решава проблема. Директният анализ на силни киселини не се практикува и поради матричното пречене [60].

Достойнствата на **ASDI-FAAS** анализа на загрети разтвори от NH_4NO_3 , коментирани в IV.4. и

постигнатите **GI**, свидетелстват за ефективност на подхода. Ето защо вместо дозиране на HNO_3 се насочихме към инжектиране на **HDS** от амониевата и сол, получена чрез неутрализация на киселината с амоняк. Газообразен амоняк бе получаван от амонячна вода при загряване в затворена дестилационна система, показана на Фиг. 37.

Фигура 37. Схема на установка за неутрализиране на концентрирана азотна киселина с газообразен амоняк.



100 ml от анализиранията проба концентрирана азотна киселина се прехвърлят в мерителен цилиндър и се неутрализират с газообразен амоняк след дестилация от 100 ml 25% амонячна вода нагрявана на водна баня до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ от керамична терморегулируема плоча (Фиг.37). Неутрализационният процес се води до концентрация на киселината $< 5\text{ mol l}^{-1}$. Процедурата е с времетраене около 2 h. Количеството остатъчна киселина след неутрализацията бе установено посредством титруване с 0.2 M NaOH и индикатор метилоранж. Полученият солеви разтвор се долива с двойно дестилирана вода до обем 140 ml (т.е. фактор на разреждане **DF** = 1.4). Процедурата гарантира намален риск от замърсяване и минимално разреждане на изходната киселина. Анализът бе проведен при условия дадени в таблица 18 с използване на Pt/Rh пулверизатор.

Таблица 18. Инструментални параметри за **ASDI-FAAS** анализ на следи от метали в концентрирана азотна киселина, частично неутрализирана с амоняк.

Елементи	Cu	Fe	Pb	Mn	ASDI Темперирание $75\text{ }^{\circ}\text{C}$
Аналит. линия (nm)	324.8	248.3	217	232.0	V_a (BDW $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 6.5 ml min^{-1}
Спектр. процеп (nm)	0.7	0.2	0.7	0.2	Време на инжекция $T_i = 2\text{ s}$
Захранване лампа	15 mA	30 mA	10 W	25 mA	Време за промиване 20 s
Ацетилен /взд. (дел.)	18/60	20/55	12/50	20/55	AZ - 3 s преди инжекция
Височ. наблюд. (дел.)	5	7	5	6	Изглаждане <i>Mov.Aver.</i> 10 т
Спойлер	Ударен разпрашител				Ансамбл. Уср.- 6 репл.
Деутериев коректор	ON				Отчитане PH - плато селект

Пригответият солеви разтвор на амониев нитрат бе инжектиран чрез **ASDI-FAAS** като 2.5 s инжекции. Количествените определения са извършени по **MOSA**. Резултатите съответствуват на коментиранияте в IV.4. тенденции. Отчетено бе около 30% повишение на чувствителността на

загретите разтвори в сравнение температури при 30 °C. Въпреки че за различните определяеми елементи повишението на чувствителността е различно, за всички бе приета като оптимална температура около 75 °C. Приложено бе ансамблово усредняване като ефективен инструмент за работа със сигнали, близки до **LOD**.

Изчислените методични граници на откриване на определяемите елементи, пресметнати към изходна проба азотна киселина са представени в таблица 19. Точността на метода бе оценена чрез сравнение на получените резултати с такива от атомно-емисионен спектрален анализ с индуктивно свързана плазма. Използван бе **SPECTROFLAME ICP-OES** спектрометър. Пробите от киселина бяха анализирани след разреждане до 15 % v/v и пулверизиране с пулверизатор с кръстосан поток. Използвана бе секвенциална многоелементна програма с работа с монохроматор. Фонови пречения не бяха установени, отчетено бе около 20% подтискане на сигналите спрямо водни стандарти. **ICP-OES** измерванията бяха извършени след калибриране с многоелементни стандартни разтвори в присъствие на 15 % чиста азотна киселина, получена след процедура на sub-boiling дестилация (система Berthof) на HNO₃ suprapur (E. Merck). Резултатите от анализа по двата метода са представени в таблица 19.

Таблица 19. Резултати от анализ на Cu, Pb, Mn и Fe в к. HNO₃ от **ASDI-FAAS** микродозирани на горещи неутрализиран с амоняк разтвори и **ICP-OES** анализ.

Елемент	Резултати от анализа в $\mu\text{g ml}^{-1}$		ASDI-FAAS <i>LOD</i> $\mu\text{g ml}^{-1}$	RSD _{ICP-OES} / RSD _{ASDI-FAAS}
	ASDI-FAAS	ICP-OES		
Cu	0.112 ± 0.007	0.117 ± 0.003	0.011	0.35
Pb	1.23 ± 0.038	1.20 ± 0.11	0.043	3.0
Mn	0.102 ± 0.001	0.099 ± 0.002	0.010	1.4
Fe	0.496 ± 0.009	0.499 ± 0.021	0.017	2.3

Не се наблюдават статистически значими разлики в измерените съдържания по двата метода. Резултатите от микро-дозирация **FAAS** метод са по-възпроизводими, с изключение на Cu. Съпоставянето на стойностите на RSD от двата метода показва около два пъти по-високи стойности на RSD при плазмения метод в сравнение с **ASDI-FAAS**.

Методиката бе приета от експертен съвет в материалите на отчета по изпълнението на Д-8 [223].

IV.5.1.5. ASDI-FAAS анализ на микроследи от Cu, Fe, Co и Ni в чиста борна киселина в горещи 15% разтвори в присъствие на 2% KOH.

Борна киселина с висока чистота е консуматив в електротехниката, оптиката, ядрената технология, високо температурния синтез, полупроводниковата индустрия, медицината. Тя е важен реагент в процедури за разтваряне на CaF_2 , почвени образци, силикатни материали и др. Използваната за борна дифузия чиста борна киселина трябва да има примеси от метали под $10^{-4} \%$.

Описани са методи за химическо и електрохимическо концентриране на примесите в разтвори на H_3BO_3 [227]. Друг метод за разделяне и концентриране е отделяне на матрицата във вид на лесно летливия BF_3 или като метилов естер $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$. Арпаджан и сътрудници [232] определят следи от Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn в борна киселина чрез FAAS след екстракция с DDTС-MIBK. Достигнати са **MOLD** на нива $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6} \%$.

Нашите усилия бяха насочени към създаване на бърза и евтина методика за FAAS анализ на микроследи в борна к-на в съдържания по-ниски от $1 \cdot 10^{-4} \%$. За тази цел бе необходимо да се работи с фактор на разреждане $DF < 10$.

Борната киселина е ограничено разтворима във вода и органични разтворители. Табличните данни [224] сочат, че не е възможно получаването на достатъчно концентрирани разтвори на H_3BO_3 с помощта на най-често използваните органични разтворители с изключение на метанол. Той беше отхвърлен поради силната си токсичност. Експериментирахме със загрети водни разтвори на борна к-на 10 и 25%. Последните кристализираха при температури под 70°C . Като подходящ реагент за повишаване на разтворимостта бе избрана KOH. Алкализирването позволява получаването на 25% разтвори (спрямо борната к-на), които са трайни при температури над 40°C .

Изпробвани бяха режими на инжекционно дозиране на 15%-и 10% пробни разтвори, загрявани до максимално приемливата температура 80°C . Поради затрудненото аспириране търсена бе висока аспирираща скорост - 7 ml min^{-1} . При продължителен контакт със стените на пулверизаторната тръбичка борната киселина много бързо кристализира и я запушва. Това изисква пробовъвеждащият режим да осигурява поне 20кратно по-дълго време за промиване преди следващото инжектиране. Фиксирани бяха много къси инжекции $T_i = 1.5 \text{ s}$, последвани от 30 s промиване с разтворител. При този ASDI режим дозираните обеми под $200 \mu\text{l}$ са достатъчни за получаване на PSTST сигнали. Компенсирането на фоновата абсорбция с деутериев коректор, се оказва ефективно за изследваните елементи с изключение на Co – където бяха регистрирани отрицателни абсорбционни стойности. Вероятна причина са влошените оптични характеристики на пламъка от присъщото за алкална матрица силно собствено светене. Влиянието на фоновата емисия бе намалено като нулирането на апарата бе извършено с миеш разтвор на 1% KOH.

Матричният ефект, като цяло, отслабва със загряването на пробните разтвори. Ъгловите коефициенти на калибровъчните зависимости за тестваните елементи нарастват с повишаване на температурата, като същевременно относителното стандартно отклонение се понижава.



Установихме оптимално съотношение 7,5:1 H_3BO_3 : KOH , а като приемлив компромис по отношение на матрично съдържание: 15 % киселина и 2 % KOH . В крайната методика, изходните претеглени количества H_3BO_3 бяха разтваряни чрез заливане с 2 % разтвор на KOH до обем 50 ml при нагряване във водна баня до пълно разтваряне. Съдържанието на елементите бе определено по **MOSA**. Апаратурните параметри са оказани в таблица 20.

Таблица 20. Апаратурни условия за пламъково атомно-абсорбционно определяне на Cu, Fe, Co и Ni в чиста борна киселина в горещи 15% концентрирани разтвори в присъствие на 2% KOH

Елементи	Cu	Pb	Fe	Ni	Co	ASDI Темперирание 80 °C
Аналит. линия (nm)	324.8	217	248.3	232.0	240.8	V_a (BDW 20 °C) 7 ml min ⁻¹
Спектр.процеп (nm)	0.7	0.7	0.2	0.2	0.2	Време на инжекция $T_i = 1.5$ s
Захранване лампа	15 mA	10 W	30 mA	25 mA	30	Време за промиване 30 s WS с 1% KOH
Ацетилен /възд. (дел.)	10/48	20/50	15/48	20/60	22/57	AZ - 3 s преди инжекция
Височина набл. (дел.)	6	7	7	7	7	Изглаждане <i>Mov.Aver.</i> ±10 т
Спойлер		Ударен разпрашител				Ансамбл. Успр.- 5 репл.
Деутериев коректор			ON			Отчитане PH - плато селект

Изчислените граници на откриване на **ASDI-FAAS** метода при тези условия са дадени в таблица 21. Точността бе оценена по метода добавено-намерено при анализ на чиста борна киселина, E. Merck, с квалификация *surpapur*. Резултатите добре съответстват на дотираните концентрации, с изключение на Cu, за която бе установено леко систематично отклонение.

Методиката бе приета на експертен съвет за отчет по етап ДЗ на договор Д-8 [223]. Същата бе приложена при аналитичен контрол на борна киселина, използвана като реактив за борна дифузия в “Силова Електроника” гр. Пловдив. Данните са посочени в последната колона в таблица 21.

Таблица 21. Резултати от **ASDI-FAAS** анализ на следи от елементи в чиста борна киселина след дозиране на 15 % загрети пробни разтвори в присъствие на 2% KOH (n = 5; P= 0,97)

Елемент	Добавено $\mu\text{g ml}^{-1}$	Намерено $\mu\text{g ml}^{-1}$	<i>LOD</i> 15 % H_3BO_3 $\mu\text{g ml}^{-1}$	<i>MLOD</i> в твърда H_3BO_3 $\mu\text{g g}^{-1}$	Анализ на реактив H_3BO_3 mg kg^{-1}
Cu	0.1	0.088 ± 0.005	0.009	0.06	< 0.1
Pb	0.2	0.194±0.01	0.05	0.3	0.84 ± 0.09
Ni	0.1	0.092 ±0.009	0.03	0.17	< 0.5
Fe	0.1	0.107 ±0.009	0.01	0.07	1.24 ± 0.07
Co	0.2	0.186 ±0.014	0.008	0.05	< 0.1

Резултатите показват, че предоставената ни за анализ киселина е чиста по отношение на елементите Cu, Ni и Co; съдържанието на Pb е близко до допустимата норма - 1mg kg^{-1} , а по отношение на Fe образецът е замърсен и съдържа количества над допустимите нива (>1 mg kg^{-1}).

IV.5.1.6. ASDI-FAAS определяне на следи от Fe в алуминий съдържащи матрици

Диалуминевият триоксид намира приложение в лазерната оптика. Наличието на микроелементи в кристалите от една страна променя оптичните характеристики на изделията, а от друга създава опасност от разрушаване на лазера при напompване. Затова има строги изисквания за чистотата на подобни материали. В технологичния режим на получаване на чист Al_2O_3 се използват $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Възникна необходимост от създаване на методика за определяне на микроследи от Fe на нива $1 - 10 \mu\text{g g}^{-1}$ в алуминиево-амониева стипца и алуминиев трихидрооксид.

Обичайният начин на FAAS анализ, ползващ разтвори с $\text{DF} > 50$ не бе в състояние да удовлетвори изискванията на задачата и затова бе приложен ASDI подхода на инжектиране на концентрирани разтвори от посочените обекти с пет пъти по нисък фактор на разреждане $\text{DF} = 10$.

Приготвени бяха работни разтвори на посочените матрици като 10g кристалохидрат се разтварят в 100 ml 2 % v/v HCl за предотвратяване на хидролизата на железни йони. $\text{Al}(\text{OH})_3$ бе разтворен в к. HCl при загряване. Необходимото количество киселина се изчислява съгласно стехиометрията на процеса: $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$, като се добавя излишък за достигане на $\text{pH} < 2$. За 10 g проба са необходими около 35 ml к. HCl.

Анализът се провежда при стандартни за FAAS определяне на Fe условия с окислителен въздушно-ацетиленов пламък при $\lambda = 248,3 \text{ nm}$, аспирираща скорост 6 ml min^{-1} и D_2 коректор. Коригирането на неселективната абсорбция бе задължително, поради липсата на чисти соли за нулиране. Анализът на HDS разтворите от двата обекта показва силно подтискане на абсорбционните сигнали на Fe в сравнение с тези при водни стандарти, затова бе работено по метода на стандартната добавка. Поради високия риск от запушване бе работено с кратки инжекции $T_i = 2 \text{ s}$ т.е пробни обеми под 200 μl . Промиването бе минимум 20 s между инжекциите като WS бе разтвор, съдържащ 0.02 обемни части солна киселина в BDW. Наблюдаван бе стабилен режим на пробовъвеждане дори и на 15 % разтвори. Като подходящи от гледна точка на търсените нива бяха избрани 10 % матрици.

Методът бе приложен за анализ на Fe в образци от МКГ “Октомври” с. Момино. Резултатите са посочени в таблица 22. Отчетеното RSD при анализ на 10 паралелни проби бе в рамките на 3 - 7 %.

Таблица 22. Определени съдържания на Fe в алуминий съдържащи матрици (N=10; P=0.95).

Метод		Al.Stipca I	Al.Stipca II	$\text{Al}(\text{OH})_3$	MLOD
ASDI-FAAS	$\mu\text{g g}^{-1}$	1.3 ± 0.07	8.2 ± 0.19	9.5 ± 0.24	0.5
Спектрофотометричен	$\mu\text{g g}^{-1}$	0.9 ± 0.12	7.8 ± 0.30	10.5 ± 0.38	

Точността на ASDI-FAAS метода бе оценена чрез сравняване на резултатите с тези от спектрофотометричен метод (1,10-фенонтолин) на химическа лаборатория при МКГ “Октомври”. Заключение на възложителя бе, че съвпадението на резултатите от двата метода е приемливо. Анализът на 10 % пробни разтвори е възможно количествено определяне на Fe до $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ в изследваните обекти.

