

**СПЕЦИАЛИЗИРАН НАУЧЕН СЪВЕТ ПО
НЕОРГАНИЧНА И АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ ПРИ ВАК**

Веселин Йорданов Кметов

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

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за присъждане на образователната и научна степен
“доктор”
НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ 01.05.04

Научен ръководител:

проф. дхн Любомир Футеков

Рецензенти:

**проф. дхн Димитър Цалев
ст. н.с. д-р Иван Хавезов**

София, 2003 год.

Дисертацията е обсъдена и насочена за защита на разширен катедрен съвет от 19.03.2003 г. (протокол № 278/19.09.2003) на Катедрата по Аналитична химия в Химически факултет при ПУ "П. Хилендарски".

Дисертантът работи в Пловдивския университет "П. Хилендарски", Катедра Аналитична химия. Изследванията по дисертационния труд са извършени основно в същата катедра и в Катедра Аналитична химия на университета в Аликанте - Испания.

Дисертационният труд съдържа:

131 страници

47 фигури

32 таблици

256 цитирани източника

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 22.12. 2003 г. от часа в аудиторията на химическите институти при БАН, кв. "Гео Милев", ул. "Акад. Г. Бончев", бл. 11 на заседание на СНС по Неорганична и Аналитична химия при ВАК.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОНХ - БАН, ул. "Акад. Г. Бончев", бл. 11

По-често използвани в работата съкращения и означения:

AAS – атомно-абсорбционна спектрометрия

ASDI – устройство за дискретно пробовъвеждане чрез въздушно сегментиране “сандвич тип”.

BDW – двойно дестилирана вода

САФ – спектрално активна форма на анализа

CN – непрекъсната пулверизация (continuous nebulisation)

DF – фактор на разреждане

$d_{3,2}$ – диаметър на аерозолни капчици, оценен като средно аритметично разпределение на повърхността (sauter mean diameter) (μm)

d_{50} – диаметър на аерозолни капчици, при който по-малките от него съставляват 50% от аерозола (μm).

ETAAS – електротермична атомно-абсорбционна спектрометрия

FAAS – пламъкова атомно-абсорбционна спектрометрия

FI – поточно-инжекционен анализ (flow injection)

GI – индекс на печалба (gain index)

HDS – разтвори, съдържащи над 2% сухо вещество, условно означени, като високо соли (high dissolved solids)

ICP-MS – масспектрометрия с индуктивно-свързана плазма

ICP-OES – емисионна спектрометрия с индуктивно-свързана плазма

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

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

MLOD – методична граница на откриване (ако не е посочено изрично - на база 3σ критерий), спрямо изходен (сух) материал.

PC – персонален компютър

PH – височина на сигнала (*peak height*)

PSTST – сигнал, постоянен в дефиниран интервал от време (pseudo steady state signal)

Q_i – обемна скорост на проба или носещ поток (ml min^{-1})

STST – непрекъснат, постоянен във времето сигнал (steady state signal)

T_i – време на инжектиране (s)

V_a – обемна скорост на потока на аспириране (ml min^{-1})

V_i – пробен инжекционен обем (μl)

W_u – полезна маса на анализа, достигаща атомизатора за единица време

WS – миещ разтворител (washing solvent).

ε_n – транспортна ефективност, т.е. отношение между количеството аналит, внесено в пламъка и аспирираното количество аналит

УВОД, ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Прегледът на литературата показва, че публикациите за ICP-OES и ICP-MS трайно преобладават и изместват тези за атомно-абсорбционна спектрометрия. От модерен метод FAAS се превърна в рутинен. Въпреки отбелязания спад, интересът към него не е изчерпан. Недостатъчната чувствителност на FAAS е често обект на критики. Затова с траен интерес са изследвания, целящи понижаване на MLOD при анализ на следи. Стремжът е да се работи с минимален фактор на разреждане DF, при който количеството на определяемите елементи в работния разтвор да остава над границата на определяне. Традиционно при FAAS се въвеждат разтвори, съдържащи сухо вещество до 2% - т.е. $DF > 50$. При по-високо съдържание на матрица разтворите се определят като високо солеви - HDS. С намаляване на DF (без разделяне и концентриране) пропорционално нарастват концентрациите на матрица и аналит. Повишеното солево присъствие, силно затруднява и дори блокира пробовъвеждането.

Актуално е разработването на установки за пробовъвеждане в спектралния анализ, позволяващи автоматизация и минитюаризация. С доказано значение при работа с HDS са техники за импулсно дозиране и инжектиране в поток (FI), като последните са най-често прилаган подход за дискретно въвеждане във FAAS. Наблюдаваните ограничения на FI системите, обаче, оставят място и за други решения.

Целта на дисертационния труд е разширяване възможностите на FAAS метода, предлагайки анализ на разтвори с матрично съдържание, надвишаващо многократно конвенционалните практики. Търсен бе модел на дискретно пробовъвеждане с оглед постигане на оптимални метрологични характеристики и издръжливост към пулверизиране на HDS разтвори във FAAS. Изследванията бяха насочени към:

- оценка на влиянието на разтвори с нарастващо матрично съдържание върху процесите на генериране и транспорт на аерозол при FAAS;
- избор на режим за въвеждане в пламъков атомизатор, който чрез микролитрово прободозиране и обилно промиване да осигури намаляване на кумулативните ефекти и позволи работа с HDS разтвори;
- изграждане на дозираща система за анализ на “тежки матрици” и осигуряване автоматизация на въвеждането и измерванията с FAAS;
- приложение на алгоритми за компютърна обработка на аналитични сигнали и подобряване на метрологичните характеристики на анализа;
- съпоставка на FAAS анализа на HDS разтвори от различен тип вещества и създаване на обобщен критерий за определяне на оптимален DF;
- изследване на влиянието на дозирането на загрети HDS разтвори върху ефективността на FAAS анализа;
- създаване и приложение на методики за FAAS анализ чрез дозиране на HDS разтвори, на чисти вещества, технологични продукти и растителни обекти в изпълнение на конкретни аналитични задачи.

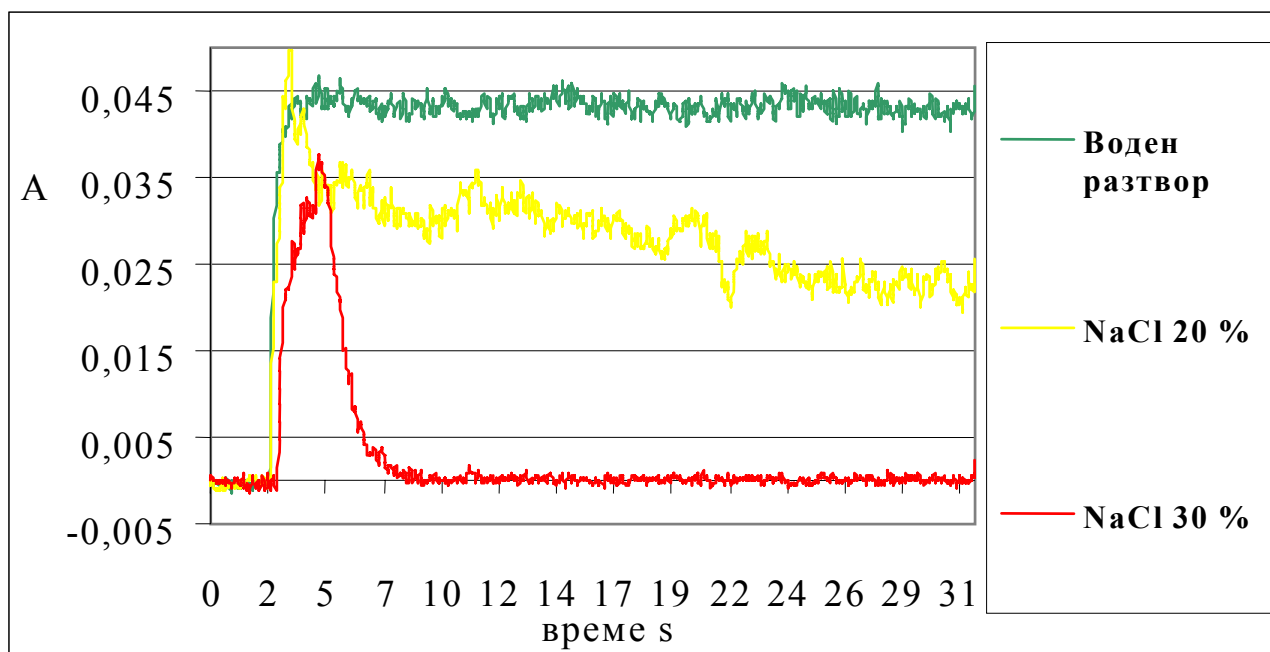
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

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

Конвенционалното непрекъснато пулверизиране на разтвори със солево съдържание $> 5\%$ в пламъков атомно-абсорбционен спектрометър показва сериозни трудности. При измервания на HDS разтвори бяха отчетени възпрепятстващи анализа ефекти: (i) значимо понижение на абсорбционните сигнали в резултат на матричното присъствие; (ii) системно отклонение на сигнала с течение на времето (дрейф); (iii) нарастване на съотношението сигнал/шум вследствие от влошена повторяемост.