IV.5.2. ПЛАМЪКОВО AAS ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ОСНОВНИ КОМПОНЕНТИ В ТЕЖКИ МАТРИЦИ ПОСРЕДСТВОМ ДИСКРЕТНО ВЪВЕЖДАНЕ НА ВИСОКО КОНЦЕНТРИРАНИ РАЗТВОРИ

IV.5.2.1. Анализ на златни сплави и лигатури, използвани в бижутерията

Златните сплави и бижутерски изделия се сертифицират от Министерството на Финансите. В бижутерията се използват златни сплави, включващи най-често Au, Ag, Cu и Zn. От друга страна микроелементният състав е по-скоро специфичен и може да се използва за доказване произхода на сплавта или идентичността и при разпознаване на изделията от различни бижутерски къщи.

Специфично изискване към аналитичните методи за характеризиране на златни сплави е метрологичните параметри на измерването на Au да позволява категоризацията на пробите по съдържание в рамките на един карат.

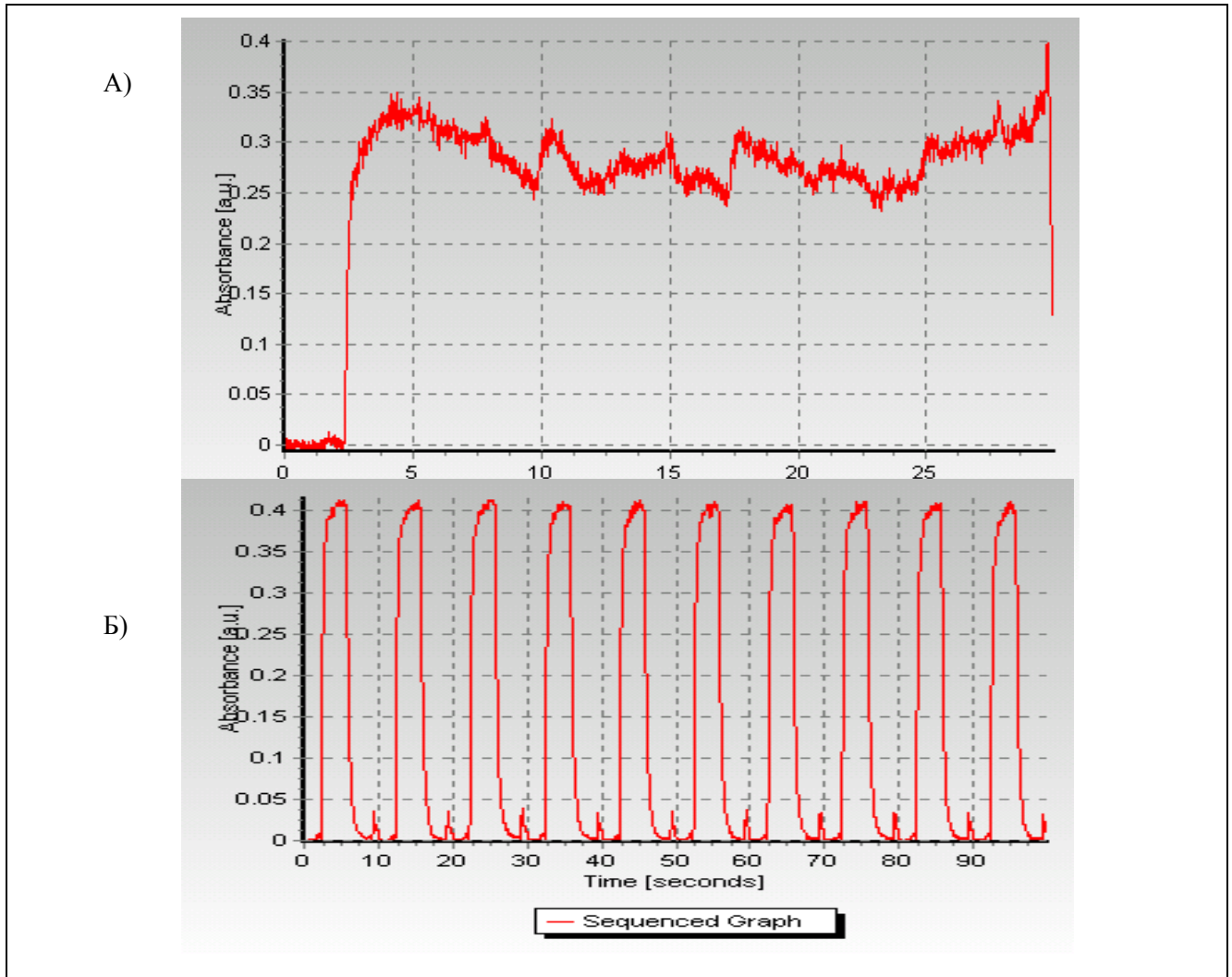
Оторизираните лаборатории най-често ползват международно-стандартизирания класически метод на купелация - *ISO Standard 11426* [233] за контрол съдържанието на Au и други благородни метали. Останалите компоненти се изчисляват като остатък или по тегловни отношения от технологията на сплавяне. Съвременни инструментални методи за анализ на златни сплави, предлагащи многоелементна детекция са дисперсионната рентгенова флуоресценция [234], емисионният спектрален анализ с индуктивно свързана плазма ICP-OES [235]. Описан е метод за атомно абсорбционен анализ на чисто злато [56] след разтваряне с царска вода и отлъчване на матрицата посредством екстракция с органичен разтворител. Постигнат е добър аналитичен добив (95 – 110 %) за 19 елемента с изключение на сребро, където добивът е едва 32 %. FAAS анализ на чисто злато е описан и в [180].

Златото се разтваря в царска вода с образуване на хлорозлатна киселина HAuCl_4 която е разтворима във вода и позволява да се получи хомогенен разтвор с ниска киселинност. Високата стойност на стабилитетната константа на комплексния йон $[\text{AuCl}_4]^-$ ($\log K = 21.3$) свидетелства за това, че дори в присъствие на минимални количества от хлоридни йони, равновесието ще бъде практически изтеглено по посока на образуването на комплексния йон. Проблемът при анализа на най-масово използваните 14 каратови златни сплави съдържащи сребро се състои в това, че след разтваряне в царска вода дори и минимално разреждане утаява среброто като AgCl (който може да увлече и други йони от разтвора). Това налага или да се търсят методи за анализ след разделяне на компонентите, или да се поддържат условия, недопускащи утаяване на среброто. Вторият подход може да се реализира чрез поддържане на много висока концентрация на Cl^- с оглед задържане на среброто като хлориден комплекс в разтвора. Следователно, касае се за работа с разтвори с високо солево съдържание, за които ASDI-FAAS системата е много добра алтернатива.

Процедура на разтваряне: разработват се златни сплави, валцувани на фолио с дебелина около 0.3 - 0.4 mm. Приготвят се по три паралелни проби, предварително ецвани с 5% v/v HNO_3 . Около 100 mg от сплавта, претеглена с точност до 0.1 mg, се разтваря директно в мерителна колба от 50 ml с 5ml

прясно приготвена царска вода. Пробите се нагреват на керамична плоча за 20 min. В процеса на разтваряне среброто се утаява при намаляване на концентрацията на хлоридните йони. Извличането му обратно в разтвора се постига чрез добавяне на 10 g NH_4Cl към охладения киселинен извлек и разреждане с **BDW** след темпериране (20°C). Среброто се задържа в разтвора като хлориден комплекс в среда на 20% NH_4Cl . Получените разтвори са с фактор на разреждане $DF \sim 500$ по отношение на изходните сплави. Те са хомогенни и стабилни повече от месец.

Фигура 38. Абсорбционни сигнали за Au в бижутерска сплав (A) при непрекъснато CN FAAS въвеждане в 20% NH_4Cl и (Б) от **ASDI-FAAS** дозиране на $T_i = 3$ s в 5% NH_4Cl .



При FAAS конвенционално CN пробовъвеждане, сигналът за Au е нестабилен с изразен дрейф на чувствителността - Фиг. 38(A). При продължително аспириране на 20% NH_4Cl дори се блокира системата. Затова разработихме **ASDI-FAAS** метод за работа с **HDS** разтвор на NH_4Cl . Оптимизирана бе концентрацията на **HDS** с оглед намаляване на солевото натоварване в работните разтвори при запазване на хомогенността, т.е. задържане на Ag в разтвор. Експериментът показва, че в среда на 5% NH_4Cl разтворите от бижутерски сплави са стабилни около 2 дена при стайна температура. Тези **HDS** разтвори бяха инжектирани чрез **ASDI** микродозирание на около 320 μl пробни обеми и обилно 20 s промиване с вода между отделните пробни инжекции. **ASDI-FAAS** сигналите, показани на Фиг. 38Б

са достатъчно стабилни. В крайна сметка бе решено анализът да се извърши след като пробните разтвори, получени по описаната горе процедура (в 20% NH_4Cl) бъдат допълнително разредени с доливане на 5% NH_4Cl до $DF = 1500$ за определяне на Au, Ag и $DF = 90000$ за Cu и Zn. Таблица 23 представя оптимизираните инструментални условия за ASDI-FAAS определяне на горепосочените метали в бижутерски сплави.

Таблица 23. Инструментални условия за с ASDI-FAAS определяне съставните компоненти на бижутерски златни сплави разтворени в царска вода и стабилизирани с 5% NH_4Cl .

Елементи	Au	Ag	Cu	Zn	ASDI
Аналит. Линия (nm)	242.8	338.3	324.8	213.9	$V_a(\text{BDW}) 6.5 \text{ ml min}^{-1}$
Спектр. Процеп (nm)	0.7	0.7	0.7	0.7	Време на инжекция $T_i = 3 \text{ s}$
Захранване лампа	10 mA	12 mA	15 mA	6 W	Време за промиване 20 s
Ацетил./възд. (дел.)	50/18	30/16	40/15	50/18	AZ - 3 s преди инжекция
Височ. наблюд. (дел.)	6	5	6	6	Изглаждане Savitzky-Golay 50 т
Спойлер		Витлов			Ансамбл. Уср.- 3 репл.
Деутериев коректор		OFF			Отчитане PH - плато селект
Калибрационен интервал $\mu\text{g ml}^{-1}$	37-42	5.5-7	2-4	0.75-1.5	

С предложената методика се постигат следните цели: създава се възможност за определяне на всички основни компоненти в сплавта из един и същ пробен разтвор; осигурява се режим на стабилно и възпроизводимо въвеждане на HDS разтвори; отстранява се дисперсията, която може да провокира утаяване на сребро; предлага се възможност за подобряване метрологичните характеристики на измерванията посредством обработка на PSTST сигнали с вградените в ASDISpec инструменти. Особено внимание бе отделено на прецизиране измерванията на благородните метали Au и Ag.

Използвани бяха калибрационни стандарти и празна проба в 5% NH_4Cl . Амониево-хлоридната матрица не подтиска съществено абсорбционните сигнали на определяемите елементи, но бе наблюдавано влошаване на повторемостта. Търсени бяха подходи за подобряване на прецизността на анализа, включващи:

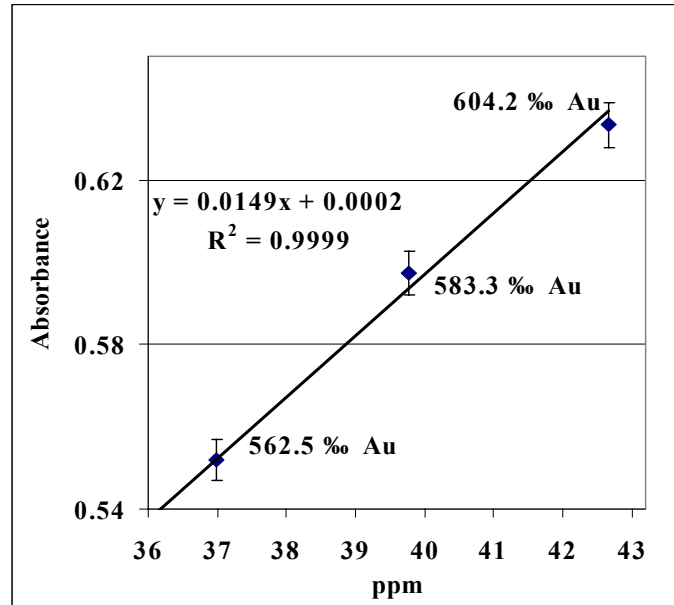
- ◆ Привеждане на работните разтвори до нива на определяемите елементи, гарантиращи оптимално високи и стабилни абсорбционни сигнали (около 0.5– 0.6 A) в линейната област. (Виж посочените горе фактори на разреждане DF)

За Au бе използван методът на ограничаващите стандарти (bracets calibration), при които измерваните стандартни разтвори бяха разположени точно в границите на 14 каратова сплав 562.5 – 604.2 % (таблица 24, Фиг. 39). Концентрациите на калибрационните стандарти са много близки до измерваните проби, което обуславя работа в центрида на хомоскедастичен модел при изчисляване на уравнението на регресия.

- ◆ Аранжиране на автоматизиран режим на пробовъвеждане с микродозирание на проби и стандарти в ред на серии с промиващи инжекции помежду, както е представено на Фиг. 40.

- ◆ Изглаждане на сигналите чрез *Savitzky-Golay* алгоритъм (полином от 2 степен; 50 точки). Количествените изчисления бяха извършени по усреднени стойности на **PH** в максимално стабилен интервал от платото, избран от ансамблово усреднени реализации

Фигура 39. Калибрационна линия за Au ограничаващи стандарти съответстващи на проба 14 каратова златна сплав (в рамките на един карат).



Фигура 40. ASDI-FAAS автоматизиран режим на въвеждане при анализ на бижутерски сплави.

ASDI TIME - [C:\Veso\WORK\FAAS-ASDI\ASDI\FAAS\Gold\17_09_01\GoldProgram3.ATP]

Program Instrument Edit Options Test Help

ID	Title	Type	Replicates	Washing	Injection	Read At	Replicate	Probe	Valve	Total
1	Sample	Sample	3	10.0	3.0	7.0	20.0	2.0	5.0	60.0
2	Washing 1	Sample	1	10.0	3.0	7.0	20.0	2.0	5.0	20.0
3	Standart 1	Standart	3	10.0	3.0	7.0	20.0	2.0	5.0	60.0
4	Washing 2	Sample	1	10.0	3.0	7.0	20.0	2.0	5.0	20.0
5	Standart 2	Sample	3	10.0	3.0	7.0	20.0	2.0	5.0	60.0
6	Washing 3	Sample	1	10.0	3.0	7.0	20.0	2.0	5.0	20.0
7	Standart 3	Sample	3	10.0	3.0	7.0	20.0	2.0	5.0	60.0

Autosampler

Start from position: Move by: step(s)

Отлична повторяемост на резултатите бе постигната при режим на измерване, включващ 5 цикъла по аранжмента от Фиг. 40 (с миеша инжекция между пробите) и актуализирана калибрация в рамките на всеки цикъл. Постигнати са относителни стандартни отклонения $RSD < 1\%$.

Предложен бе и **ICP-MS** метод за анализ на златни сплави. Направена бе оценка на масовия спектър от полуколичествен **ICP-MS** анализ на бижутерски сплави и лигатури, регистриран в масовия диапазон 45-210 amu (сигналите на основните метали бяха подтиснати с функцията Omni Range). На базата на това бяха определени присъстващите в сплавта микроелементи, за които бе разработен **ICP-MS** метод за количествено определяне на Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Au, Pb и Bi. За провеждане на **ICP-MS** анализа се приготвят разтвори след допълнително разреждане на 0,2 ml от първичните проби (в 20% NH_4Cl) до 25 ml с 0.1 %v/v HNO_3 (краен $DF \sim 62500$). При тази процедура среброто не може да бъде анализирано. За корекция на матричното влияние и подобряване на възпроизводимостта към пробите се добавят вътрешни стандарти Ge и Re.

Двата метода - **ASDI-FAAS** и **ICP-MS**, бяха приложени за определяне на състава на бижутерски сплави производство на златарска къща “ЕГЕД-97”ДОО Пловдив. Получените по двата метода резултати са представени в таблица 24. Налице е много добро съвпадение на определения състав с по-добра прецизност на **ASDI-FAAS** метода. Съдържанието на Au бе потвърдено от оторизирана от Министерството на Финансите лаборатория на цех 330 при КЦМ-АД Пловдив.

Таблица 24. Резултати (в промили) от анализ на бижутерски златни сплави.

Елемент	ASDI-FAAS X ‰ / RSD %	ICP-MS * X ‰ / RSD %	КЦМ цех 330 П-в Купелация ‰
Au	585.2 / 0.61	585 / 5.29	585.1
Ag	100 / 1.28	-	
Cu	224 / 0.94	215 / 1.8	
Zn	90.1 / 0.66	90 / 2.6	
Co	-	1.9 / 0.32	
Ni	-	2.2 / 1.12	
Cd	-	0.6 / 3.4	
Pb	-	0.08 / 6.9	
Bi	-	0.003 / 9.1	
СУМА ‰	999.3	-	

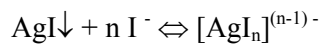
IV.5.2.2. ASDI-FAAS индиректен анализ на AgI в пиротехнически смеси чрез инжекционно въвеждане на концентрирани разтвори

Институтът по Хидрология и Метеорология на БАН (ИХМ-БАН) предлага експертна оценка при вноса и производството (с материали от Македония) на ракети против градушка. С тях се осигурява работата на полигоните за защита в цялата страна. Важен компонент в ракетните пиротехнически смеси е сребърният йодид, чиято роля при взривяване е образуване и диспергиране

на огромно количество микро кондензационни ядра в градоносния облак, инициращи формирането на безопасни ситни ледени кристали. Съдържанието на AgI в пиротехническият материал (от 10 до 40 %) определя качеството и цената на ракетите. ИХМ – БАН филиал Пловдив ни възложи задача да разработим метод за определяне количеството на AgI в пиротехнически смеси.

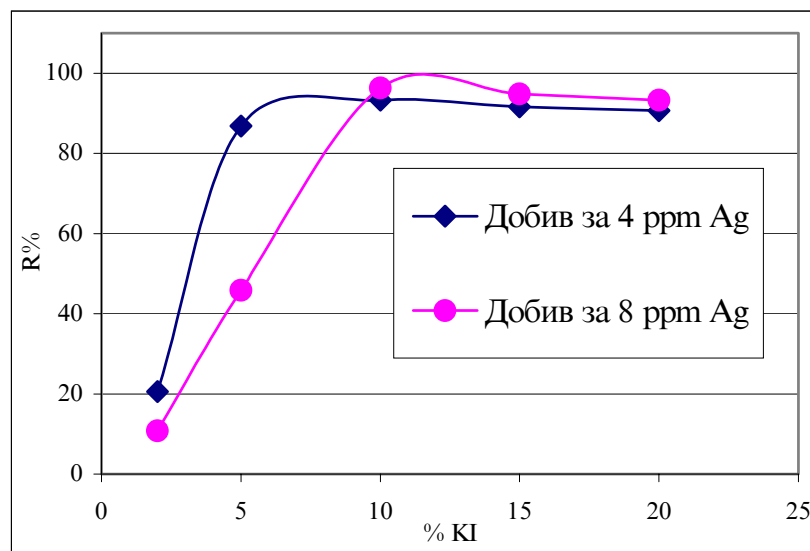
Проблемът е, че материалът не подлежи на термична обработка. Освен това, AgI не се разтваря в минерални киселини. Ето защо се насочихме към подход за индиректно определяне на сребърен йодид, посредством извличане в разтвор (на студено) и измерване концентрацията на Ag чрез FААА.

Разрушаване на кристалната сол и разтваряне на сребро е възможно чрез комплексообразуване. Подходящи лиганди в случая са CN^- ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и I⁻. Първите два бяха отхвърлени от съображения за токсичност и нестабилност и бяха изследвани условията за количествено извличане на Ag като йодиден комплекс:



За целта бе използван KI. За изтегляне на равновесието, позволяващо количествено извличане на сребро от утайката, бе необходимо да се осигури значителен излишък от лиганда. Условията за извличане бяха оптимизирани след тестове с воден разтвор на AgNO₃ в присъствие на различни концентрации на KI. Изследван бе аналитичният добив на дотирани с 4 и 8 µg ml⁻¹ Ag разтвори с различни концентрации KI спрямо водни стандарти (Фиг. 41).

Фигура 41. Влияние на концентрациите на KI върху задържането на Ag в разтвор, изчислено като аналитичен добив в R% спрямо водни стандарти (AgNO₃).



От графиките се вижда, че добиви над 90% се постигат при концентрация на KI > 10%. Относителното занижение на добивите с нарастване на HDS се дължи на матричното влияние. За това бе решено с цел гарантиране на добива, пробните разтвори да съдържат 12% KI. За отчитане на матричното влияние калибрационните стандарти бяха приготвени в присъствие на калиевата сол.

Предложена бе следната процедура на пробоподготовка: към 0,1g проба се прибавят 6 g чист

KI в мерителна колба от 50 ml. Добавят се около 10 ml вода и колбата се облъчва на ултразвукова баня за 2 min, след което се долива с вода. 0,5 ml от приготвения разтвор се пренасят в колба от 25 ml и се доливат до марката с 12% KI. Пробните и стандартни разтвори се анализират с **ASDI-FAAS** режим на микродозирание с въздушно сегментиране на пробна инжекция и миещ разтворител съгласно параметрите представени в таблица 25. Калиевата сол показва слаба фонова абсорбция при линията на Ag, която успешно се коригира от коректор с деутериева лампа.

Таблица 25. Оптимизирани параметри за **ASDI-FAAS** определяне на Ag в пробни разтвори на пиротехническа смес в 12 % KI..

ПАРАМЕТЪР	Ag	ASDI
Аналит. Линия (nm)	338,3 nm нечувствителна	V_a (BDW) 6.5 ml min ⁻¹
Спектр. Процеп (nm)	0,7 nm	Време на инжекция $T_i = 3.5$ s
Захранване лампа	12 mA	Време за промиване 20 s
Ацетилен /възд. (дел.)	16 /30	AZ - 3 s преди инжекция
Височ. Наблюд. (дел.)	6	Изглаждане <i>Savitzky-Golay</i> 50 т
Спойлер	Витлов	Отчитане PH – плато селект
Деутериев коректор	ON	

Особеният режим на измерване е причина за високо ниво на шума, затова сигналите бяха изглаждани чрез *Savitzky-Golay* алгоритъм. Ансамболово сумиране в случая не бе необходимо.

Съдържанието на AgI се изчислява по следното уравнение:

$$C_{AgI}(\%) = 2.18 \cdot \frac{50}{m(g)} \cdot \frac{25}{0.5} C_{Ag(ppm)} \cdot 10^{-4} \quad \text{уравн. (26)}$$

където: **2.18** е тегловния фактор AgI/Ag; *m* е претегленото количество проба; $C_{Ag(ppm)}$ определената с **ASDI-FAAS** концентрация на сребро в пробните разтвори в $\mu\text{g ml}^{-1}$.

Методика бе проверена чрез анализ на референтни проби (по данни на възложителя) и добавка на чист AgI към пиротехническата смес. Резултатите са представени в таблица 26.

Таблица 26. Определени съдържания AgI в проби пиротехническа смес и доверителни интервали (n=5 и P= 0,95).

ВИД ПРОБА	РЕФЕРЕНТНИ ДАННИ за AgI	Определен AgI и доверителен интервал
Пиротехническа смес “бедна” проба 1	10,8 % *	в % 10,86 ± 0,27
	проба 2	в % 11,04 ± 0,28
Пиротехническа смес “богата” проба 1	~ 40 % *	в % 36.69 ± 0,92
	проба 2	в % 36,55 ± 0,91
Добавки AgI към проба пиротехническа смес	165 mg	Намерено 161 ± 4 mg
	300 mg	Намерено 316 ± 8 mg

* по данни на възложителя

Чрез **ASDI-FAAS** метода бяха извършени многократни експертизи на пиротехнически материали в рамките на две годишно споразумение с ИМХ – БАН Пловдив.

IV.5.3. ПЛАМЪКОВО АТОМНО-АБСОРБЦИОННО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА Ca, Fe и Mn в МЪХ КАТО АЛТЕРНАТИВЕН НА ICP-MS МЕТОД.

Въведение в проблема

Биоиндикаторите са обекти, притежаващи измерим, времеви-детерминиран и чувствителен отклик на въздействие от замърсители и позволяват определяне на антропогенно влияние върху околната среда [236]. Поради факта, че мъховите растения абсорбират влага и въздух с цялата си растителна повърхност, те са предпочитани индикатори на течни и сухи отлагания от атмосферата. Сред подлежащите на биоакумулиране замърсители са тежките метали, металоиди и други токсични елементи. Биомониторингът, ползващ мъхове стартира от 1969 г. и е въведен от Ruling и Tyler. От тогава той намира все по-широко приложение в света и заради изключително обхватното географско разпространение на този биотип. Анализът на мъхове може да замени по-комплицирани и по-скъпи методи за мониторинг чрез други обекти.

Един от центровете за изследвания на мъхове у нас е *Институтът по Ботаника, Направление Биомониторинг на БАН*. От там произлезе и задача, касаеща определяне съдържанието на метали и металоиди в десетки проби мъх от различни краища на България.

Разнообразен инструментариум е използван за анализ на следови и есенциални елементи в мъхове, като: атомната спектроскопия FAAS и ETAAS [237-239], а също и плазмените методи ICP-OES и ICP-MS [238, 240-245]. Последният се очертава като най-перспективен. Директен анализ на мъхове чрез лазерно изпарение в комбинация с ICP-MS е описан в [245]. Авторите декларират задоволително съвпадение с резултатите, получени след микровълново киселинно минерализиране на растителните проби с изключение на Fe.

Ние разработихме ICP-MS метод за определяне на 21 елемента в растителни материали и мъх. Въпреки достойнствата на ICP-MS за целите на екологичния мониторинг, той не е лишен от проблеми. Типичен пример са полиатомните пречения при определяне на Ca, Fe и Mn (таблица 27).

Таблица 27. По-важни полиатомни пречения при ICP-MS определяне на Ca, Fe и Mn [246].

ИЗОТОП	РАЗПРОСТРАНЕНИЕ	ПОЛИАТОМНИ ИЗОБАРИ
⁴⁰ Ca	96.97	⁴⁰ Ar ⁺
⁴² Ca	0.64	⁴⁰ Ar ¹ H ₂ ⁺
⁴³ Ca	0.145	²⁷ Al ¹⁶ O ⁺
⁴⁴ Ca	2.06	¹² C ¹⁶ O ₂ ⁺ , ¹⁴ N ₂ ¹⁶ O ⁺ , ²⁸ Si ¹⁶ O ⁺
⁴⁶ Ca	0.003	¹⁴ N ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³² S ¹⁴ N ⁺
⁴⁸ Ca	0.19	³³ S ¹⁵ N ⁺ , ³⁴ S ¹⁴ N ⁺ , ³² S ¹⁶ O ⁺
⁵⁴ Fe	5.82	³⁷ Cl ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁵ N ¹ H ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁸ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁶ O ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁷ O ¹ H ⁺ , ³⁶ S ¹⁸ O ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁸ O ¹ H ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁷ O ⁺
⁵⁶ Fe	91.66	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁵ N ¹ H ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁸ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁷ O ¹ H ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁸ O ¹ H ⁺
⁵⁷ Fe	2.19	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁷ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁸ O ¹ H ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁹ F ⁺
⁵⁵ Mn	100	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹ H ⁺ , ³⁹ K ¹⁶ O ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁸ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁵ N ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁵ N ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁷ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁷ O ¹ H ⁺ , ²³ Na ³² S ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁹ F ⁺

И трите елемента могат да бъдат анализирани чрез FAAS. При атомно-абсорбционно определяне на Fe и Mn не се очакват особени затруднения, докато при определянето на Ca в природни

обекти са възможни проблеми. Добре известни са ефекти на затормозена атомизация на Ca в присъствие на сулфатни, фосфатни, силикатни и алумиеви йони [45, 122, 247, 248]. В такива случаи отдавна използвана в FAAS практика е внасянето на освобождаващи добавки, чрез които ефективността на атомизация се повишава. Механизмът на действие на реагенти като Sr, EDTA, La и други е подробно изучен [157, 159, 234, 249-253]. Kantor [254] показва, че лантановият нитрат в сравнение с хлорида е по-слабо ефективен за редукция на пречения от Al и фосфати, поради вторичното образуване на CaCl_2 в газова фаза, предпазващо формирането на спинелни оксиди като $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. Същият ефект е коментирани и в [248]. Разтворите на растителни материали съдържат голяма част от цитираните интерференти, което предполага използването на освобождаващи добавки.

Подходите за дискретно пробовъвеждане на ботанически образци [18, 19, 159, 249] предлагат бързина, намалена пробна консумация, и поносимост към HDS и са подходящи за автоматизирани аналитични процедури в случаи на голям брой проби. Това бе причината да предложим ASDI-FAAS метод като алтернативен на ICP-MS за определяне на Ca, Fe и Mn в мъхове.

Експеримент

Пробните образци от мъх бяха сушени при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в продължение на 24 h. Претегленият сух растителен материал (1 g) престоява 24 h в 5 ml HNO_3 в затворено съдче от микровълнова система. След това пробите се облъчват в микровълнова система CEM при максимална енергия (100% ~ 600 W) за време 5 min. След охлаждане съдчетата се отварят и се добавят по 2 ml HNO_3 и 3 ml H_2O_2 . Остава се да реагира пероксидът на студено в продължение на 1 час и след затваряне пробите се облъчват още 10 min при максимална енергия. Получените разтвори се прехвърлят в мерителни колби от 50 ml и се доливат с BDW (първоначален $DF=50$). Минимум две празни проби се приготвят, следвайки същата процедура на обработка. Получените разтвори бяха стабилни до месец и бяха ползвани за анализ от двата метода, като измерванията бяха извършени след допълнително разреждане, както следва: $DF=500$ за ICP-MS и $DF=150$ за FAAS.

Наред с изследваната група бяха анализирани три броя референтни проби (RM) мъх (любезно предоставени от ИБНБ - БАН). Същите са сертифицирани от междулабораторно изследване (16 лаборатории от скандинавски и прибалтийски страни).