Фиг. 1 представя записи на сигнали за Cu ($\lambda = 324,8\text{ nm}$) при непрекъснато аспириране на: воден стандарт, 20 % и 30 % NaCl.

Фиг.1 Абсорбционни сигнали за $1\ \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu при непрекъснато въвеждане.

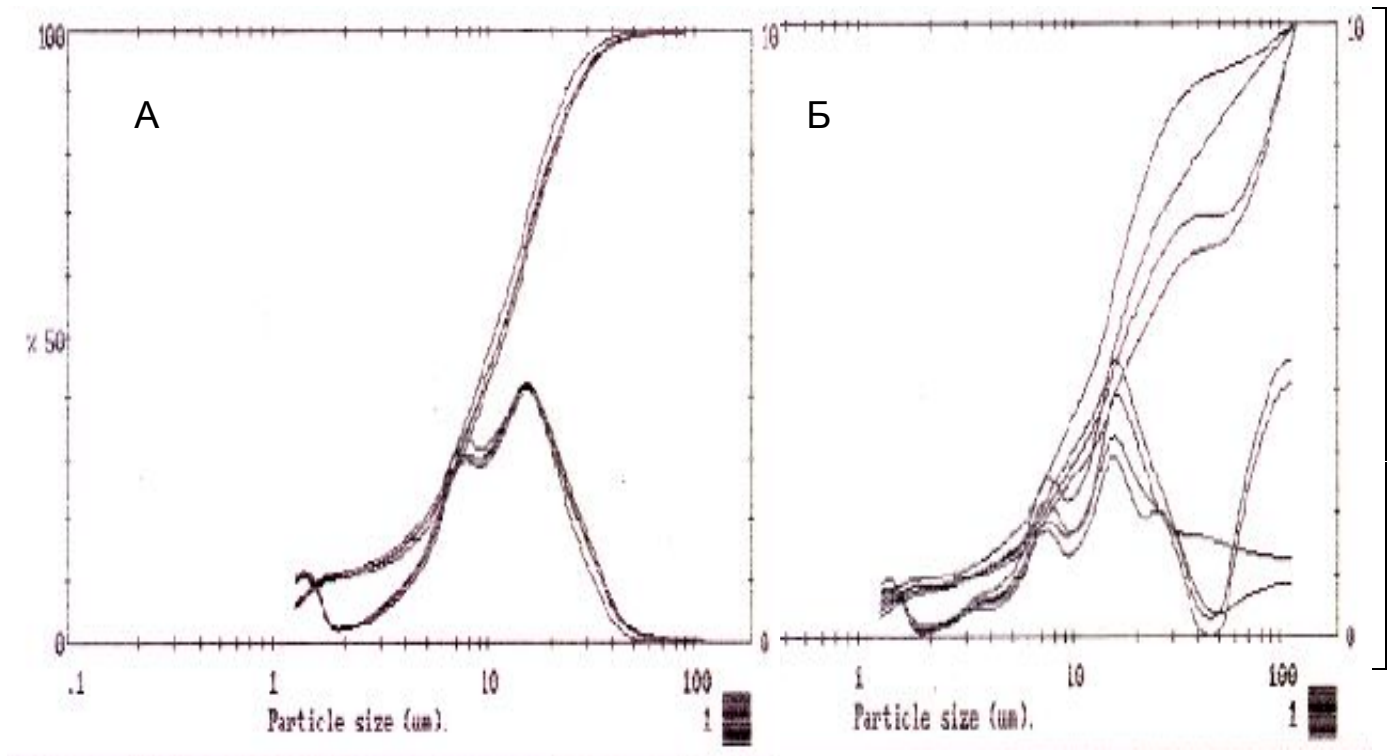


Измерването на воден стандартен разтвор дава сигнал, запазващ стабилността си във времето – STST. При 20% сол се наблюдава бърз дрейф, при който за по-малко от 10 s се достига над 1/3 загуба на сигнал. Най-лоши са резултатите при 30 % сол, където пулверизаторът се запущва след 8 s аспирация. Подобни наблюдения бяха извършени и с други HDS разтвори. При $DF < 10$ се наблюдава ясно отклонение на сигналите от традиционния STST формат, като отклонението зависи от типа матрица.

Изследван бе процесът на генерация на аерозол и неговият пренос при пулверизиране на разтвори с 5-10 пъти по-високо от традиционното за FAAS матрично съдържание. Качествата на първични и третични аерозоли бяха наблюдавани с помощта на система 2600c *Malvern*, отчитаща статистическото разпределение на аерозолните капчици по диаметри.

Представените на Фиг. 2 плътности и функции на разпределения на диаметри на капчици от първичен аерозол са получени при пулверизиране на чиста вода Фиг. 2 А и 20% NaCl Фиг. 2 Б (по 4 записа, всеки с времетраене 2 s).

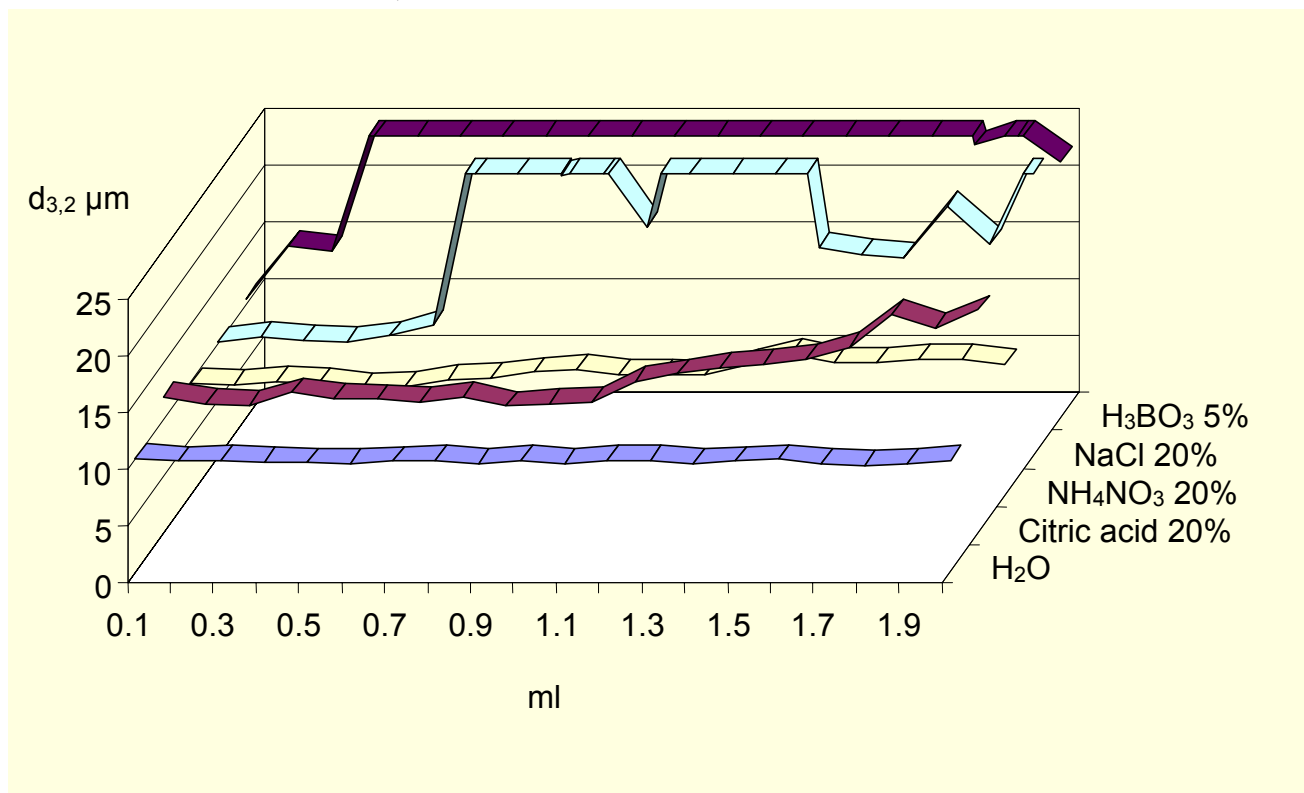
Фиг. 2. Плътност и функция на разпределение на капчиците по размери на първичен аерозол при пулверизиране на вода (А) и 20% NaCl (Б).



За водния аерозол не се наблюдават капчици над 40 μm и четирите записа съвпадат, т.е пулверизацията е стабилна. При солевия разтвор, макар че аерозолът не е драстично изместен към по-големи капки, се появява по-грубо дисперсна фракция и записите са силно разходящи. Това показва кумулативно влошаване на пулверизационните характеристики.

Кумулативни ефекти дефинираме като зависеща от времето промяна в условията на измерване, вследствие постепенно влошаване режима на работа от натрупващо се въздействие на матрицата. Отчетено бе системно влошаване на аспирационните способности на пулверизатора и понижаване на Q_1 . Наблюдаван бе дрейф на чувствителността и базовата линия и прогресивно влошаване повторемостта на аналитичните сигнали. По време на преноса на аерозол протича изпарение на разтворителя водещо до съответно нарастване на концентрацията на соли в капчиците. При достигане точката на насищане разтворените соли се утаяват, което силно способства за отлагането им в атомизатора. Динамиката на затрудняване на работата на пулверизатора е показана на Фиг. 3

Фиг 3. Влияние на HDS върху устойчивостта на пулверизиране, оценена чрез промяната на $d_{3,2}$ на първичния аерозол.



Фигурата представя отчетените за всяка секунда стойности на $d_{3,2}$ на аерозолите при CN въвеждане на вода, 20% NaCl, 20% NH_4NO_3 , 20% Citric acid и 5% H_3BO_3 . Събрани са 20 точки съответстващи на 2 ml аспирирана проба ($V_a = 6 \text{ ml min}^{-1}$). Графиката за вода показва стабилност на процеса, докато при останалите HDS разтвори с времето се наблюдава изменение на $d_{3,2}$. Най-слабо засегната е пулверизацията при 20% NH_4NO_3 , по-силно при 20% Citric acid. При 20% NaCl аерозолната генерация е дестабилизирана още след аспириране на 0,6 ml от пробния разтвор, което е в съгласие с резултатите на Фиг. 1. Най-критично се оказва въвеждането на H_3BO_3 . Аерозолът бързо влошава характеристиките си и дори при обема под 0.3 ml аерозолната генерация е силно възпрепятствана.

Резултатите доказват непригодността на CN за въвеждане на HDS разтвори. Краткотрайната устойчивост на режима на пулверизатора, обаче, обосновава използването на техники за микродозирание.

Експериментирано бе с FI система, чрез която бяха инжектирани проби с обем 200 μl във воден и въздушно сегментиран поток (контролиран от перисталтична помпа). Натоварването на работните разтвори с матрица показва промяна на аерозолната полидисперсност. Заснети и съпоставени бяха характеристиките на първичните, и третични аерозоли от различни матрици. Стойностите $d_{3,2}$ и d_{50} за всяка матрица бяха нормирани спрямо съответните за вода. Получените оценъчни фактори $R_{3,2}$ и R_{50} , бяха изчислени в проценти по обща формула:

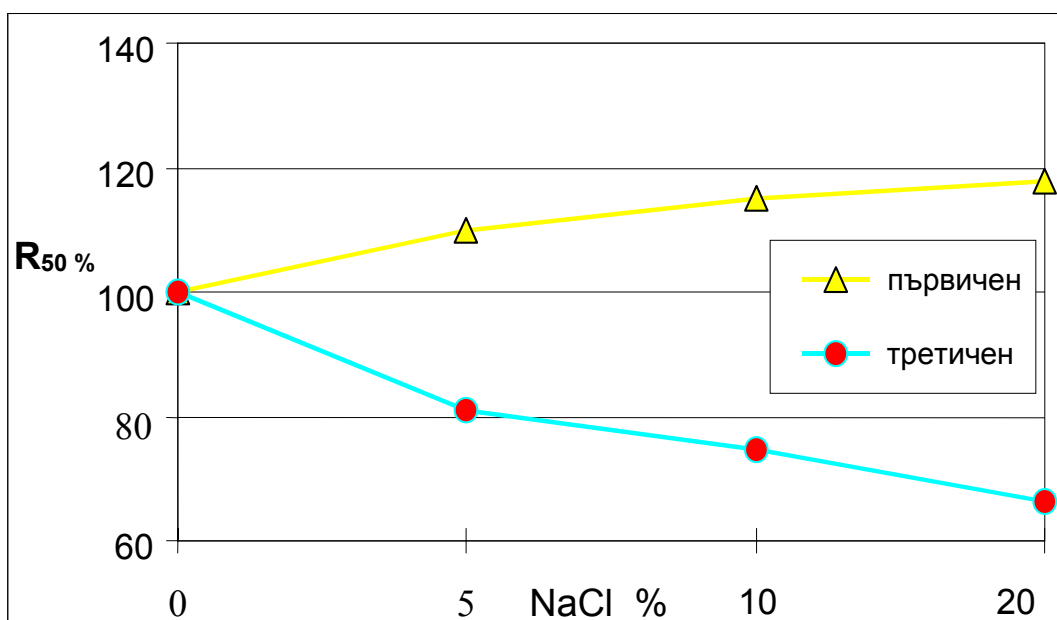
$$R_i = \frac{d_i \text{matrix}}{d_i \text{BDW}} \cdot 100 \quad (1),$$

където : d_i - са средни стойности от 3 измервания на отчетените параметри – $d_{3,2}$ и d_{50} . Изчислените фактори показват най-отчетливи ефекти при H_3BO_3 и NaCl . За първичния аерозол са получени фактори надвишаващи 100 %, като отклонението нараства с увеличаване концентрацията на матрицата. Присъствието на HDS намалява ефективността на повърхностна генерация, при което се наблюдава по-грубо дисперсен първичен аерозол. Почувствителна е промяната на параметъра d_{50} , съответно R_{50} .

Много интересни са резултатите за третичния аерозол, където бяха отчетени фактори под 100%. Противно на очакванията тук бе установено, че в присъствие на HDS се регистрира по-фин третичен аерозол спрямо вода. Феноменът бе доказан за всички изследвани матрици и засяга и двата отчитани параметъра $d_{3,2}$ и d_{50} .

Влиянието на солевата матрица върху първичния и третичен аерозол е илюстрирано на Фиг. 4. 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.

Фиг. 4. Фактор на изменение R_{50} (спрямо вода) на аерозолната характеристика d_{50} за първичен и третичен аерозол в зависимост от съдържанието на NaCl в пулверизираните разтвори.



В литературата не бяха открити подобни изследвания, касаещи третичния аерозол при работа с HDS разтвори. Някои автори явно погрешно считат, че силното подтискане на сигналите при HDS се дължи на грубо дисперсия аерозол, постъпващ в пламъка.

Нашите изследвания за пръв път показват, че при FAAS атомизатора пулверизирането на разтвори с високо солево съдържание води до допускане в пламъка на по-фин аерозол. Следователно, при въвеждане на HDS разтвори пропорционално на матричното натоварване се понижава праговият диаметър d_c на камерата. Феноменът бе потвърден и за пулверизатори и камери използвани в ICP спектрометрията.

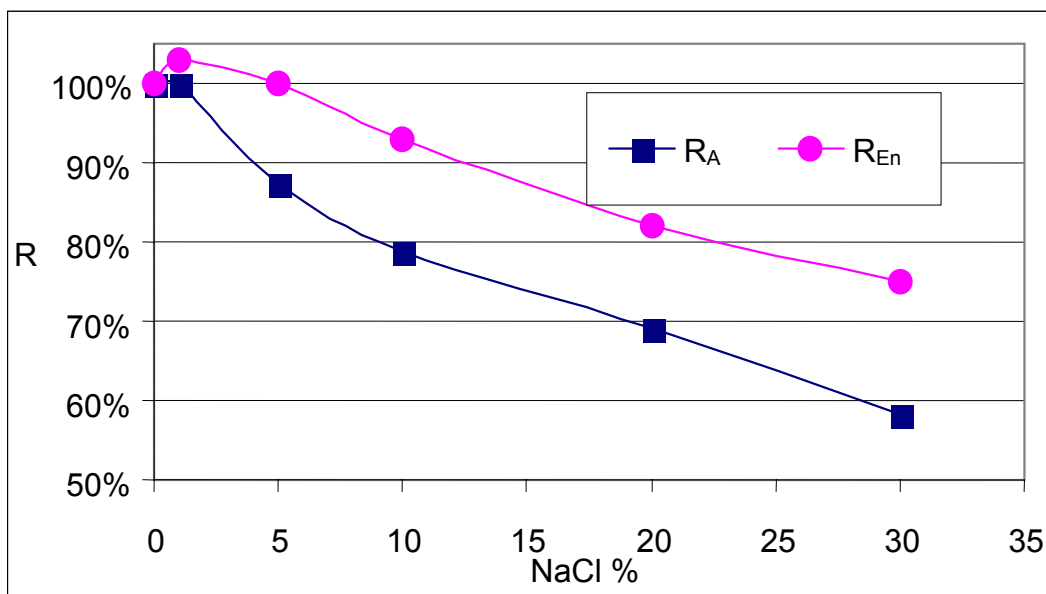
Възможно обяснение е, че грубо дисперсният първичен аерозол е по-податлив на гравитационно и инерционно разделяне в пулверизационната камера. Паралелно с това забавеното изпарение на разтворителя в присъствие на HDS допълнително способства за увеличаване дела на задържаните капки. В резултат, голяма част от едро-дисперсната фракция на първичния и вторичен аерозол не преминава в третичен аерозол.

Наличието на обратно пропорционална зависимост $HDS \rightarrow d_c$, бе потвърдено и от наблюденията върху размаха (Span) на третичния аерозол. Високата ефективност на задържане в камера повишава хомогенността на третичния аерозол при HDS с около 20 % спрямо вода. От една страна това благоприятства анализа, защото в пламъка навлизат капки с диаметър по-малък от критичния d_{max} указващ границите на полезната фракция. Крайният аналитичен ефект, обаче, остава отрицателен, тъй като вследствие повишената степен на задържане намаляват транспортната ефективност ε_n и масовия пренос на аналит W .