Използвани бяха реактиви с квалификация съгласно раздел III.2., като за улеснение на изложението стандартните разтвори бяха съкратено означени както е показано в таблица 28:

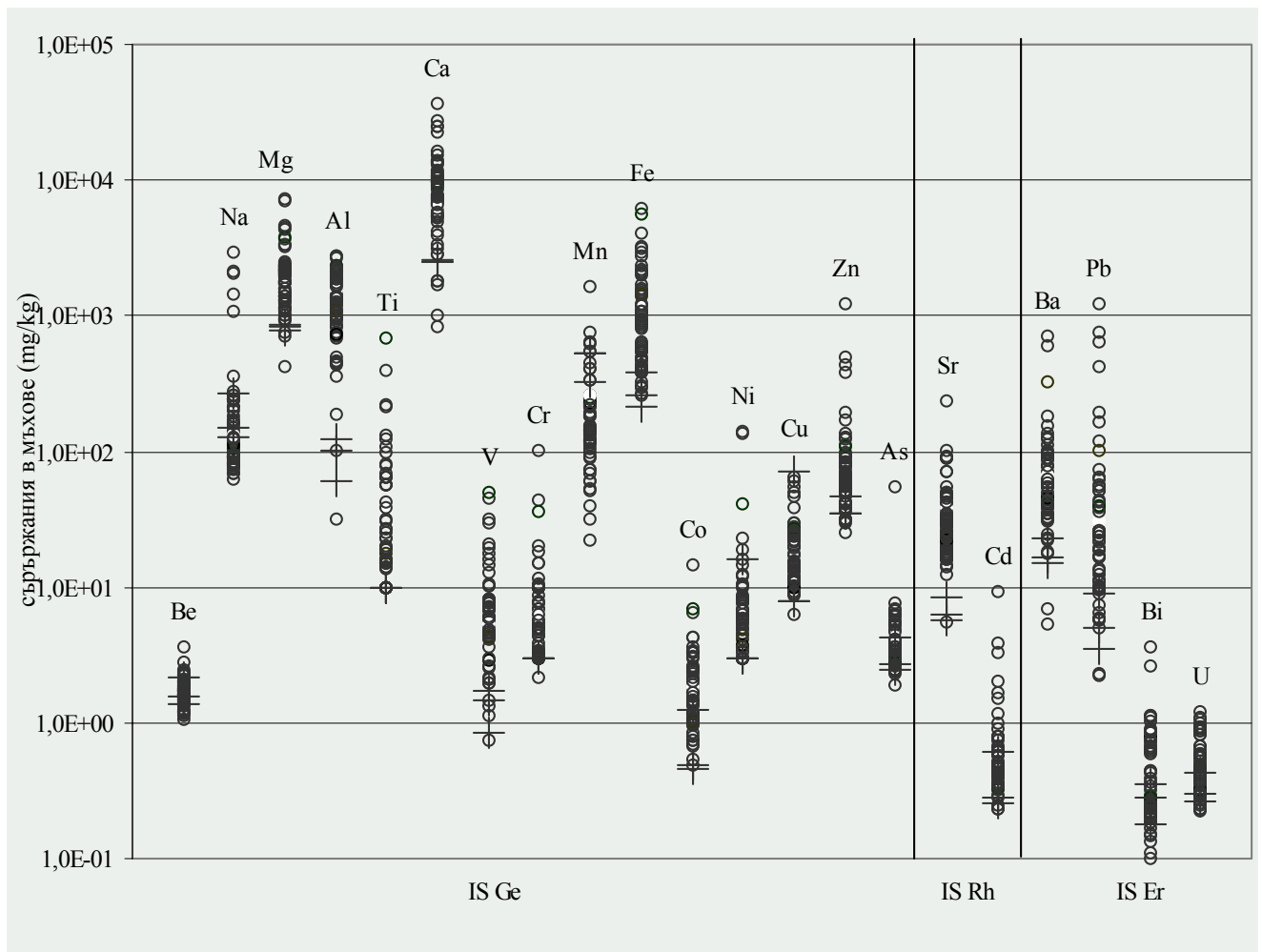
Таблица 28. Съкратени означения на стандартни разтвори използвани в текста.

Стандарт	Означение
E. MERCK ICP-Multi-element standard IV 30 елемента	MY4
E. MERCK ICP-Multi-element standard VI 23 елемента	MY6
Multi-element calibration standard 28 elements Romautoplast	RA28
Моно стандарт Ca в HCl	Ca-chloric
Моно стандарт Ca в HNO_3	Ca-nitric

Разтворите от лантанов хлорид бяха приготвени чрез разтваряне на 6 g La_2O_3 в 50 ml к. HCl, добавени бяха и 0.2 ml Triton X-100 и доляти до 100 ml с BDW. Аликвоти от този разтвор бяха дотирани към пробните и стандартни разтвори с цел получаване на необходимата крайна концентрация на освобождаваща добавка от лантан.

ICP-MS анализ на мъхове. Проведено бе предварително панорамно изследване чрез сканиране на масовите спектри в диапазон 45-238 amu и отнасяне на сигналите към актуализирана (външно калибриране) респонс таблица [255]. Спектрите бяха използвани за идентификация на присъстващи елементи и техните нива на съдържание. Количествено бяха определени 22 елемента в изследвана група от 58 проби мъхове и RM след външна калибрация с мулти-елементни стандарти **MY6**; **MY4** и **RA28**. Приложен бе методът на вътрешния стандарт в три масови (amu) групи с вътрешни стандарти Ge, Rh и Er (Фиг. 42). На фигурата са представени резултати от панорамния **ICP-MS** анализ на 21 елемента в български мъхове и 3 RM.

Фигура 42. Резултати от **ICP-MS** анализ на 21 елемента в мъхове от различни краища на България (o) и референтни мъхови образци от скандинавските страни (+).

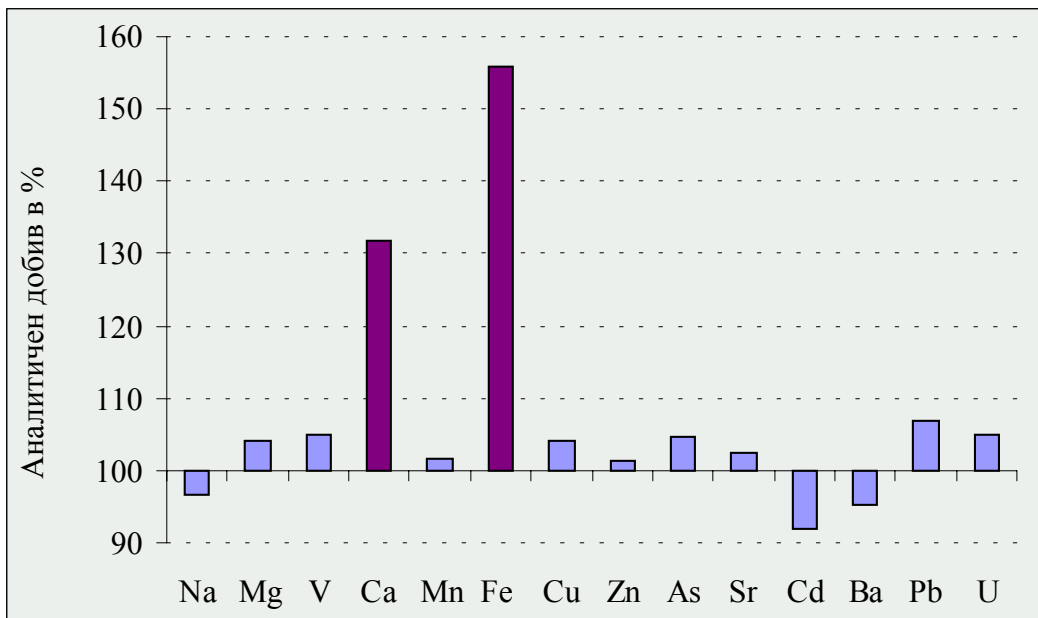


От данните на Фиг. 42 могат да бъдат направени следните изводи:

- (i) установени са съдържания за тестваните елементи, различаващи се повече от два порядъка;
- (ii) за голяма група елементи в българските мъхове са установени натоваарвания с метали до нива над порядък надвишаващи тези при RM.

Киселинните минерализати от мъхове са разтвори с различна мътност и консистентност за различните събрани природни образци. От това следва, че мъховете не бива да се приемат като еднотипна матрица. Използването на вътрешни стандарти в случая е задължително. Чрез подобрите изотопи за вътрешни стандарти и групи определяеми елементи, отнесени към тях, бяха достигнати аналитични добиви в рамките на 95-104% по отношение на референтните стойности за трите RM с изключение на двата елемента Ca и Fe (Фиг. 43). Въпреки че първоначално изотопите ^{43}Ca и ^{54}Fe , бяха считани, за най-малко запрещени, получените аналитични добиви бяха съответно 132% и 156%.

Фигура 43. Аналитичен добив в % постигнат от ICP-MS анализ на референтен мъх RM1.

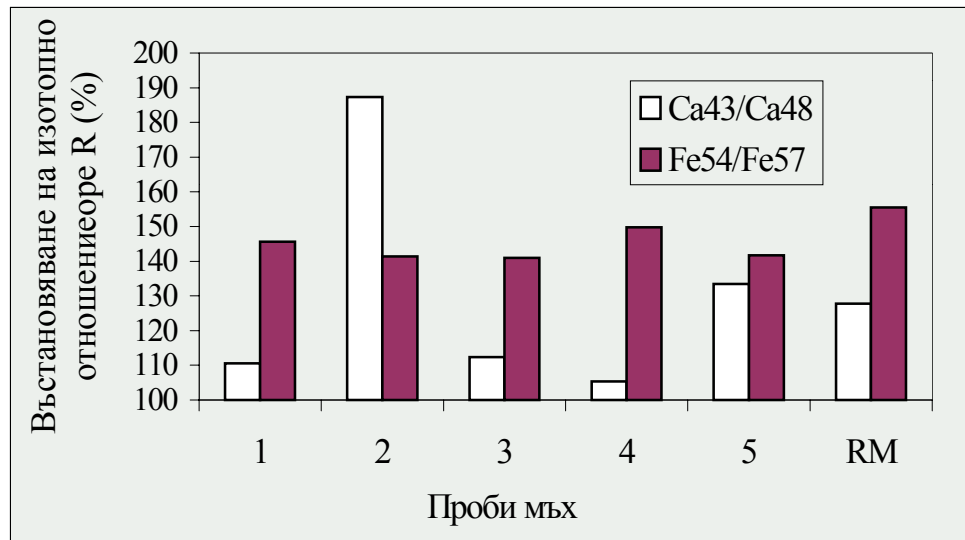


Отчетеното спектрално пречене ни накара да тестваме измервания с изотопите ^{48}Ca и ^{57}Fe . Тъй като в мъховете бе доказано присъствие на Ti, бе въведено уравнение за изобарна корекция ($^{48}\text{Ca} = ^{48}\text{Ca} - 13.42 \cdot ^{49}\text{Ti}$). От отчетените сигнали бяха изчислени изотопните отношения $^{54}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$ и $^{43}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ и бяха съпоставени с табличните такива. Полученото съответствие в % за пет проби мъх и RM са представени на Фиг. 44.

Завишените стойности над 100% индиректно свидетелстват за наличие на адитивни матрични пречения при всички тествани проби. Логични са два извода: (i) отчетеното отклонение (128% - Ca и 156% за Fe) съответства на посочените по-горе завишения в аналитичния добив за Ca и Fe (Фиг. 43) - т.е. чрез измервания, базирани само на по-тежките изотопи за двата елемента би могло да се избегне систематична грешка на резултатите при RM мъховете; (ii) матричното влияние за набраните природни обекти силно се отличава от това на RM и не е постоянно за всички изследвани мъхови образци. Ето защо, дори и при постигане на приемлив аналитичен добив спрямо наличните RM

мъхове, това не е достатъчна гаранция за коректността на анализа на разнообразието от изследвани природни мъхове. Всички последващи измервания бяха проведени при отчитане на ^{48}Ca и ^{57}Fe и резултатите бяха сравнени с тези от **ASDI-FAAS**.

Фигура 44. Фактор на съответствие (в %) на измерени спрямо таблични изотопни отношения за $^{43}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ и $^{54}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$.



Известни опасения имахме и за надеждността на **ICP-MS** резултатите за **Mn**, макар че аналитичните добиви за изследваните **RM**, бяха напълно приемливи. Повод за недоверие бе фактът, че съгласно резултатите от Фиг.42, стойностите на **Mn** в тестваните природни обекти са значително по-ниски от тези на **RM**. Тъй като потенциалният матричен ефект е адитивен, то неговият относителен принос нараства при ниски нива на анализа. Възможен източник на запречване на моно-изотопа ^{55}Mn е радикала - $^{40}\text{Ca}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$. Основания за очакване на подобно пречене са: при природните проби нивото на **Ca** е високо; и също значително е нивото на остатъчната след разтваряне HNO_3 .

ASDI-FAAS анализ на Ca, Fe и Mn в мъхове

Търсена бе ефективна процедура за последователен **FAAS** анализ на трите елемента с оглед определенията да се извършват из едни и същи пробни разтвори, с което да се съкрати време, консумативи и труд. Съгласно данните от Фиг. 42, съдържанията на трите метала в мъхове варират в границите $800 - 37500 \text{ mg kg}^{-1}$ за **Ca**; $215 - 6300 \text{ mg kg}^{-1}$ за **Fe** и $22 - 1637 \text{ mg kg}^{-1}$ за **Mn**. Отчитайки това, като краен фактор на разреждане бе избран $DF = 500$. Очевидно при такъв фактор пробните разтвори не могат да се причислят към **HDS**. Въпреки това техният конвенционален **FAAS** анализ, бе изправен пред някои проблеми. Непълно деструктиралите органични компоненти от растенията формират тънък филм по стените на свързващите капилляри, който ги прави лепкави. Затова непрекъснатото аспириране на голям брой проби показва слаба деградация в аспириращата скорост и наличие на дрейф. Това обяснява целесъобразността на дискретното пробовъвеждане. Автоматизираният режим на **ASDI-FAAS** и неговият дизайн, позволяващ високо отношение миене/прободозиране е от полза за рутинни анализи на голям брой растителни проби за изследване.

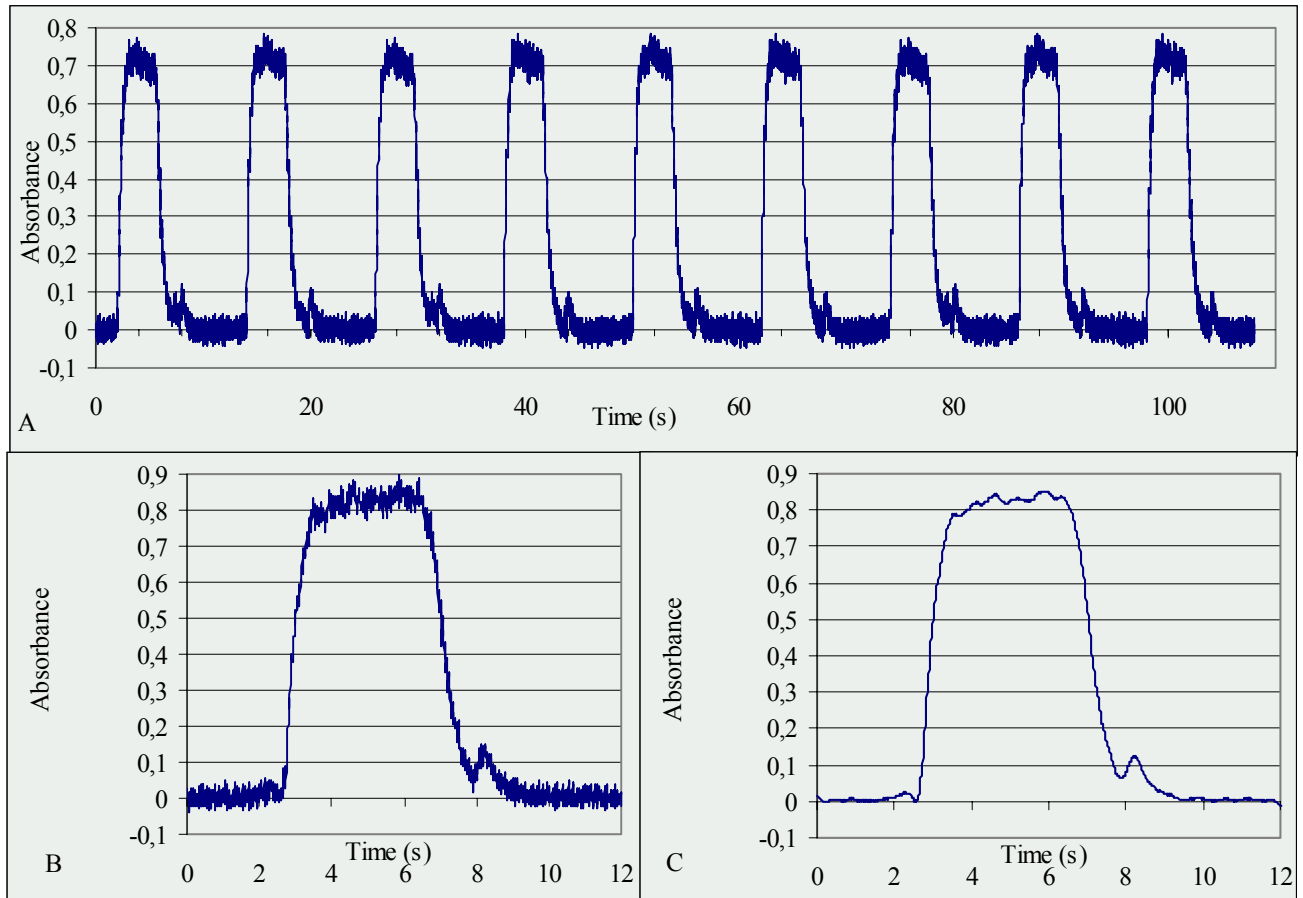
Налице е надежден контрол на дозиране без разхищение на пробен разтвор. Последното е важно преимущество в случаи на анализи на RM, където се ограничава максимално консумацията на скъпо-струващия референт. Инструменталните параметри на **ASDI-FAAS** са представени в таблица 29.