Изследвана бе транспортната ефективност за набор от матрици. ε_n бе оценена косвено, след пулверизиране на инжекции от 150 μl на проби съдържащи 1000 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Mn. Третичният аерозол бе изпомпван от ротационна вакуум помпа и улавян върху целулозен филтър. Отложеният върху филтъра Mn бе определян чрез ICP-OES. ε_n бе изчислявана от отношението на уловено към внесено количество Mn. Влиянието на различните матрици върху ефективността на пренос е представено чрез фактора на промяна на ε_n , нормиран спрямо вода (R_{ε_n}). Установено бе, че степента на понижение на R_{ε_n} (вж. Фиг 5) следва тенденциите, коментирани за аерозолните характеристики. Най-затруднен е преносът за близките до насищане разтвори: 5% H_3BO_3 и 30% NaCl .

Отчитайки връзката $W_u \rightarrow \text{CAF}$, за фиксирани инструментални условия, изменението на сигнала може да се приеме като оценка за намаляването на полезната част на масовия пренос W_u . Съпоставени бяха промяната на ε_n и промяната на абсорбционния сигнал в зависимост от съдържанието на HDS. За целта в изследваните матрични разтвори бяха внесени 2 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Cu и измерени абсорбционните сигнали за мед с пламъков спектрометър *Perkin-Elmer 373* в режим на FI въвеждане. Сигналите бяха интегрирани за време 10 s и нормирани към този за воден стандарт. Резултати от наблюденията върху NaCl са дадени на Фиг. 5.

Фиг. 5. Фактори на промяна на транспортната ефективност R_{ε_n} и абсорбционния сигнал R_A , за $\text{Cu } 2 \mu\text{g ml}^{-1}$ при нарастващо съдържание на NaCl (спрямо вода).



От данните на Фиг. 5, между величините R_{ε_n} и R_A бе получен коефициент на корелация $R_{\text{correl}} = 0,95997$, потвърждаващ връзката $\varepsilon_n \rightarrow W_u \rightarrow \text{САФ} \rightarrow A$ сигнал. По-силно изразеното понижаване на R_A кривата с нарастване на солевата концентрация свидетелства за наслагване на пречене в кондензирана и газова фаза в пламъковия атолизатор към това на аерозолен пренос. Условно може да се приеме, че при въвеждане на HDS разтвори в пламък се достига до насищане на матричните ефекти и доминира транспортното пречене.

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

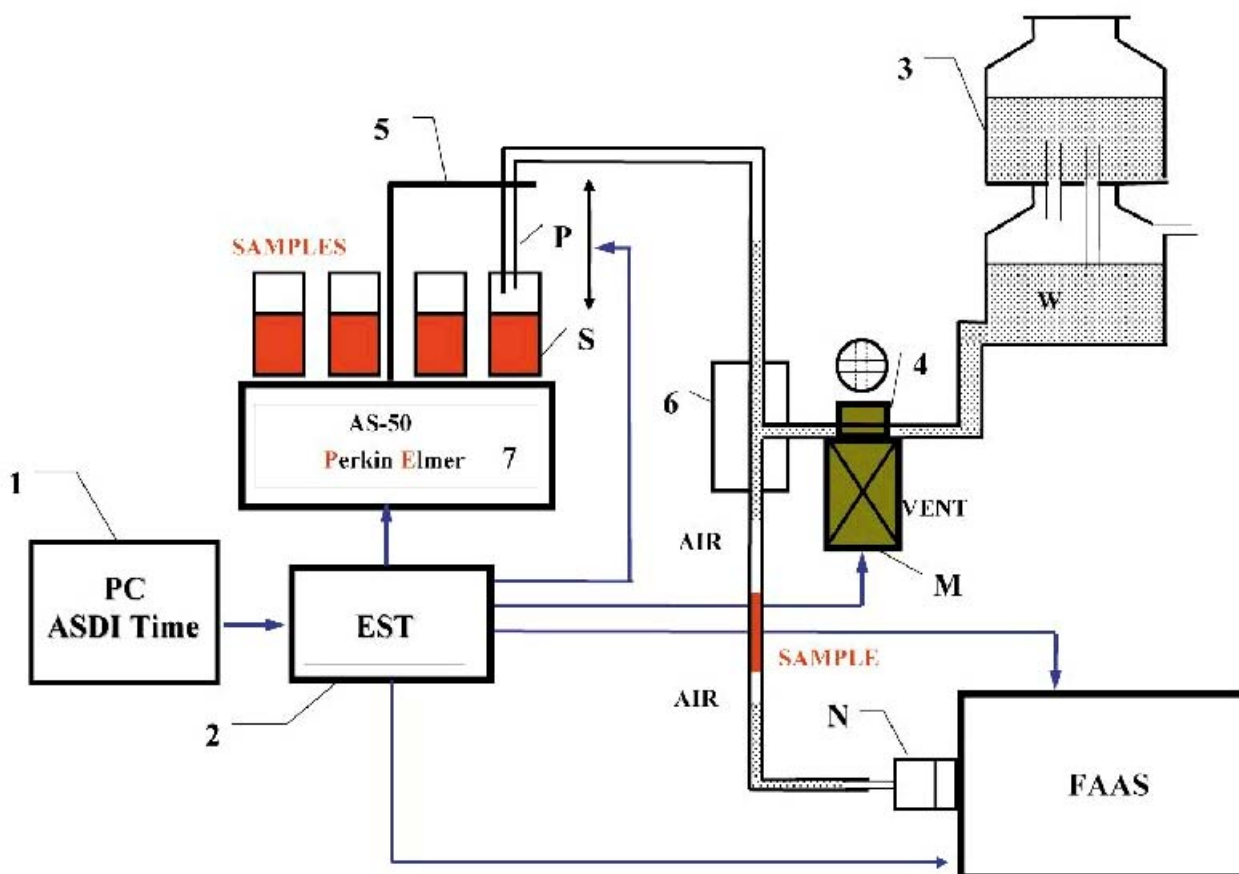
По-висока издръжливост на пламъковия атолизатор към работа с HDS разтвори бе постигната чрез модел на импулсно микродозироване. При импулсно аспириране и микролитрови пробни инжекции с $V_i > 100 \mu\text{l}$ максимумите на абсорбционните сигнали достигат тези от конвенционалното аспириране, т.е. без загуба на чувствителност е намален с повече от порядък консумирания обем проба в сравнение с този при CN. Импулсното микродозироване е предпочитано при работа с тежки матрици, но липсата на ефективно измиване води до силен дрейф и ефект на памет. Последните се преодоляват при FI анализ, но дисперсията на пробния сегмент в носещия поток при FI обуславя загуба на чувствителност (в някои случаи над порядък). Ограничена дисперсия се постига чрез инжектиране в сегментиран с въздух носещ поток, но хаотичното непрекъснато въвеждане на газови мехурчета в носителя силно намалява промивните му качества и влошава повторемостта. Добра алтернатива е контролираното въвеждане

на сепариращ въздух в линията на носещия поток. Моно-сегментен подход за първи път е приложен през в атомно-емисионния спектрален анализ, като пробата е внесена между две въздушни мехурчета. Подобно изпълнение при FAAS разработват Reis и съавтори. Моно-сегментацията се оказва благоприятна за целите на спектрометричното измерване без да причинява смущения на пламъковия атомизатор. Аналогична идея за дискретно инжектиране бе развита в настоящата дисертация.

Изградена бе интегрирана дозираща система и специализиран софтуер, постигащи автоматизирано въвеждане във FAAS. Системата нарекохме ASDI (*Air Sandwich Discrete Introduction*), тъй като позволява микродозирание в среда на миещ поток с контролирано въздушно сегментиране тип "сандвич".

Отправна точка за конструирането на системата бе описаното устройство MS1 за микродозирание съгласно патент на Футеков, Бекяров и Паричкова. На негова база развихме ASDI, модифицирайки автоматичен пробоподавач AS-50 Perkin-Elmer.

Фиг. 6. Схема на интегрираната система ASDI-FAAS.



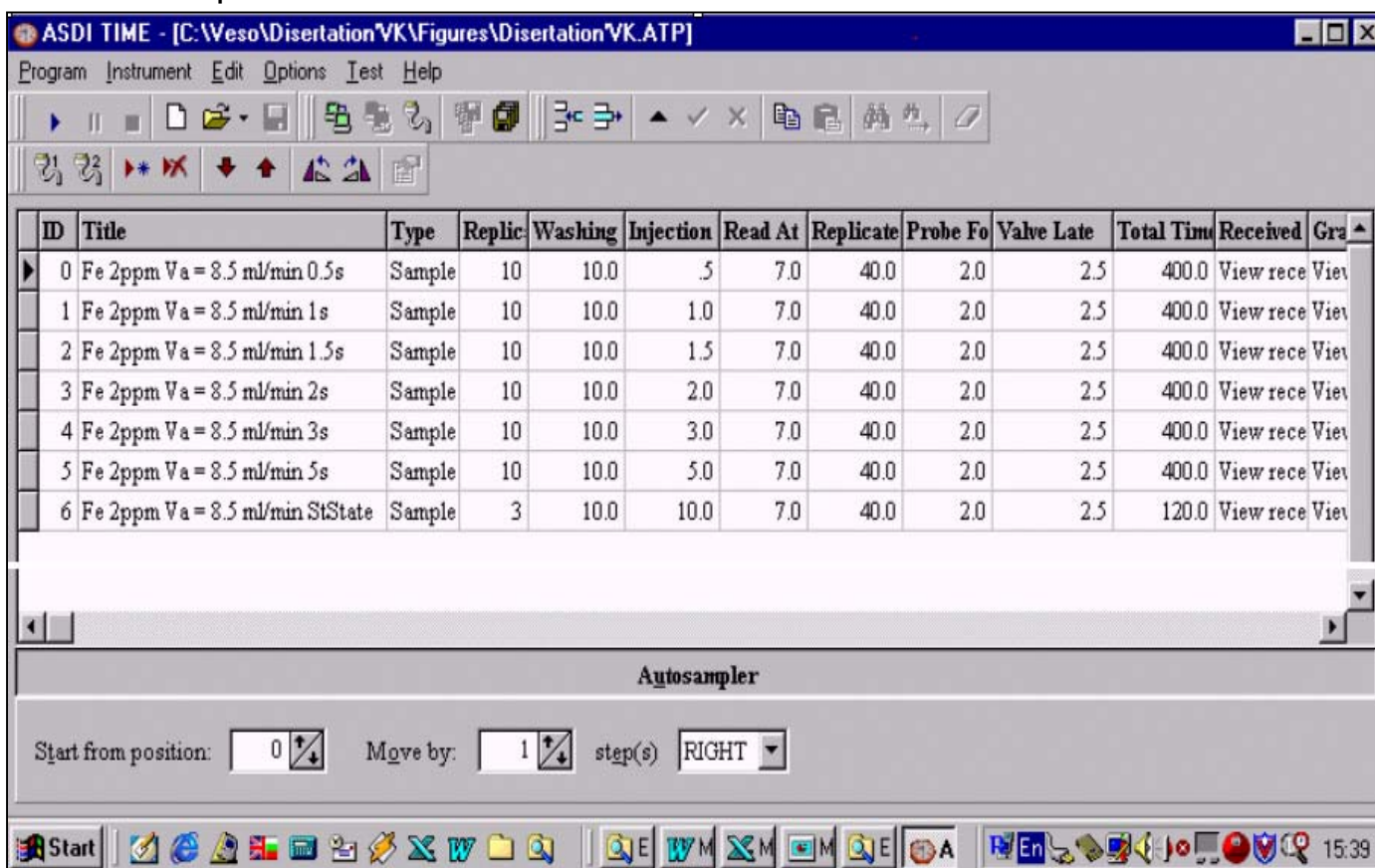
Описание на компонентите е дадено в дисертацията.

Режимите на работа на системата се задават от външен PC, а управляващите сигнали се подават от електронен синхронизиращ преобразувател EST (разработка Стоян Тенев). Постигнати бяха режими на строго възпроизводимо дискретно пробовъвеждане, определящи се от времето съгласуване на положението на сондата Р и кранче 4 от Фиг. 6. Подробно описание е представено в дисертацията.

Създаден бе специализиран софтуерен пакет *ASDIPack* (програмиран от Димитър Христов), работещ в среда на *MS Windows98*. Пълна инсталационна версия на *ASDIPack* е свободно достъпна на интернет адреса : http://kmetov.argon.acad.bg/asg_index.htm.

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

Фиг. 7. Екран на панела на *ASDITime*.



Софтуер за регистриране и обработка на сигнали *ASDISpec*

Изградена бе комуникационна връзка (интерфейс) от *AAS Perkin-Elmer 4000* спектрометър към порта COM:2 на външен PC с трансфер 9700 bps. Модулът *ASDISpec* записва суровите сигнали (честота на отчитане 50 Hz) във файл по реда на реализираните реплики. От тях на PC екрана се визуализира бърза цветна графика сигнал/време, следваща хода на измерване. Масивите от данни се съхраняват във файлове и могат да се обработват с външни програми или от *ASDISpec*.

ASDI/Spec реализира: графично изчертаване на сигнала като функция на времето; мащабиране на графиката; наслагване на реализации за съпоставка; избор на нова базова линия; интегриране в произволни граници; автоматично определяне на максимуми и др. Включен е модул за групово или единично изглаждане на сигнали по три алгоритъма: усредняване в движещ се прозорец - *Moving Average* със зададен от оператора брой точки; вариант, използващ медианата на точките в избран интервал - *Moving Median*; а също и *Savitsky Golay* алгоритъм за филтриране с избрана от оператора степен на полинома. Стойността на абсорбционния сигнал се изчислява автоматично като височина или площ.

Обединените в ASDI механика, електроника и софтуер, позволяват автоматизирано микродозиране на разтвори, както и пакетно обработване на регистрираните чрез FAAS данни.

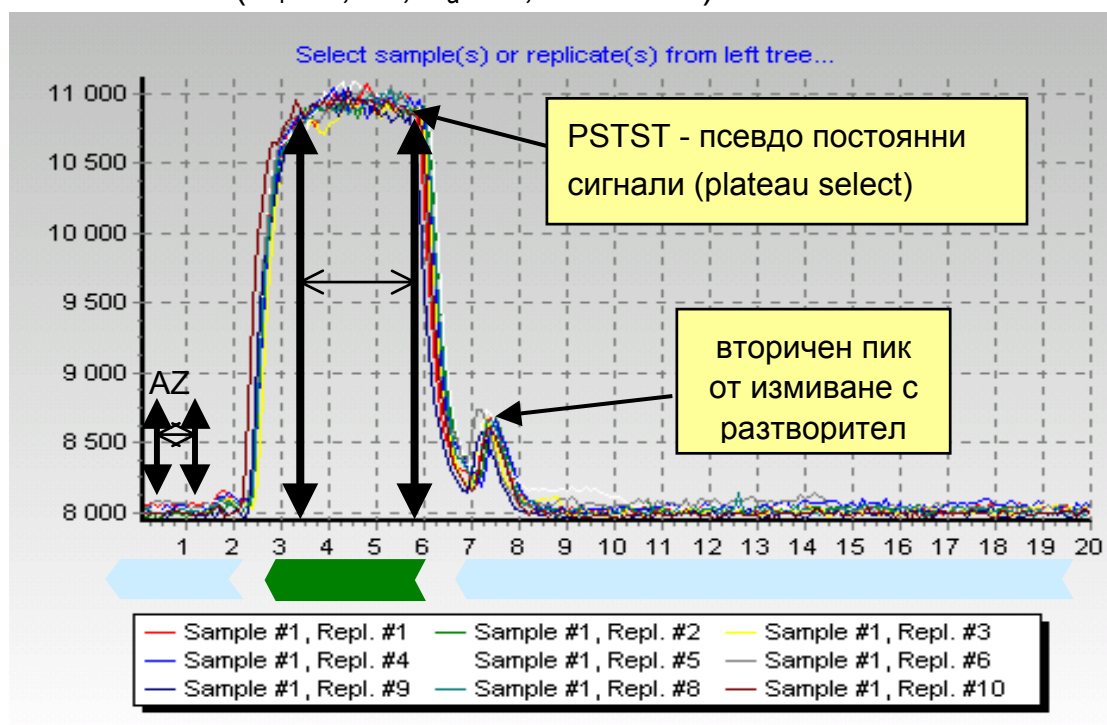
Оценка на ASDI модела на пробовъвеждане

Системата ASDI гарантира безконтактно аспириране на двата течни потока: пробен разтвор и миещ разтворител (WS) в режим:

р а з т в о р и т е л - в ъ з д у х - п р о б а - в ъ з д у х - р а з т в о р и т е л

Инжекцията на проба формира сегмент, който по пътя си до атомизатора е отделен от WS посредством две въздушни "тапи" – една предхождаща и втора последваща пробата. Този тип "сандвич" модел възпрепятства двупосочната дифузия между течните сегменти и премахва дисперсията на проба в потока на разтворителя по време на придвижването им към пулверизатора. Затова ASDI сигналите са стръмни и платовидни.

Фиг. 8. Графични записи на "сурови" сигнали от 10 реплики за $4 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu чрез ASDI-FAAS ($T_i = 2,5 \text{ s}$, $V_a = 6,2 \text{ ml min}^{-1}$)



Доброто припокриване на отделните реализации показва прецизно функциониране на ASDI-FAAS. Сигналите са компактни (нарастват до платовидния участък за < 1 s). Платовидният профил е характеристика на "псевдо постоянни" сигнали (**PSTST**). На Фиг. 8 стационарната част (*plateau select*) е > 2 s, въпреки че дозираният обем е ~ 250 μ l.

ASDI позволява аспириране на микролитрови пробни обеми, подобно на импулсното инжектиране, но тук пробата е предхождана и последвана от разтворител, който измива транспортния път, пулверизатора и смесителната камера. Това е особено важно при работа с HDS. На Фиг. 8 се вижда, че след задния склон на сигнала се появяват вторични малки пикове. Те са породени от ефекта на чистене на аспирирания след пробата и втория въздушен сегмент разтворител.