Таблица 29. Инструментални параметри на **ASDI-FAAS** определяне на Ca, Fe и Mn в разтвори на мъхове.

Елементи	Ca	Fe	Mn	ASDI
Аналит. Линия (nm)	422.7	248.3	279.5	V_a (BDW) 5.5 ml min ⁻¹
Спектр. Процеп (nm)	0.7	0.2	0.2	Време на инжекция $T_i = 3$ s
Захранване лампа	10	30	20	Време за промиване 10 s
Ацетилен /възд. (дел.)	10/48	10/48	10/50	AZ - 3 s преди инжекция
Височ. наблюд. (дел.)	3	7	6	Изглаждане на сигнала Savitzky-Golay (2) (± 25 точки)
Позиция на Горелка	0 и 45°	0 и 45°	0°	Отчитане PH - плато селект
Спойлер	Разпр.+ витлов	Разпрашител		средно от три реплики
Деутериев коректор		OFF		

Експериментите бяха проведени при $T_i = 3$ s (в зависимост от аспириращата скорост това са обеми от около 250 – 275 μ l) и промиване между тях с BDW за време минимум 10 s. Записи на 9 последователни инжекции, единичен не-изгладен и изгладен профил (Savitzky-Golay ± 25 t.), получени от **ASDI -FAAS** измерване на Ca в мъх са представени на Фиг. 45. Системата показва надеждност при автоматичен режим на дълговременно натоварване. Ефективното миене между последователните пробни инжекции елиминира кумулативните ефекти. Платовидните сигнали достигат много бързо базовата линия, дори и при измервания на проби с много високи концентрации. Това е от особено значение при провеждане на автоматичен режим за измервания на проби от природни обекти, където е твърде вероятно след проба с високо съдържание на аналит да следва такава с ниско. Подбраното време за пробо-дозирание и възстановяващо промиване на системата определят времетраене на единична реплика от 15 s. В модела на изчисление на крайните резултати бе използвана **PH** величината, получена като средна стойност на *плато-селект* за 3 последователни реплики от всеки тестван разтвор. Така построената програма за въвеждане позволява автоматично измерване до 80 проби за час.

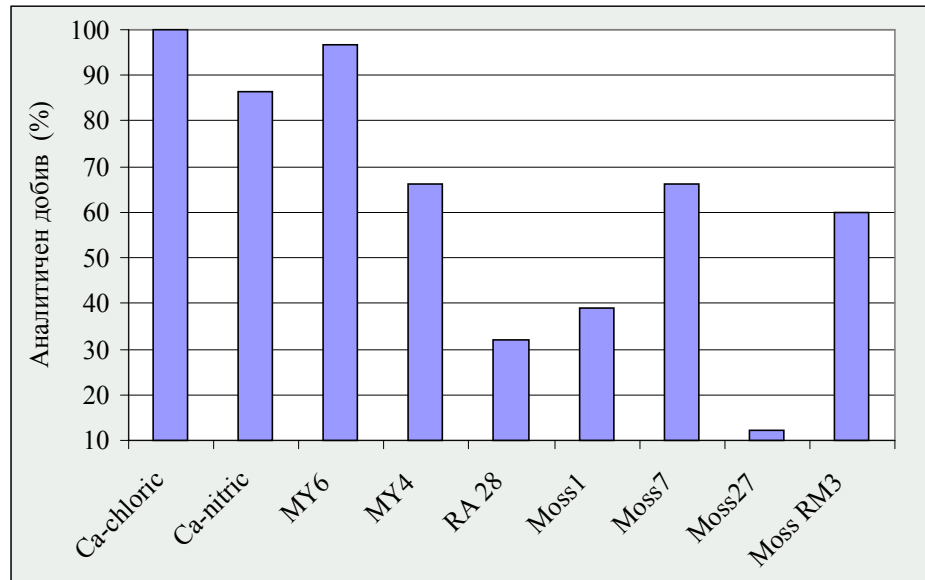
Фигура 45. ASDI-FAAS сигнали от измерване на Ca в пробен разтвор на мъх. (a) девет последователни реплики; (b) единичен профил; (c) същият профил след изглаждане по *Savitsky-Golay* алгоритъм (± 25 точки).



Отстраняване на матрични пречения при FAAS определяне на Ca в мъх.

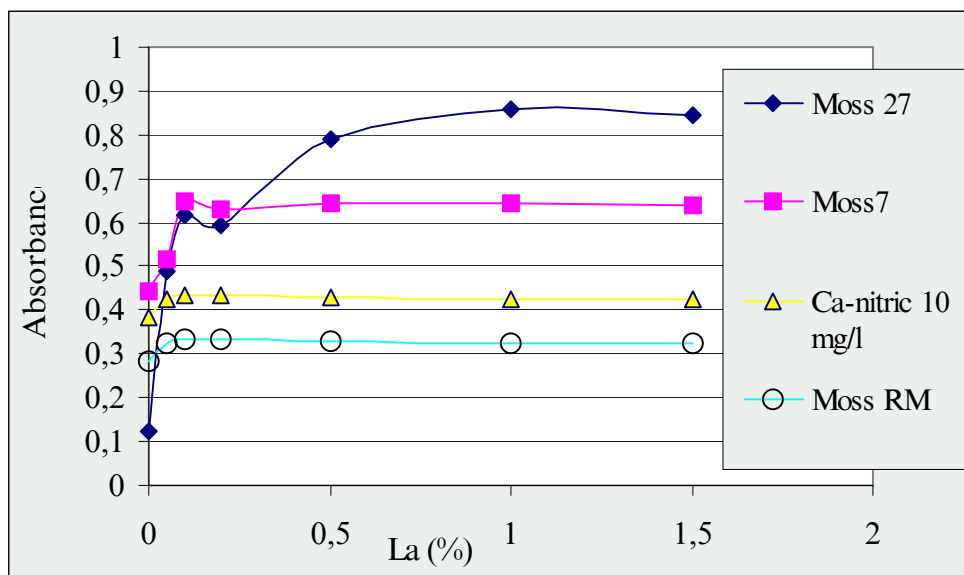
С оглед изследване на матричното влияние, сравнихме аналитичния добив (R%) при определяне на Ca в пробни разтвори от мъхове дотирани с 4 mg l^{-1} Ca-chloric. По същия начин бе изчислен аналитичен добив (спрямо референт Ca-chloric) за водни стандартни разтвори (4 mg l^{-1} Ca), приготвени от четири типа изходни фиксали. Резултатите са представени на Фиг. 46. Стълбовете от фигурата показват наличието на значителен и променлив матричен ефект, изразяващ се в занижаване на R%. Понижението от 15 % при Ca-nitric доказват тезата, че типът присъстваща киселина също е от значение. Измежду тестваните стандарти най-силно пречене бе установено при много-елементния стандарт RA28 (съдържащ 28 елемента с еднакви концентрации), а най-слабо при многоелементния MY6 стандарт, при който съотношението между Ca и останалите елементи е 100:1 или 10:1. Пробните разтвори на мъхове също демонстрираха различия в матричното поведение и R% бе в интервала 90-30 %. Възможен способ за коригиране на подобно поведение е използването на метода на стандартната добавка. При големия брой разнотипни проби подобен подход е нерентабилен. Ето защо, разработихме анализ чрез модификация на пробните разтвори посредством внасяне на излишък от освобождаваща добавка, който да унифицира поведението на проби и стандарти. Тази алтернатива е особено ефективна в случаи на сериен анализ на голям брой многообразни проби.

Фигура 46. Аналитичен добив в % за ASDI-FAAS определяне на Ca (4 mg l^{-1}) за 4 различни стандарта, 3 проби мях и RM спрямо Ca-chloric.



Два добре познати освобождаващи Ca реагента - La(III) и Sr(II) бяха тествани при FAAS анализа на мяхови разтвори. Първият бе предпочетен като по-ефективен. Освен това се оказа, че и двата налични в лабораторията ни разтвора на Sr, съдържат значителни онечиствания от Ca. Експериментът потвърди предимствата на хлоридната сол на La в сравнение с нитратната. Разтворът на лантанов хлорид бе приготвен съгласно приведеното по-горе.

Фигура 47. Влияние на концентрацията на освобождаващия La върху ASDI-FAAS сигналите за Ca както следва: мях 27; мях7; стандарт 10 Ca-nitric и мях RM3.



Изследвано бе необходимото количество La за ефективно избягване на матричните пречения за Ca. Фиг. 47 представя влиянието на концентрацията на освобождаващата добавка върху сигнала на Ca. Получените криви сочат, че 0.05% La е достатъчен за елиминиране на подтискането на сигналите

при разтвора на RM, докато при натуралните мъхове стабилизирането на сигнала става при значително по-голямо количество освобождаваща добавка. Показани са кривите на промяна на сигнала за две натурални проби мъх - 7 и 27, представящи находки със съществена разлика в елементния състав. Последната е силно натоварена с метали и демонстрира високо ниво на матрично подтискане. Приехме 1% La (~ 1.8 % LaCl₃) като съдържание, достатъчно за освобождаване на Ca при анализ на подобен тип проби. Внасянето на такова количество лантанова сол може да се разглежда като унифициращ (изравняващ) модификатор. В случая характеристиките на **ASDI-FAAS**, предлагащи удобство за работа с **HDS** разтвори са допълнително предимство.

С оглед проучване възможността за провеждане на измервания на трите елемента от едни и същи пробни разтвори тествахме влиянието на лантановата модифицираща матрица върху параметрите на **ASDI-FAAS** анализа и на Fe и Mn. Сравнени бяха калибрационните линии (четири стандарта и нула) от водни стандарти MY4 и такива, дотирани с освобождаваща добавка. Таблица 30 представя параметрите на регресионните функции и работните области за **ASDI-FAAS** определяне на Ca, Fe и Mn при двата режима.

Таблица 30. Калибрационни характеристики за **ASDI-FAAS** определяне на Ca, Fe и Mn.

Елемент	Добавка La / (%)	Работна област / mg l ⁻¹	Регресионна функция (C концентрация в mg l ⁻¹)	Коефициент на корелация
Ca	0	1.0 – 10	0.026C + 6E ⁻³	0.9986
Ca	1	1.0 – 10	0.043C – 2E ⁻³	0.9998
Ca*	1	4.0 – 80	0.005C – 8E ⁻⁴	0.9990
Fe	0	0.2 – 4	0.0595C + 7E ⁻⁴	0.9984
Fe	1	0.2 – 4	0.0585C + 6E ⁻⁴	0.9991
Fe*	1	1.0 – 25	0.0041C + 6E ⁻⁴	0.9995
Mn	0	0.1 – 4	0.114C – 9E ⁻⁴	0.9998
Mn	1	0.1 – 4	0.116C – 8E ⁻⁴	0.9998

(*) Калибрация при завъртяна горелка 45°.

За разлика от Ca, при останалите два елемента не бе установена значима разлика в регресионните функции в присъствие и отсъствие на лантанова сол. Това показва, че внесеният LaCl₃ не влияе на чувствителността при **ASDI-FAAS** определяне на Fe и Mn. Следователно и трите елемента могат да бъдат коректно определяни ползвайки едни и същи пробни разтвори и едни и същи работни многоелементни стандарти, дотирани с освобождаваща добавка. Изчислените корелационни коефициенти са със стойности много близки до единица. Горната граница на линейния динамичен диапазон бе установена както следва 15 mg l⁻¹ за Ca; 5 mg l⁻¹ за Fe и 5 mg l⁻¹ за Mn. Всички изследвани пробни разтвори показаха съдържания на Mn в работния интервал, присъщ на юстирана по посока на работния лъч горелка, докато при Ca и Fe, за някои образци бяха измерени концентрации, значително надвишаващи горната работна граница. За количественото определяне на двата елемента в подобни

проби бе използвана допълнително калибриране при завъртяна под 45° спрямо работния лъч пламъкова горелка. Така работният интервал се отмества до един порядък (таблица 30). Недостатък в случая е повишеното ниво на шума по причина на локалните смущения в пламъка, но той може да бъде изгладен чрез алгоритмите за сигнална обработка от *ASDISpec*. Завъртането на горелката е много по-лесна и бърза процедура от тази на вторично разреждане на пробните разтвори. Още повече, че автоматизацията на **ASDI-FAAS** позволява всички проби първоначално да бъдат измерени при нормалния вариант, и след маркиране номерата на попадащите извън калибрация проби, от същите да бъде формирана нова последователност на измерване при завъртяна горелка.

Допълнително изместване на линейния диапазон за Ca бе постигнато посредством едновременно монтиране в смесителна камера на аерозолен ударен разпрашител (impact beat) и витлов спойлер (таблица 29). Така се постига понижение на праговия диаметър на камерата и по-добри параметри на третичния аерозол, постъпващ в пламъка, което спомага за редукция на преченията в кондензирана фаза.

Постигнатият много добър аналитичен добив $R\% > 95\%$ при **ASDI-FAAS** анализа на добавки от MY4 в мъхови проби е илюстриран на таблица 32. За проба мъх 27 измерването бе извършено при завъртяна горелка. Методът демонстрира, добра повтораемост $RSD < 2.5\%$. Не бе установена статистическа разлика (ANOVA F-test, при 95% статистическа сигурност, и $n=3$) между стандартите отклонения при нормална и завъртяна горелка.

Таблица 31. Аналитичен добив ($R\%$) на добавки (2 mg l^{-1}) от Ca, Fe и Mn към мъхови проби анализирани чрез **ASDI-FAAS**.