Ясно изразената граница между "нулев" сигнал и този за проба при ASDI и строгата повторимост във времето позволяват на оператора да избере фиксирани интервали от записите, от които да се отчете базовата линия по време на засмукване на WS (вж. AZ на Фиг. 8). С това се елиминира възможния дрейф на базовата линия при HDS.

Логично е при PSTST профили сигналът "полезно" оценяващ анализа да се изчислява отчитайки целия платовиден участък, а не само от максимална точка в него. Тествани бяха следните два подхода:

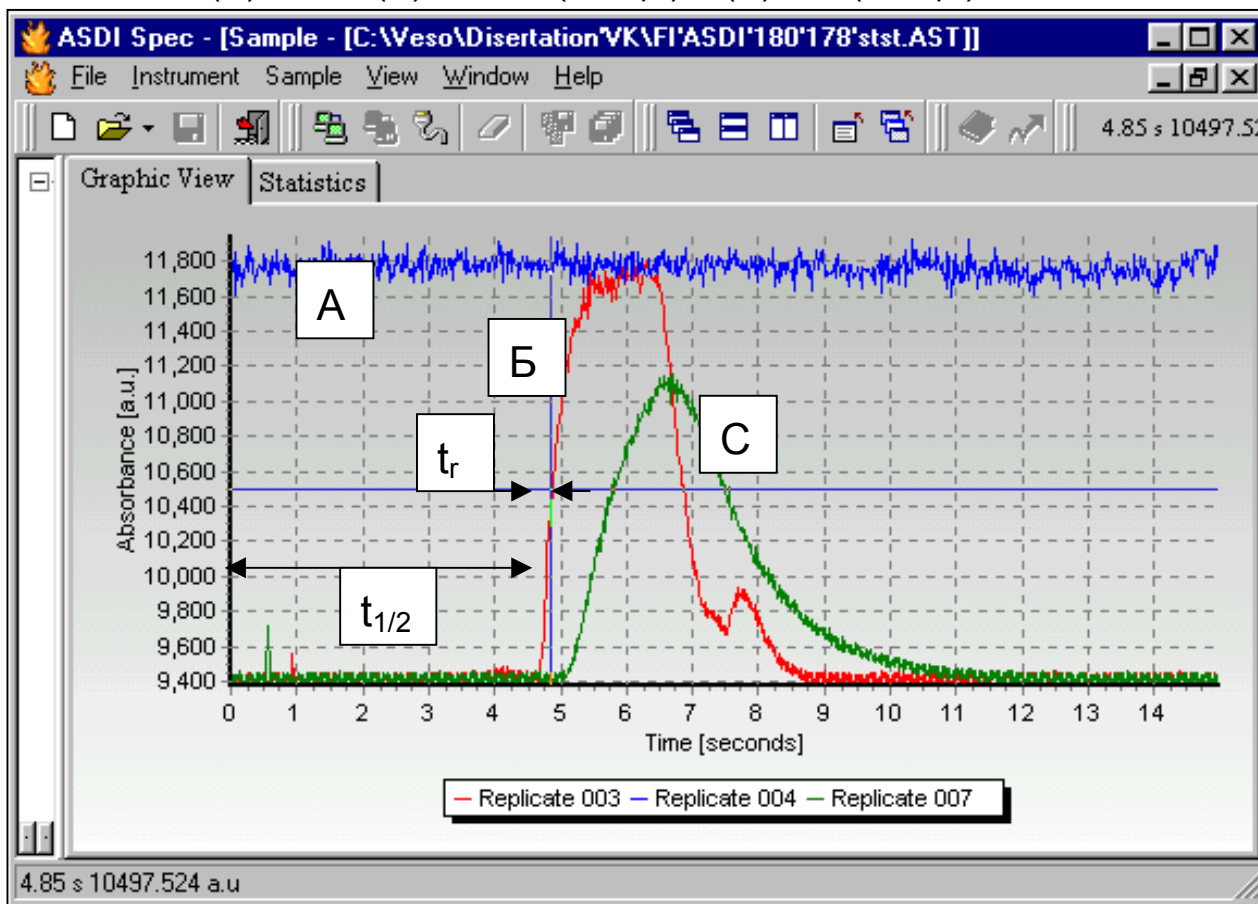
- Височина на сигнала PH (*peak height*) - за всяка реплика се намира средната стойност на абсорбционния сигнал от дефиниран интервал на платовидната част. За всеки измерван разтвор на проба, след изпълнение на съответния брой реплики (N) се получава ново *множество от N резултати*, от което чрез усредняване се изчислява крайната стойност на PH и стойностите за стандартно отклонение SD_N и относително стандартно отклонение RSD_N .
- Площ на профила PA (*peak area*) - изчислява се площта за избран интервал (може да обхваща и целият запис) по "трапецовидното правило". Крайната количествена величина е средно аритметичната площ (A.s) на реализираните N реплики от дадена проба със съответните статистически оценки SD_N и RSD_N .

ASDI-FAAS позволява наслагване на набор от реализации и използва подхода на ансамблово усредняване на профили. От произволен брой N сигнални записи, ASDISpec генерира ансамблова реплика, чиито профил е с $N^{1/2}$ подобро съотношение сигнал/шум. Резултантният абсорбционен сигнал може да се оцени по алгоритмите за PH и PA.

Предложеният ASDI модел на дозиране не отговаря на дефинициите за традиционния FI, поради липсата на дисперсия и по това, че придвижването на разтворите е вследствие засмукващата сила на пулверизатора.

Фиг. 9 представя сравнение на абсорбционни записи от три режима на пробовъвеждане - непрекъснато аспириране CN, микродозиране с ASDI и инжекционно въвеждане с FI.

Фиг 9. Абсорбционни сигнали за $\text{Cu } 2 \mu\text{g ml}^{-1}$ при три режима на въвеждане: (A) – CN; (Б) - ASDI (174 μl) и (B) - FI (180 μl)



На фигурата записът “C” показва типичен FI профил с по-стръмен преден фронт и разтеглена опашка, чиито максимум е с около 30 % по-нисък спрямо CN вследствие на дисперсия на пробния сегмент в носещия поток. При инжектиране на HDS разтвори е присъщо увеличение на дисперсията. Основата на FI сигнала е по-широка от тази на ASDI. Профилът на ASDI сигнала “B” достига този на CN, като при пробни дози под 150 μl дори може да го надвиши. Подобни “хипер” сигнали са характерни за импулсно микродозирание във въздушен поток и са коментирани в дисертацията. При ASDI-FAAS бе установен слаб ефект на “хипер” сигнали в рамките на 3 – 6 %.

В условията на бърза регистрация на сигналните записи с ASDI са измерени характеристиките t_r и $t_{1/2}$ на транзитните сигнали (вж. Фиг. 9), необходими за изчисляване на **дисперсионния фактор** $\beta_{1/2} = t_{1/2}/t_r$. Стойностите за t_r , $t_{1/2}$ и $\beta_{1/2}$ на база профилите от Фиг. 9 са следните:

Таблица 1. 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

ASDI моделът на дозиране показва над 5 пъти по-ниски стойности на $\beta_{1/2}$ от FI. Теоретичният граничен обем на квази-равновесната стойност на W_u в атомизатора при ASDI бе изчислен както следва:

$$UVL = 2 * t_{1/2} * V_a = 0.028 \text{ ml} \quad (2)$$

ASDI режимът има някои важни преимущества спрямо FI:

Чрез осъществяването на псевдо-постоянни сигнали, ASDI-FAAS съчетава предимствата на равновесните условия за формиране на инструментален отклик, характерен за конвенционално непрекъснато въвеждане, с преимуществата на импулсното микро-дозироване на проба в режим на ефективно промиване. Работи се при свободен режим на аспириране - без перисталтични помпи. ASDI не ползва сложни многоканални вентили и дозиращи капилляри, присъщи на FI, а предлага времеви контрол на обема, при който бързо, лесно и плавно се променя инжектираният обем след задаване на времетраене на инжекцията - T_i (през 0,1 s) в менюто на *ASDI Time*. Консумацията на проба е в пъти по-малка от тази при FI.

Удачни за генериране на PSTST сигнали без претоварване на системата се оказаха инжекции с T_i от 1,5 – 3 s, съответно инжекционни обеми от 150 – 300 μl . Намаляването 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 (десетократно по-дълго от T_i) се аспирира миещ разтворител WS. Продължителното промиване на свързващи капилляри, пулверизатор, камера и горелка постига възстановяване на системата от критичното натоварване с HDS и позволява стабилност и добра повторимост при над 100 последователни инжекции на тежки матрици.

Важно достойнство на предлагания ASDI-FAAS режим на дозиране на HDS е, че отстранява кумулативните ефекти при максимално близки до CN характеристики на анализа.

Вторична обработка на ASDI-FAAS сигнали.

Използваният високо-скоростен (50 Hz) режим на регистрация на инструменталния отклик от ASDI-FAAS е ефективен при отчитане на бързи транзиентни сигнали. При този режим обаче, сигналите съдържат значителен периодичен (бял) шум. Същевременно при работа с тежки матрици бе наблюдаван значителен случаен шум, който също зависи от интеграционното време.