Проба	Ca		Fe		Mn	
	R / (%)	RSD / (%)	R / (%)	RSD / (%)	R / (%)	RSD / (%)
Мъх 1	103.7	1.5	103.3	2.3	100.9	0.8
Мъх 4	95.8	1.5	95.9	1.7	102.8	1.1
Мъх 27	98.5*	1.8	103.7*	1.8	103.9	0.8

* Добавка от 10 mg l^{-1} измерена при завъртяна под 45° пламъкова горелка.

Сравнение на **ASDI-FAAS** и **ICP-MS**

Определените чрез **ASDI-FAAS** съдържания на Ca, Fe и Mn в мъхове бяха използвани за оптимизиране на аналитичната процедура чрез **ICP-MS** и валидиране на метода. Резултати за български и RM мъхове, получени чрез двата метода като средна стойност на съдържания в изходна проба (mg kg^{-1} - към въздушно суха маса), и съответното стандартно отклонение, са представени на таблица 32. Включени са и стойности и съответните им интервали от сертификата на референтните материали.

Таблица 32. Резултати за съдържания на Ca, Fe и Mn в някои български проби мъх и RM получени чрез ICP-MS и ASDI-FAAS.*

Sample		Ca / mg kg ⁻¹	Fe / mg kg ⁻¹	Mn / mg kg ⁻¹
Мъх 1	ICP-MS	5870 ± 460	2490 ± 70	135 ± 3
	ASDI-FAAS	5980 ± 58	2250 ± 24	140 ± 2
Мъх 2	ICP-MS	4060 ± 270	950 ± 20	75 ± 2
	ASDI-FAAS	3930 ± 15	862 ± 14	82 ± 3
Мъх 3	ICP-MS	4970 ± 450	1850 ± 55	495 ± 18
	ASDI-FAAS	4870 ± 14	1710 ± 18	517 ± 8
Мъх 4	ICP-MS	2170 ± 460	2200 ± 25	342 ± 7
	ASDI-FAAS	1900 ± 41	1990 ± 12	342 ± 3
Мъх 5	ICP-MS	5390 ± 562	2260 ± 100	220 ± 5
	ASDI-FAAS	4950 ± 81	1980 ± 12	218 ± 2
Мъх 6	ICP-MS	6500 ± 522	2900 ± 56	396 ± 8
	ASDI-FAAS	6150 ± 110	2660 ± 14	465 ± 2
Мъх 7	ICP-MS	6900 ± 340	1700 ± 51	188 ± 6
	ASDI-FAAS	6200 ± 58	1620 ± 12	180 ± 2
Мъх 8	ICP-MS	2800 ± 230	2100 ± 90	467 ± 11
	ASDI-FAAS	2990 ± 37	1870 ± 18	443 ± 5
Мъх 27	ICP-MS	9300 ± 108	10800 ± 188	250 ± 6
	ASDI-FAAS	9060 ± 85	12000 ± 210	250 ± 5
RM 1	Сертифицирана стойност	1990 ± 50	90 ± 12	522 ± 29
	ICP-MS	2030 ± 49	101 ± 10	521 ± 12
	ASDI-FAAS	2010 ± 15	89 ± 2	534 ± 5
RM 2	Сертифицирана стойност	1910 ± 100	262 ± 35	342 ± 17
	ICP-MS	2026 ± 62	243 ± 10	350 ± 13
	ASDI-FAAS	2050 ± 30	235 ± 14	352 ± 4
RM 3	Сертифицирана стойност	1920 ± 70	138 ± 12	535 ± 30
	ICP-MS	1808 ± 155	143 ± 5	541 ± 10
	ASDI-FAAS	2020 ± 20	85 ± 4	547 ± 5

* Резултатите са представени като средна стойност ± стандартната неопределеност, оценена като стандартно отклонение (n = 3 за ASDI-FAAS и n = 7 за ICP-MS).

Доброто съвпадение на резултатите от ICP-MS с тези от ASDI-FAAS е показател за правилността на избраните изотопи; вътрешни стандарти и изобарно уравнение на корекция предложени в ICP-MS методиката за определяне на Ca, Fe и Mn в мъхове. В същото време получената чрез ASDI-FAAS стандартната неопределеност е няколко пъти по-малка в сравнение с тази от ICP-MS определенията за Ca и Fe. Що се касае до Mn и двата метода показват сходни неопределености и съответствия с референтите.

Разработеният ASDI-FAAS метод за автоматизирано определяне на Ca, Fe и Mn в мъхове бе приложен при анализа на 64 мъхови находки от различни краища на България. Тоталното време,

изразходено за измерване на трите елемента (без да се отчита времето за приготвяне на разтворите) бе по-малко от 6 часа. Важно е да отбележим, че ефективното промиване и стабилността на **ASDI-FAAS** системата, позволява анализ на изцяло запълнен с проби карусел да се провежда без рекалибрация.

Получените много добри резултати са свидетелство за приложимостта на **ASDI-FAAS** системата за рутинни определяния на елементи в растителни материали. Положителните страни на метода са простота на аналитичната процедура, бързина и икономия на материали при измерване на голямо количество проби. Методът показва надеждност при тестване на разнообразни мъхови проби с голям размах на примесни метали.

Отчитайки по-ниската цена и широкото разпространение на **FAAS** инструменталната техника имаме основание да посочим метода като приемлива и ефективна алтернатива на **ICP-MS** анализа на мъхове особено за Са и Fe, където и резултатите са с по-добра дисперсия. **ASDI-FAAS** системата може да бъде адаптирана за анализ и на други есенциални и следови елементи в подобни природни обекти и се препоръчва за тестови лаборатории, изпълняващи задачи, свързани с анализ на десетки проби на ден.

V. ИЗВОДИ

Изследванията в настоящата дисертация и получените резултати позволяват да се формулират няколко извода:

1. Оценено е влиянието на разтвори с високо солево съдържание върху процесите на генериране и транспорт на аерозол при **FAAS**, при което бе установено:

С увеличаване на матричното съдържание първичният аерозол е с по-големи капчици и по-грубо дисперсен. Ефектът е по-силен при разтвори, доближаващи точката на насищане.

Допусканите в пламъка капчици от третичен аерозол при **HDS** разтвори са с по-малки размери и аерозолът е по-хомогенен в сравнение с този не натоварен с матрица.

Наличието на **HDS** понижава d_c параметъра на пулверизационната камера. Това води до намаляване на ϵ_n .

При въвеждане на **HDS** разтвори пулверизаторът запазва стабилност на работа за кратко време, което мотивира използването на системи за микродозирание.

2. Предложена е автоматизирана **ASDI-FAAS** система, позволяваща ефективна работа с **HDS** разтвори при елиминирана дисперсия на пробата в разтворител чрез "сандвич тип" въздушно сегментиране.

Достоинство на **ASDI-FAAS** е съчетаването на предимствата на конвенционалното непрекъснато пробовъвеждане за работа в условия на динамично равновесие, с присъщото на системите за инжектиране в поток ефективно миене. При високо отношение на време за промиване към инжекция е постигнато ефективно отстраняване на кумулативните ефекти при **HDS**. Системата е надеждна при продължително натоварване с "тежки матрици".

3. Оценени са алгоритми за вторична обработка на **ASDI-FAAS** псевдо-постоянни сигнални записи.

Подходящи са методите на изглаждане в движещ се прозорец чрез усредняване и чрез полиномна интерполация по Savitzki Golay (от 2 степен) при обем на прозорците от 20 – 80 точки.

Най-високо отношение сигнал/шум се постига при отчитане на височината на сигнала като средна стойност от избрана област на платото с максимална стабилност.

Ансамбловото усредняване е особено ефективно при отчитане на сигнали, близки до *LOD*.

4. Изследвано е поведението на **HDS** разтвори от различен тип вещества при **ASDI-FAAS** дозиране. За оценка степента на понижаване на *MLOD* при работа с **HDS** бе формулиран индекс на печалба - **GI**.

Индексът не се влияе от избора на статистически нива на значимост и е еднакво валиден за оценка понижението на границата на откриване и на границата на определяне.

Чрез ASDI-FAAS анализ на HDS разтвори MLOD са понижени до един порядък, спрямо конвенционалното въвеждане на 2 % разтвори.

5. Проучено бе влиянието на загряването на пробни разтвори с високо солево съдържание върху ефективността на ASDI-FAAS анализа.

Загряването е оправдано в случаи, когато способства за увеличение на Q_1 при режима на свободно аспириране с ASDI-FAAS и когато се повишава разтворимостта на матрицата.

Препоръчително е temperиране на пробните разтвори и миеция разтворител в интервала 70-80 °C.

ASDI-FAAS анализ на загрети HDS разтвори позволява понижаване на MLOD от 10 до 30 пъти.

6. Въз основа на резултатите от изследванията са създадени аналитични методики, базирани на ASDI-FAAS анализ на HDS разтвори, както следва:

- Анализ на микроследи от елементи в чисти вещества (разработени 6 методики).
- Определяне на състав на златни сплави и лигатури, използвани в бижутерията.
- Индиректен анализ на AgI в пиротехнически смеси.
- Анализ на растителни проби (мъх).

Представените изследвания визират метода на пламъковата атомно-абсорбционна спектрометрия, но някои резултати имат общо принципно звучене. Те могат да се разширят към сродни по отношение на механизмите на пробовъвеждане спектрометрични методи – пламъкова емисия, ICP-OES и ICP-MS.

В заключение :

Предложеният подход за дискретно въвеждане на високо концентрирани разтвори постига разширяване възможностите на пламъковия атомно-абсорбционен анализ за определяне на по-ниски съдържания от елементи и позволява стабилна и надеждна работа при въвеждане на тежки матрици, с което превръща FAAS в алтернативен метод на по-мощни и скъпи инструментални спектрохимични техники.

Настоящата дисертация, както и някои от разработените програми и софтуер, са достъпни и могат да бъдат свободно копирани от интернет [256].

VI. БЛАГОДАРНОСТИ

Изказваме благодарност на:

Фирма **Perkin-Elmer** за предоставената техническа документация и допълнителна апаратура в помощ в конструирането на **ASDI-FAAS**.

Проф. А. Canals и катедрата по Аналитична химия в Университета в Аликанте - за ползотворното сътрудничество.

инж. физик С. Тенев - за техническото участие в създаването на системата.

магистър химик Д. Христозов - за написаното програмно усигуряване на **ASDI-FAAS**.

н.с. Петър Константинов – от Института по Метерология БАН – за отзивчивото съдействие.

Фирама ЕГЕД-97 – за предосавеното злато с висока чистота.

ст.н.с д-р Юрукова – за предоставените RM мъх.

Romautoplast France Spectracer – аналитично направление България, за предоставените стандартни разтвори.

VII. ЦИТИРАНА ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.strategic-directions.com/newsite/index.html>.
2. R. Kellner, J. M. Mermet, M. Otto, and H. M. Widmer, "Analytical Chemistry." WILEY-VCH, 1998.
3. N. Dimov, *Anal. Lab.* **7**, 162 (1998).
4. S. Koirtiyohann, *Anal. Chem.* **63**, 1024A (1991).
5. D. Tsalev, *Anal. Lab.* **4**, 117 (1995).
6. G. Toelg, *Anal. Chim. Acta.* **283**, 3 (1993).
7. R. Sturgeon, *Analyst* **117**, 233 (1992).
8. S. Hill, S. Chenery, J. Dawson, H. Evans, A. Fisher, J. Price, C. Smith, K. Sutton, and J. Tyson, *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 763 (2000).
9. S. J. Hill, J. B. Dawson, W. J. Price, I. L. Shuttler, C. M. M. Smith, and J. F. Tyson, *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 1245 (1999).
10. J. Day, *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 1N (2001).
11. M. Cresser, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 269 (1993).
12. W. Horwitz and R. Albert, *Anal. Proc.* **24**, 49 (1987).
13. E. Ivanova, G. Schaldach, and H. Berndt, *Fresenius J. Anal. Chem.* **342**, 47 (1992).
14. H. Berndt, G. Schaldach, B. Spivakov, and V. Shkimev, *Fresenius J. Anal. Chem.* **345**, 428 (1993).
15. T. Gluodenis and J. Tyson, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 301 (1992).
16. M. Trojanovicz and E. Olbrych-Sleszynska, *Chem. Anal.* **37**, 111 (1992).
17. I. Havezov, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **355**, 452 (1996).
18. H. Matusiewicz, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 265 (1989).
19. I. Kojima, A. Kato, and C. Iida, *Anal. Chim. Acta.* **264**, 101 (1992).
20. N. P. Dimov, K. Lekova, E. Ruseva, I. Havezov, and D. Zalev, "English-Bulgarian dictionary: Instrumental methods in Analytical Chemistry." NIHFI, Sofia, 1996.
21. J. Sneddon, "Sample Introduction in Atomic Spectroscopy." Elsevier, 1990.
22. J. Tyson, *Spectrochim. Acta. Rev.* **14**, 169 (1991).
23. IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **64**, 253 (1992).
24. I. Rubeska and J. Musil, *Prog-Anal-At-Spectrosc.* **2**, 309 (1979).
25. IUPAC recommendations 1995, *Spectrochimica Acta part B* **52**, 539 (1997).
26. R. Browner, *Anal. Proc.* **21**, 314 (1984).
27. I. Havezov and D. Tcalev, "Atomic Absorption Analysis." Science and Art, Sofia, 1980.
28. D. A. Skoog and J. J. Leary, "Principles of Instrumental Analysis." Saunders College Publishing, 1992.
29. M. Cresser, *Prog. Analyt. Spectrosc.* **4**, 219 (1981).
30. Perkin-Elmer Corporation, in "Part no 0303-0152", Norwalk, CT, 1982.
31. P. W. J. M. Boumans, "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part I Methodology, Instrumentation and Performance." John Wiley&Sons, 1987.
32. L. Futekov and P. Penchev, "Theory of experiment." University of Plovdiv, Plovdiv, 1992.
33. J. Todoly, J. Mora, V. Hernandez, and A. Canals, *Universidad de Alicante* (1996).
34. C. Robles, J. Mora, and A. Canals, *Appl. Spectrosc.* **46**, 669 (1992).
35. Bricke.
36. J. Kenneth and L. Shijun, *Anal. Chem.* **70**, 363R (1998).
37. H. Lauri and J. Lajunen, "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission." RSC, 1992.
38. M. Knowles, *Int-Labmate.* **14**, 33 (1989).