Изследвани бяха модели на вторична обработка на сигнали със заложените в *ASDI Spec* алгоритми с оглед подобряване на метрологичните качества на измерванията. Сравнени бяха алгоритми на изглаждане на сигналите чрез стъпково усредняване (филтри) с вариращ брой точки: *Moving Average*; *Moving Median* и *Savitsky-Golay*. Включен бе и алгоритъм за ансамблово усредняване.

В дисертацията са дадени отговори на следните въпроси:

- Коя зона на ASDI-FAAS профила е най-полезна от метрологична гледна точка за отчитане зависимостта сигнал-концентрация?
- Кой модел на обработка на ASDI-FAAS сигналите е най-ефективен?
- При какви гранични условия обработката на първичните данни (с оглед на изчистване на шума) не предизвиква деформация на реалния сигнал и не влошава достоверността на аналитичната оценка?

След проведените наблюдения, като най-подходящи са предложени:

Модел на числова оценка - *средно-аритметична стойност на височината на платото* РН от избран участък (80-90%) от платото, за който бе постигнато най-добро отношение сигнал/шум от прозореца *плато-селект*. От него се изключват началото и края на платото, които са измерени при рязка промяна на условията в атомизатора. Предложен е оптимален компромис, съобразен с възможността за разширяване на прозореца *плато-селект*, т.е. увеличаване статистическата извадка за оценка на сигнала и избягване крайните зони на платовидната част които привнасят несигурност.

Установено бе, че приложението на трите изглаждащи алгоритъма дава приблизително еднакви резултати с лек превес в ефективността на *Savitsky-Golay* и *Moving Average*. При последния, флукуациите на сигнала се изглаждат по-добре, но се получава по-значима деформация (конволюция) на първичния сигнал. Използването на *Savitsky-Golay* подхода е за предпочитане, защото при обработеният запис не се променят основни характеристики на сигнала, като симетрия, площ, център на тежестта и всички линейни наклони. Установихме, че използването на полиноми с висока от втора степен е неоправдано.

Значимо изглаждане бе постигнато при обхвати над 20 точки, като над 75 точки (>1.5 s) бе наблюдавана деформация на сигнала. Ето защо при ASDI-FAAS се препоръчва използване на филтрите *Moving Average* или *Savitsky-Golay* (2 степен) при брой на точките в интервала: ± 20 - ± 30 .

При ансамблово усредняване, освен изглаждане на шумът и подобряване на повторемостта, се постига открояване на профила на сигнала. Причината е, че ансамблово усреднената резултантна е състоятелна и неизместена оценка на действителния профил за конкретна проба. Затова усредненият профил позволява по-коректен избор на прозорец от платовидната част за указване на *плато-селект*. В този смисъл ансамбловото сумиране е особено полезно при работа със сигнали около границите на откриване *LOD*.

3. ДИСКРЕТНО ПУЛВЕРИЗИРАНЕ НА КОНЦЕНТРИРАНИ РАЗТВОРИ НА РАЗНОТИПНИ МАТРИЦИ

Дефиниране на критерий за ефективност на работа с разтвори с високо матрично съдържание

Изготвен бе количествен критерий, оценяващ ползата от работа с HDS разтвори с оглед подобряване границите на определяне на метода *MLOD* и разширяване възможностите за анализ на микроследови съдържания с ASDI-FAAS. Критерият нарекохме **индекс на печалба** (*gain index - GI*).

Приемайки, че за прости манипулации приносят от процедурата на претегляне и разтваряне към комбинираната стандартна неопределеност е пренебрежимо малък спрямо този от инструменталното измерване, то *MLOD* ще е резултантна на съответно постигнатата инструментална *LOD*, умножена по фактора на разреждане *DF*. Тогава за случаите на разреждени и HDS разтвори ще получим:

$$MLOD_d = \frac{3SD_d^0}{m_d} \cdot DF_d \quad (3) \quad \text{и} \quad MLOD_{HDS} = \frac{3SD_{HDS}^0}{m_{HDS}} \cdot DF_{HDS} \quad (4),$$

където, с долен индекс – "d" са представени величини за разреждени разтвори (стандартни условия) а с "hds" за HDS разтвори, съответно. Можем да изведем индекса на печалба *GI*, показващ колко пъти е снижена методичната граница на откриване при работа с HDS в сравнение със стандартните условия на работа с разреждени разтвори. Изхождайки от уравнения (3) и (4) се получава следното отношение:

$$GI = \frac{MLOD_d}{MLOD_{HDS}} = \frac{SD_d^0 \cdot m_{HDS} \cdot DF_d}{SD_{HDS}^0 \cdot m_d \cdot DF_{HDS}} \quad (5)$$

От уравн. 5 се вижда, че ползата от по-нисък фактор на разреждане зависи от това, доколко ще се понижи чувствителността (в резултат на повишеното матрично съдържание) и ще нарасне шумът (стандартното отклонение) и дали резултантният ефект ще бъде компенсирани от отношението DF_d/DF_{HDS} .

Ако са изпълнени следните условия: (i) моделът да е близък до хомоскедастичен ($SD = SD^0$); (ii) измерените сигнали и статистическата им оценка да са получени за едни и същи концентрации на анализа в разреждения и концентрирания матричен разтвор; (iii) измерванията да са направени в линейната област на зависимостта сигнал/концентрация; то уравн. 5 може да се опрости до уравн. 6:

$$GI = \frac{RSD_d \cdot DF_d}{RSD_{HDS} \cdot DF_{HDS}} \quad (6)$$

Индексът на печалба бе изчисляван от отношението на отчетените експериментално *RSD* стойности за разредени 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 разредени разтвори) и 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 влияние;
- ❸ той е безразмерна величина.

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

Изследвани бяха осем вида матрици в серии от водни разтвори с нарастващо солево съдържание в интервала - 1 до 50 %. Към разтворите бяха добавени $\text{Cu } 2 \mu\text{g ml}^{-1}$ и $\text{Pb } 4 \mu\text{g ml}^{-1}$ и техните сигнали бяха отчитани спрямо съответстващите им "нулеви" аналози.

Работните условия са описани в дисертацията. Използвано бе FAAS измерване при ASDI микро-дозирание ($T_i = 2,5 \text{ s}$) и достатъчно дълго (25 s) промиване с BDW между инжекциите.

С нарастване на солевото натоварване бе отчетено прогресивно подтискане на абсорбционните сигнали и влошаване на повторемостта. Установено бе сходно матрично влияние върху Cu и Pb , тъй като факторите, определящи ε_n не са строго специфични за даден елемент, а зависят от макро-състава на разтвора.

Дори и при работа с обеми на пробата до 250 μl при многократни реализации бе наблюдавано блокиране на пулверизатора за разтворите на 15% Al-Stipca , 5% K_3BO_3 , 50 % Citric Acid . При други проби – 2% K_3BO_3 , 5% H_3BO_3 , макар че не се стига до блокиране, стабилността на пулверизация се влошава и повторемостта на резултатите бе незадоволителна. Тези прояви отговарят на наблюденията и оценките върху аерозолна генерация при HDS.

Сериозно влияние на матрицата бе наблюдавано при K_3BO_3 и Al-Stipca , където дори 2% разтвори показват значително намаление на абсорбционните стойности. K_3BO_3 предизвиква по-силно подтискащ ефект от H_3BO_3 . Преченето се засилва от присъствието на алкалния елемент.

Al-Stipca показва силен матричен ефект, вероятно обусловен от транспортно и физично пречене. При измерване на Cu и Pb , химично пречене в газова фаза от страна на Al не се очаква.

Присъствието на ниски концентрации органична матрица оказва слабо влияние върху чувствителността. Наблюдаваното поведение на NH_4Citrat не се отличава от това на самата органична киселина.

Установен бе следният ред на проявено матрично влияние:

NH_4NO_3 – най-слабо пречене, позволява работа с над 50% разтвори.

Citric Acid и NH_4Citrat – среден матричен ефект и работа с разтвори до 50%, но лимонената киселина води до блокиране при над 50% разтвори,

NH_4F – относително силен матричен ефект

Al-Stipca – трудна за анализ матрица със силен матричен ефект .