39. E. Metcalfe, "Atomic Absorption and Emission Spectroscopy." ACPL, JOHN WILEY & SONS, 1987.
40. M. Cresser, C. O'Grady, and I. Marr, *Prog. Anal. At. Spectrosc.* **8**, 19 (1985).
41. J. Borowiec, A. Boorn, J. Dillard, M. Cresser, R. Browner, and A. Matteson, *Anal. Chem.* **52**, 1054 (1980).
42. D. Smith and R. Browner, *Anal. Chem.* **56**, 2702 (1984).
43. E. Pickett, M. Alreshaidat, S. Broadway, and S. Koirtyohann, *Spectrochim. Acta Part-B 51B* **44B**, 1273 (1989).
44. J. Todoli and J. Mermet, *Spectrochim. Acta Part-B 51B* **54**, 895 (1999).
45. F. Bosch, F. Bosch, V. Martinez, and A. Garcia, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7**, 47 (1992).
46. L. Voth, (1981).
47. J. Willis, B. Sturman, and B. Frary, *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 399 (1990).
48. Analytical Methods Committee, *Analyst* **119** (1994).
49. <http://instruments.perkinelmer.com>.
50. <http://www.varianinc.com/>.
51. <http://www.agilent.com>.
52. <http://www.thermo.com>.
53. <http://www.gbesci.com>.
54. <http://www.cetac.com>.
55. <http://www.leemanlabs.com/>.
56. E. Ivanova, in "IOX BAN", 1999.
57. B. Mindel and B. Kalberg, *Lab. Pract* **30**, 719 (1981).
58. J. F. Tyson, C. E. Adeeyinwo, J. M. H. Appleton, S. R. Bysouth, A. B. Idris, and L. L. Sarkissian, *Analyst (London)* **110**, 487 (1985).
59. N. Zhou, W. Frech, and E. Lundberg, *Anal. Chim. Acta* **153**, 23 (1983).
60. S. Mori, W. Sigl, B. Welz, and E. Wiedeking, *Andew. Ato. Absorptios-Spectroscopie* **13E** (1979).
61. D. Batistoni, M. Fuertes, and P. Smichowski, *At. Spectrosc.* **10**, 12 (1989).
62. Z. Fang, B. Welz, and G. Schlemmer, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 91 (1989).
63. T. Wai, H. Daru, and N. Mohamed, *Talanta* **43**, 1539 (1996).
64. E. Cerovski, in "KAX". University of Sofia "K. Ohridsky", Sofia, 1998.
65. J. R. Dean, L. Ebdon, H. M. Crews, and R. C. Massey, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 349 (1988).
66. P. Skidmore and S. Greetham, *Analyst* **108**, 171 (1983).
67. T. Brotherton and J. Caruso, *Anal. At. Spectrom.* **2**, 695 (1987).
68. I. Steffan and G. Vujicic, *Spectrochim. Acta Part-B.* **44B**, 229 (1989).
69. K. Fredeen, M. Salit, and C. Andreau, *At. Spectrosc.* (1988).
70. C. Andreau, E. Pruszkowski, and D. Yates, *At. Spectrosc.* (1987).
71. W. A. G. Nham T., *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 790 (2003).
72. I. Rodushkin, T. Ruth, and D. Klockare, *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 159 (1998).
73. R. C. Hutton and A. N. Eaton, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 547 (1988).
74. D. Beauchemin, K. W. M. Siu, and S. S. Berman, *Anal. Chem.* **60**, 2587 (1988).
75. H. Falk, R. Geerling, B. Hattendorf, K. Rothensee, and K. Schmidt, *Fresenius J. Anal. Chem.* **359**, 352 (1997).
76. A. Stroh, U. Voellkopf, and E. Denoyer, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 1201 (1992).
77. M. Grotti, C. Gnecco, and F. Bonfiglioli, *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 1171 (1999).
78. H. Klinkenberg, T. Beeren, and W. Van-Borm, *Spectrochim. Acta Part B.* **49**, 171 (1994).
79. E. Beinrohr, *Spectrochim. Acta Part-B.* **45B**, 131 (1990).
80. H. Berndt and E. Jackwerth, *At. Absorpt. Newsl.* **15**, 109 (1976).

81. A. Solomon and D. Caton, *Anal. Chem.* **27**, 1849 (1955).
82. S. Greenfield and P. Smith, *Anal. Chim. Acta* **59**, 341 (1972).
83. E. Sebastiani, K. Ohls, and G. Riemer, *Z. Anal. Chem.* **264**, 105 (1973).
84. D. Manning, *Atom. Absorpt. Newslett.* **14**, 499 (1975).
85. H. Berndt and E. Jackwerth, *Spectrochim. Acta Part-B 51B* **30**, 196 (1975).
86. K. Thompson and R. Godden, *Analyst* **101**, 96 (1976).
87. H. Berndt and E. Jackwerth, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **290**, 105 (1978).
88. R. Fry, S. Northwy, and M. Denton, *Anal. Chem.* **50**, 1719 (1978).
89. A. Eaton and E. Schiemer, *Atom. Absorpt. Newsletter* **17**, 113 (1978).
90. W. Wolf and K. Stewart, *Anal. Chem.* **51**, 1201 (1979).
91. E. A. G. Zagatto, F. J. Krug, F. H. Bergamin, S. S. Jorgensen, and B. F. Reis, *Anal. Chim. Acta* **104**, 279 (1979).
92. P. Wilson, *At. Absorpt. Newsl.* **18**, 115 (1979).
93. N. Yoza, Y. Aoyagi, and S. Ohashi, *Anal. Chim. Acta* **111**, 163 (1979).
94. D. Tsalev and I. Petrov, *Anal. Chim. Acta* **111**, 155 (1979).
95. L. Voth, "VARIAN Inst. At work AA13," 1981.
96. J. Tyson, *Anal. Proc* **18**, 542 (1981).
97. L. Futekov and S. Simeonova, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **316**, 322 (1983).
98. J. Ruzicka and E. Hansen, *Anal. Chim. Acta* **145**, 1 (1983).
99. J. Tyson, *Anal. Chim. Acta* **145**, 159 (1983).
100. A. Attiyat and G. Christian, *Talanta* **31**, 463 (1984).
101. J. Tyson, *Anal. Proc.* **21**, 377 (1984).
102. E. D. Prudnikov and Y. S. Shapkina, *Anal-Chim-Acta.* **175**, 329 (1985).
103. J. Harnly and G. Beecher, *Anal. Chem.* **57**, 2015 (1985).
104. Z. Fang, J. Harris, J. Ruzicka, and E. Hansen, *Anal. Chem.* **57**, 1457 (1985).
105. R. Sherwood, B. Rocks, and C. Riley, *Analyst* **110**, 493 (1985).
106. J. Tyson, *Analyst* **110**, 419 (1985).
107. Z. Fang, S. Xu, X. Wang, and S. Zhang, *Anal. Chim. Acta* **179**, 325 (1986).
108. J. Tyson, J. Mariara, and J. Appleton, *J. Anal. At. Spectrom.* **1**, 273 (1986).
109. K. Fujimoto, T. Okano, Y. Matsumura, and S. Harimaya, *Bunseki-Kagaku* **35**, 651 (1986).
110. I. Lopez-Garcia, M. Hernandez-Cordoba, and C. Sanchez-Pedreno, *Analyst* **112**, 271 (1987).
111. G. Bekjarov, *PU "P. hilendarsky" Nauchni trudove* **25**, 5 (1987).
112. V. Kmetov, in "Centre of Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy". University of Plovdiv "P. Hilendarsky", Plovdiv, 1987.
113. L. Bezur, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 217 (1988).
114. B. F. Reis, M. A. Z. Arruda, E. A. G. Zagatto, and J. R. Ferreira, *Anal-Chim-Acta.* **206**, 253 (1988).
115. J. Tyson, *Anal. Chim. Acta.* **214**, 57 (1988).
116. M. Masoom and A. Townshend, *J. Chem. Soc. Pak.* **10**, 269 (1988).
117. J. Horner, A. Wade, and M. Blades, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 809 (1988).
118. J. Tyson and S. Bysouth, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 211 (1988).
119. D. E. Davey and G. J. H. Metz, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 375 (1988).
120. E. D. Prudnikov and Y. S. Shapkina, *Zh-Prikl-Spektrosk* **48**, 195 (1988).
121. Z. Fang and B. Welz, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 83 (1989).
122. J. Tyson, C. Adeeyinwo, and S. Bysouth, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 191 (1989).
123. J. Barros, *Analyst* **114**, 369 (1989).
124. S. Hirata, K. Honda, and T. Kumamaru, *Anal. Chim. Acta.* **221**, 65 (1989).

125. D. Tsalev, L. Choljin, and M. Ivanova, (B. W. Bodenseewerk, ed.), p. 313. Perkin Elmer, Uberlingen, 1989.
126. J. Koropchak and L. Allen, *Anal. Chem.* **61**, 1410 (1989).
127. S. Fan and Z. Fang, *Guangpuxue. Yu. Guangpu-Fenxi.* **10**, 49 (1990).
128. J. Tyson, *Anal. Chim. Acta* **234**, 3 (1990).
129. I. Lopez-Garcia, F. Ortiz-Sobejano, and M. Hernandez-Cordoba, *Analyst* **116**, 831 (1991).
130. Y. Sayama, Y. Hayashibe, and M. Takeya, *Bunseki-Kagaku* **40**, T179 (1991).
131. Z. Fang, T. Guo, and B. Welz, *Talanta* **38**, 613 (1991).
132. Z. Fang, M. Sperling, and B. Welz, *J. Anal. At. Spectrom.* **6**, 301 (1991).
133. Z. Fang, B. Welz, and M. Sperling, *J. Anal. At. Spectrom.* **6**, 179 (1991).
134. M. Sperling, Z. Fang, and B. Welz, *Anal. Chem.* **63**, 151 (1991).
135. Y. Israel and R. Barnes, *Analyst* **116**, 489 (1991).
136. A. Sanz-Medel, A. Menendez, M. Fernandez, and E. Sanchez-Uria, *Acta. Chim. Hung.* **128**, 551 (1991).
137. Z. Fang, *Spectrochim. Acta. Rev.* **14**, 235 (1991).
138. V. Carbonell, A. Mauri, A. Salvador, and M. De-La-Guardia, *J. Anal. At. Spectrom.* **6**, 581 (1991).
139. D. Tsalev, M. Sperling, and B. Welz, (B. W. Bodenseewerk, ed.). Perkin Elmer, Uberlingen, 1991.
140. S. Xu, L. Sun, and Z. Fang, *Anal. Chim. Acta.* **245**, 7 (1991).
141. J. Lima, A. Rangel, and M. Roque-da-Silva, *At. Spectrosc.* **12**, 204 (1991).
142. J. Tyson, (B. W. Bodenseewerk, ed.). Perkin Elmer, Uberlingen, 1991.
143. E. Beinrohr, P. Csemi, and J. Tyson, *J. Anal. At. Spectrom.* **6**, 307 (1991).
144. Z. Peng, H. Klinkenberg, T. Beeren, and W. Van-Borm, *Spectrochim-Acta Part-B* **46B**, 1051 (1991).
145. M. Sperling, P. Koscielniak, and B. Welz, *Anal. Chim. Acta* **261**, 115 (1992).
146. J. Atienza, M. Herrero, A. Maquieira, and R. Puchades, *Crit. Rev. Anal.Chem.* **23**, 1 (1992).
147. S. Xu, L. Sun, and Z. Fang, *Talanta* **39**, 581 (1992).
148. Z. Fang, L. Dong, and S. Xu, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 293 (1992).
149. E. Debrah, J. Tyson, and M. Hinds, *Talanta* **39**, 1525 (1992).
150. B. Welz, D. Tsalev, and M. Sperling, *Anal. Chim. Acta* **261**, 1 (1992).
151. Z. Fang, L. Sun, and S. Xu, *Anal. Chim. Acta* **261**, 557 (1992).
152. V. Carbonell, A. Salvador, and M. De-la-Guardia, *Fresenius J. Anal. Chem.* **342**, 529 (1992).
153. A. Townshend and K. Habib, *Microchem. J.* **45**, 218 (1992).
154. J. Tyson, *Microchem. J.* **45**, 143 (1992).
155. A. Stroh and U. Voellkopf, *Anal. Proc. (London).* **29**, 274 (1992).
156. R. Martinez-Avila, V. Carbonell, A. salvador, and M. De-la-Guardia, *Talanta* **10**, 107 (1993).
157. I. Lopez-Garcia, J. Arroyo-Cortez, and M. Hernandez-Cordoba, *Talanta* **40**, 1677 (1993).
158. Z. Fang, B. Welz, and M. Sperling, *Anal. Chem.* **65**, 1682 (1993).
159. P. Vinas, N. Campillo, I. Lopez-Garcia, and M. Hernandez-Cordoba, *Anal-Chim-Acta.* **283**, 393 (1993).
160. C. Rademeyer and J. Fischer, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 487 (1993).
161. D. Beauchemin, *Analyst* **118**, 815 (1993).
162. J. Craig and D. Beauchemin, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 1341 (1994).
163. V. Stefanova, V. Kmetov, and L. Futekov, *Anal. Lab.* **2**, 3 (1993).
164. I. Lopez-Garcia, P. Vinas, and M. Hernandez-Cordoba, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 1167 (1994).
165. A. Detcheva and I. Havezov, *Analisis* **22**, 453 (1994).
166. I. Lopez-Garcia, P. Vinas, N. Campillo, and M. Hernandez-Cordoba, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 57 (1996).

167. O. Elsholz, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 295 (1996).
168. Z. Fang, S. Hu, and G. Tao, *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 1 (1996).
169. P. Koscielniak, M. Sperling, and B. Welz, *Chem. Anal.* **41**, 587 (1996).
170. G. Greenway, S. Nelms, I. Skhosana, and S. Dolman, *Spectrochim. Acta Part-B 51B*, 1909 (1996).
171. X. Wang, Z. Zhuang, C. Yang, P. Yang, X. Yan, and J. Lin, *Spectrochim. Acta Part-B 51B* **51**, 1753 (1996).
172. I. Elci, U. Sahin, and S. Oztas, *Talanta* **44**, 1017 (1997).
173. R. Nickson, S. Hill, and P. Worsfold, *Anal. Chim. Acta.* **351**, 311 (1997).
174. B. Haghighi, N. Maleki, and A. Safavi, *Anal. Chim. Acta* **357**, 151 (1997).
175. S. Shang and W. Hong, *Talanta* **44**, 269 (1997).
176. M. Field, J. Cullen, and R. Sherrell, *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 1425 (1999).
177. E. D. Prudnikov, *Zh. Anal. Khim.* **37**, 1133 (1982).
178. Z. Fang, "Flow Injection Separation and Preconcentration." VCH FRG, 1993.
179. G. Bekjarov, in "Centre of Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy". University of Plovdiv, 1987.
180. J. Moffett, "VARIAN Inst. At work AA-75," 1987.
181. L. Futekov, in "Centre of Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy". University of Plovdiv "P. Hilendarsky", Plovdiv, 1984.
182. I. Havezov and A. Decheva, "Author certificate N49129," Sofia, 1989.
183. I. Havezov and A. Decheva, "Author certificate N49130," Sofia, 1989.
184. H. Berndt and W. Slavin, *At. Absorbt. Newsl.* **17**, 5 (1978).
185. M. Cresser and A. C. Edwards, *Spectrochim-Acta Part-B* **39B**, 609 (1984).
186. J. Malloy, P. Keliher, and M. Cresser, *Spectrochim-Acta Part-B* **35**, 833 (1980).
187. E. D. Prudnikov and Y. S. Shapkina, *Zh. Anal. Khim.* **39**, 588 (1984).
188. B. Sturman, (1982).
189. J. Lakatos, I. Lakatos, and G. Bagdi, *Microchem. J.* **54**, 303 (1996).
190. J. Dedina and D. Tsalev, "Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry." Wiley, Chichester, 1995.
191. J. Burguera and D. Burguera, *Analyst* **123**, 516 (1998).
192. P. Rommers and P. Boumans, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **355**, 763 (1996).
193. L. Gervais and E. Salin, *J. Anal. At. Spectrom.* **6**, 41 (1991).
194. W. Schron and U. Muller, *Fresenius J. Anal. Chem.* **357**, 22 (1997).
195. E. D. Prudnikov and Y. S. Shapkina, *Zh. Anal. Khim.* **50**, 936 (1995).
196. M. T. Volosin, *Spectroscopy (Eugene,-Oreg)* **7**, 44 (1992).
197. J. Broekaert and G. Toelg, *Fresenius. Z. Anal. Chem.* **326**, 495 (1987).
198. J. Fischer and C. Rademeyer, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 623 (1994).
199. M. Yancheva and Z. Aneva, *Petrol and Chemistry* **25**, 13 (1991).
200. B. F. Rocks, *Anal. Proc. (London).* **26**, 321 (1989).
201. E. D. Prudnikov and Y. S. Shapkina, *Zh. Anal. Khim.* **38**, 2019 (1983).
202. J. Ruzicka and E. Hansen, *Anal. Chim. Acta* **78**, 145 (1975).
203. J. Ruzicka and E. Hansen, "Flow Injection Analysis." Wiley, New York, 1988.
204. E. Ivanova, *Bulgarian Chemical Communications* **31**, 2 (1999).
205. A. Decheva, in "IONX-BAN", 2000.
206. R. De Lon-Hull, R. Malick, and J. Dorsey, *Anal. Chim. Acta.* **267**, 1 (1992).
207. V. Carbonell, M. De-la-Guardia, A. Salvador, J. Burguera, and M. Burguera, *Microchem. J.* **40**, 233 (1989).

208. M. Brown and J. Ruzicka, *Analyst* **109**, 1091 (1984).
209. I. Lopez-Garcia, M. Sanchez-Merlos, P. Vinas, and M. Hernandez-Cordoba, *Spectrochim. Acta Part-B 51B*, 1761 (1996).
210. H. Wada, Y. Sawa, M. Morimoto, T. Ishizuki, and G. Nakagawa, *Anal. Chim. Acta.* **220**, 293 (1989).
211. G. Krischun and G. O'Reily, "Instrumental analysis." University of Sofia, 1998.
212. F. Fernandez, B. Lumas, and M. Beaty, *Atom. Spectroscopy* **1**, 55 (1980).
213. 2600 Laser Diffraction User Manual. Malvern Instruments, Malvern, 1987.
214. C. Pasquini and W. A. Oliveira, *Anal. Chem.* **57**, 2575 (1985).
215. L. Futekov, G. Bekjarov, and R. Parischkova, 1985.
216. Perkin-Elmer Corporation, in "Part no 0993-9629", Norwalk, CT, 1982.
217. A. Savitsky and M. J. A. Golay, *Anal. Chem.* **36**, 1627 (1964).
218. D. Littlejohn, R. Jowitt, I. L. Shuttler, S. Sparkes, J. Tyson, and S. Walton, *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 179R (1990).
219. S. Hill, J. Dawson, W. J. Price, and I. Shuttler, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 215R (1992).
220. <http://www.statsoft.com/textbook/stathome.html>.
221. L. Currie, "Detection in Analytical Chemistry: Importance, Theory and Practice." American Chemical Society, 1988.
222. G. Bekjarov, L. Futekov, and G. Andreev, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **322**, 563 (1985).
223. IOX BAN, (1991).
224. N. Turova, "Spravochni tables in inorganic chemistry." Chemistry, Leningrad, 1977.
225. M. Cresser and R. Browner, *Anal. Chim. Acta.* **113**, 33 (1980).
226. A. Gustavsson, *TrAC Trends-Anal-Chem* **8**, 336 (1989).
227. M. Chupahin, "Methods of analysis of pure chemical reactivities." Chemistry, Moscow, 1987.
228. B. Kolodezeij and Z. Adamaski, *Hydrometallurgy* **12**, 117 (1984).
229. S. Langer, M. Nametz, T. Kaun, and J. Anderson, *Benelux Metallurgie*, 134 (1977).
230. J. Jones, D. Harrington, B. Leone, and W. Bramdsedt, *At. Spectrosc.* **4**, 49 (1983).
231. J. Willis and B. Struman, *Appl. Spectrosc.* **46**, 1231 (1992).
232. S. Arpadjan and M. Nevkirichka, *Z. Chem.* **26** (1986).
233. D. o. G. a. G. J. A.-C. M. F. A. ISO11426, Doc. ISO 11426, rev N 87, Gouda,, (1992).
234. A. P. Udoh, *Talanta* **42**, 1827 (1995).
235. A. Marucco, C. Marcolli, and R. Magarini, *At. Spectrosc.* **20**, 134 (1999).
236. E. Merian and et all, "Metals and their compounds in the environment." VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim FRG, 1991.
237. H. Lippo and A. Sarkela, *At. Spectrosc.* **16**, 54 (1995).
238. L. Thoeni, N. Schnyder, and J. Hertz, *Staub. Reinhalt. Luft.* **53**, 319 (1993).
239. P. C. Onianwa, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **28**, 237 (1987).
240. V. Oldal and L. Papp, *Microchem. J.* **54**, 360 (1996).
241. L. Thoni, N. Schnyder, and F. Krieg, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **354**, 703 (1996).
242. I. Bruns, A. Siebert, R. Baumbach, J. Miersch, D. Guenther, B. Markert, and G. J. Krauss, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **353**, 101 (1995).
243. M. V. Frontasyeva, F. Grass, V. M. Nazarov, and E. Steinnes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **192**, 371 (1995).
244. P. M. Padaki, E. L. McWilliams, and W. D. James, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **161**, 147 (1992).
245. M. Bi, E. Austin, B. Smith, and J. Winefordner, *Anal. Chim. Acta* **435**, 309 (2001).
246. T. W. May and R. H. Wiedmeyer, *Atomic Spectroscopy* **19**, 150 (1998).
247. N. J. Miller-Ihli, *Anal. Chem.* **57**, 2892 (1985).

248. B. Welz and W. Luecke, *Spectrochim. Acta* **48B**, 1703 (1993).
249. M. Zhang, S. Y. Chen, S. Q. Liu, and L. J. Cheng, *Huaxue Fence* **32**, 82 (1996).
250. M. R. Shepard, C. E. Lee, R. S. Woosley, and D. J. Butcher, *Microchem. J.* **52**, 118 (1995).
251. J. B. Zhang and Y. C. Wang, *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi* **13**, 79 (1993).
252. J. V. Gimeno-Adelantado, V. Peris-Martinez, A. Pastor-Garcia, and F. Bosch-Reig, *Talanta* **38**, 959 (1991).
253. C. Maqueda and E. Morillo, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **338**, 253 (1990).
254. T. Kantor, *Spectrochim. Acta Part B.* **42B**, 543 (1987).
255. Perkrn-Elmer Corporation, in "Part no 0993-8429", Norwalk, CT, 1992.
256. www.kmetov.argon.acad.bg.

СЪДЪРЖАНИЕ

ВЪВЕДЕНИЕ.....	3
I. ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД.....	5
I.1. АНАЛИЗ НА ПРОБНИ РАЗТВОРИ С ВИСОКА КОНЦЕНТРАЦИЯ В АТОМНАТА СПЕКТРОМЕТРИЯ.....	5
I.1.1. Теоретични основи на процеса на пробовъвеждане чрез пулверизиране.....	5
I.1.1.1. Аерозолни характеристики.....	7
I.1.1.2. Конвенционално пробовъвеждане.....	11
I.1.2. Проблеми при работа с разтвори с висока концентрация.....	11
I.1.3. Анализ на разтвори с висока концентрация в атомната спектрометрия.....	14
I.2. МЕТОДИ ЗА ДИСКРЕТНО ПРОБОВЪВЕЖДАНЕ В ПЛАМЪКОВАТА АТОМНА АБСОРБЦИЯ.....	17
I.2.1. Преглед на литературата за приложения на дискретно пробовъвеждане в атомната спектрометрия.....	17
I.2.2. Поточно-инжекционен анализ.....	29
II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ.....	35
III. АПАРАТУРА И РЕАКТИВИ.....	36
III.1. АПАРАТУРА.....	36
III.2. РЕАКТИВИ И НАЧИН НА РАБОТА.....	37
IV. РЕЗУЛТАТИ и ОБСЪЖДАНЕ.....	38
IV.1. ИЗСЛЕДВАНИЯ ВЪРХУ ПРОЦЕСА НА ПУЛВЕРИЗИРАНЕ НА РАЗТВОРИ С ВИСОКО СОЛЕВО СЪДЪРЖАНИЕ.....	38
IV.1.1. Поносимост на FAAS към работа с високо солеви разтвори.....	38
IV.1.2. Характеристики на аерозола при работа с високо солеви разтвори.....	40
IV.2. ДОЗИРАЩА СИСТЕМА ЗА ДИСКРЕТНО ПУЛВЕРИЗИРАНЕ НА РАЗТВОРИ С ВИСОКО МАТРИЧНО СЪДЪРЖАНИЕ В ПЛАМЪКОВ АТОМИЗАТОР.....	48
IV.2.1. Система за дозиране с въздушно сегментиране ASDI.....	48
IV.2.1.1. Описание на Устройство за дозиране ASDI-FAAS (актуална модификация).....	50
IV.2.1.2. Характеризиране и оценка на ASDI модела на пробовъвеждане.....	57
IV.2.1.3. Оптимизиране на инжекционните времена и обеми.....	62
IV.2.1.4. Оценка на надеждността на системата ASDI-FAAS.....	65
IV.2.2. Обработка на ASDI-FAAS сигнали при дискретно пробовъвеждане на HDS.....	68
IV.3. ДИСКРЕТНО ПУЛВЕРИЗИРАНЕ НА КОНЦЕНТРИРАНИ РАЗТВОРИ НА	

РАЗНОТИПНИ МАТРИЦИ.....	73
IV.3.1. Дефиниране на критериите за ефективност на работа с разтвори с високо матрично съдържание.....	73
IV.3.2. Обобщен критерий за ефективността на работа с матрични разтвори с нисък фактор на разреждане.....	73
IV.3.3. Изчисляване индекса на печалба при ASDI-FAAS дозиране на пробни разтвори с високо матрично съдържание на разнотипни матрици.....	75
IV.4. РАБОТА СЪС ЗАГРЕТИ РАЗТВОРИ.....	82
IV.5. АНАЛИТИЧНИ ПРИЛОЖЕНИЯ.....	90
IV.5.1. FAAS ОПРЕДЕЛЯНЕ НА МИКРОЕЛЕМЕНТИ В ЧИСТИ ХИМИКАЛИ.....	90
IV.5.1.1. ASDI-FAAS определяне на следи от Cu, Bi и Zn в натриев хлорид посредством дозиране на 10% разтвори.....	90
IV.5.1.2. ASDI-FAAS определяне на следи от Cu, Pb и Fe в амониев флуорид посредством дозиране на 30 % загрети разтвори.....	93
IV.5.1.3. ASDI-FAAS определяне на следи от Cu, Fe, Pb, Ni, Ca в лимонена киселина посредством дозиране на 50% загряти пробни разтвори.....	94
IV.5.1.4. Определяне на следи от Cu, Fe, Pb и Mn в концентрирани разтвори на азотна киселина след неутрализиране с амоняк и ASDI-FAAS анализ на горещ концентриран разтвор на амониев нитрат.....	95
IV.5.1.5. ASDI-FAAS анализ на микроследи от Cu, Fe, Co и Ni в чиста борна киселина в горещи 15% разтвори в присъствие на 2% КОН.....	98
IV.5.1.6. ASDI-FAAS определяне на следи от Fe в алуминий съдържащи матрици.....	100
IV.5.2. ПЛАМЪКОВО AAS ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ОСНОВНИ КОМПОНЕНТИ В ТЕЖКИ МАТРИЦИ ПОСРЕДСТВОМ ДИСКРЕТНО ВЪВЕЖДАНЕ НА ВИСОКО КОНЦЕНТРИРАНИ РАЗТВОРИ.....	101
IV.5.2.1. Анализ на златни сплави и лигатури, използвани в бижутерията.....	101
IV.5.2.2. ASDI-FAAS индиректен анализ на AgI в пиротехнически смеси чрез инжекционно въвеждане на концентрирани разтвори.....	105
IV.5.3. ПЛАМЪКОВО АТОМНО-АБСОРБЦИОННО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА Ca, Fe и Mn в МЪХ КАТО АЛТЕРНАТИВЕН НА ICP-MS МЕТОД.....	108
V.ИЗВОДИ.....	120
VI. БЛАГОДАРНОСТИ.....	122
VII. ЦИТИРАНА ЛИТЕРАТУРА.....	123
СЪДЪРЖАНИЕ.....	130

Научни публикации и презентации свързани с дисертацията

1. **G. Vecjarov, V. Kmetov, L. Futekov** Fresenius' Z. Anal. Chem. 355, 971-974 (1989)

Trace analysis in highly concentrated salt solutions of sodium chloride and ammonium fluoride using flame atomic absorption spectrometry.

2. **V. Kmetov, H. Nikolov, Zh. Denchev** Пловдивски Университет, Научни трудове - том. 26. книж.5, 1988-Химия *Аналитични приложения на система за инжекционна дозирание MS-II при FAAS определяне на желязо в алуминий съдържащи проби*

3. **V. Kmetov, L. Futekov** Fresenius' Z. Anal. Chem. 338: 895-897 (1990) *Flame atomic-absorption spectrometric determination of traces of copper, iron, lead and manganese in nitric acid by injection dozation of concentrated solutions neutralized with ammonia.*

4. **V. Kmetov, D. Hristozov, V. Stefanova, St. Tenev, L. Futekov** ПУ – Научни трудове Том 30 кн. 5, 2001 - *Химия* 57-62 Computer automated system for micro-sampling in FAAS, software for signal acquisition and treatment

5. **V. Kmetov, V. Stefanova, D. Hristozov, D. Georgieva, A. Canals+**

Talanta 59 (2003) 123-136 *Determination of calcium, iron and manganese in moss by automated discrete sampling flame atomic-absorption spectrometry as an alternative to the ICP-MS analysis*

Доклади на конференции

1. **V. Kmetov, L. Futekov**

XXVI Colloquium Spectroscopicum Internationale, July 2-9, 1989, Sofia, vol. 1, C-8 *Trace analysis in citric acid by flame atomic absorption using dosage of pre-heated 50% solutions.*

Цитирна [226] Littlejohn, D., et al., J. Anal. At. Spectrom., 1990. 5: p. 179R.

2. **V. Kmetov, L. Futekov** IV SIAS'93 7-10 September, 1993 AA-P149; *Injection of Hot Highly Concentrated Solutions for Flame Atomic Absorption Analysis.*

3. **V. Kmetov, L. Futekov** Second National Conference of Chemistry - Plovdiv 12-14 April 1995 R VI/16 312, *FAAS trace elements analysis of pure substances by discrete introduction of hot highly concentrated solutions.*

4. **V. Kmetov, V. Stefanova, P. Konstantinov, L. Futekov** Научна сесия “75 год. Катедра Аналитична Химия в СУ “Св. Климент Охридски” 27 Май 1999 София; *“Indirect method for determination of AgI in pyrotechnical materials by FAAS analysis of Ag in high concentrated solutions”*

5. **V. Kmetov, A. Canals** Scientific Session at the University of Plovdiv, 19 May 2000 Plovdiv; (oral presentation) *Some observations on the process of aerosol generation and transport used for trace elements analysis by atomic spectroscopy methods.*

6. **V. Kmetov, V. Stefanova, D. Georgieva, L. Futekov, IV Национална конференция по химия – 27-29 Септември 2001, АП9** Анализ на бижутерски златни сплави след разтваряне и микродозирание в пламъков атомно-абсорбционен спектометър и ICP-MS.

7. **V. Kmetov** University of Alicante 2 July 1996 - *“Some observation in Atomic Spectroscopy on pneumatic sample nebulization: air segmented introduction; high salt content solutions and hot solutions”.*

8. **V. Kmetov** Institute fur Analytische Chemie, Technische Universität Wien, SS 1998 Modern Analytische Chemie *Liquid sample discrete introduction in atomic spectroscopy*

9. **V. Kmetov** Joseph Fourier University Grenoble 2 November 1998 - *“Research and applied results obtained by the group of Atomic Spectroscopy at the Plovdiv University”*