H_3BO_3 – склонност към блокиране, невъзможност за работа с над 5% поради ниска разтворимост

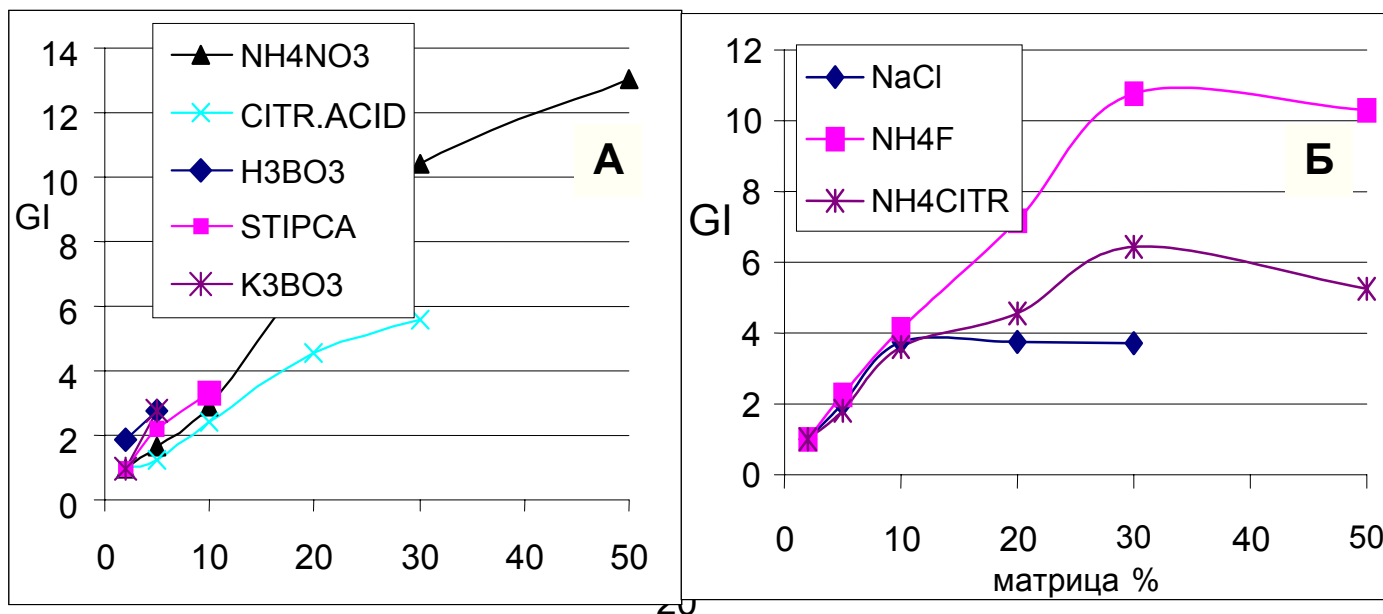
NaCl и K_3BO_3 – най-силни матрични ефекти и склонност към блокиране.

Ползата от дозирането на HDS разтвори от всяка матрица бе оценена чрез G_I критерия. Същият бе изчислен спрямо RSD_d стойности, отчетени за разтвори, подходящи за конвенционално пробовъвеждане, т.е съдържащи 2% матрица (само за H_3BO_3 спрямо 1% матрица). Резултатите от измерените G_I са представени Фиг. 10. Постигнати са индекси на печалба до 10 за по-подходящите за работа с HDS обекти

Предложената ASDI-FAAS система и режим на дозиране на HDS разтвори снижават с около порядък методичните граници на откриване на FAAS в сухо вещество спрямо конвенционалните методики.

Изведените зависимости G_I - концентрация на матрица, позволяват да се прецени доколко са оправдани усилията за пробовъвеждане на HDS разтвори и да се посочат подходящи DF за конкретни вещества, обект на анализ. На Фиг. 10 условно разделихме изследваните вещества в две групи: i) такива, при които не се достига екстремум на G_I (Фиг.10 А) и могат да се търсят начини за въвеждане на още по-концентрирани разтвори и ii) матрици, за които G_I минава през максимум или стига до насищане (Фиг.10 Б). В този случай матричните ефекти са преобладаващи и е уместно усилията да се насочат към подходи за тяхното намаляване.

Фиг. 10. Условно групиране на матриците съгласно демонстрираните от тях стойности на G_I при ASDI-FAAS анализ на HDS за Cu.



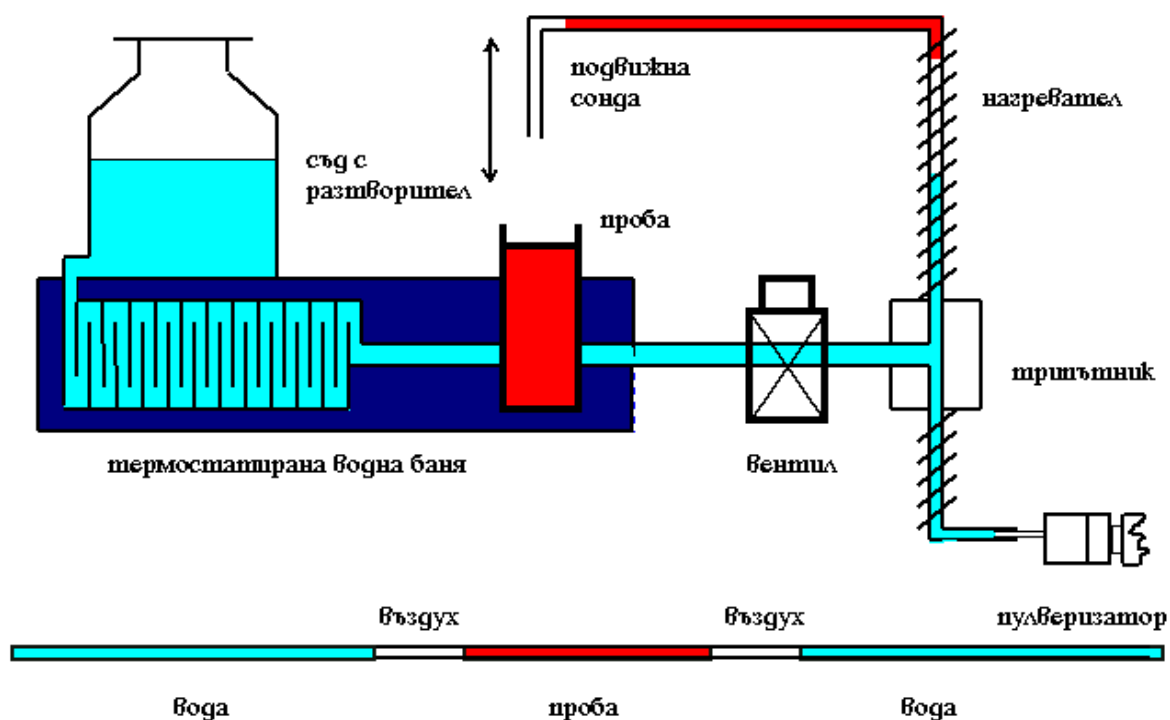
4. РАБОТА СЪС ЗАГРЕТИ РАЗТВОРИ

Ограниченията за внасяне на HDS разтвори вследствие на ниската разтворимост на някои от тях (при стайна температура), както и проблемът със значителното транспортно пречене (при разтвори с висок вискозитет и плътност), ни мотивира да тестваме въвеждане на загрети HDS разтвори.

Загряването 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 рутинно използване.

ASDI установката бе модифицирана за работа със загрети разтвори. Монтирана бе терморегулируема водна баня за термостатиране на разтворите с проби и на миещия разтвор, както е представено на Фиг. 11.

Фиг. 11. Схема на системата **ASDI-FAAS**, пригодена за темперирание.



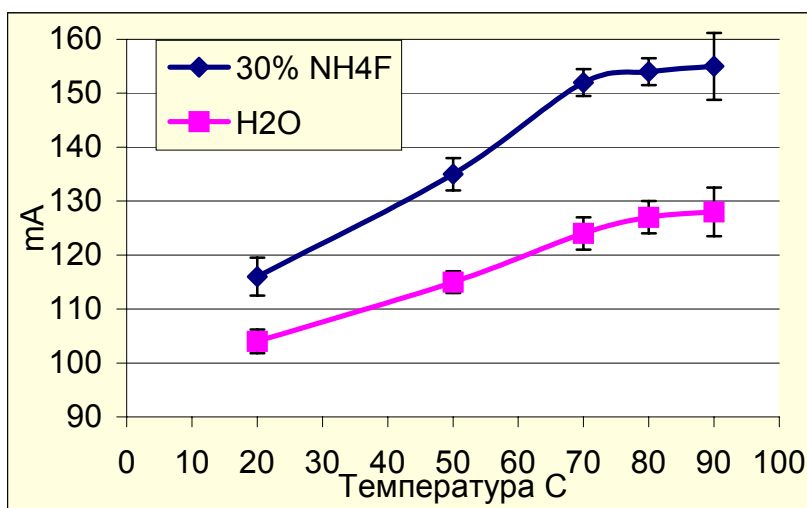
В набора матрици бяха наблюдавани сигналите за Cu и Pb при ASDI-FAAS дозиране на загрети проби и миещ разтворител. Температурата бе варирана в интервала от 20 до 90 °C. В дисертацията са представени абсорбционни сигнали при температури - 25, 50 и 80 °C. Установено бе:

- Абсорбционните сигнали нарастват 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 NH_4F , където загряването на разтвора води до почти двойно повишение на чувствителността.

- 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-Stipca.
- Разтворимостта на NaCl слабо се променя с температурата. За концентрации над 10 % загряването стимулира по-бързо отлагане на сол по пулверизатора и го блокира. При 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 влошаване на повторемостта - вж. Фиг. 12. В рамките на 70-80 °C се наблюдава насищане на ефекта от загряване, затова този интервал бе препоръчан като оптимален за работа.

Фиг. 12. Влияние на загряването върху ASDI-FAAS абсорбционни сигнали при инжектиране на водни и 30 % NH_4F проби с добавка на Cu $2 \mu g ml^{-1}$.



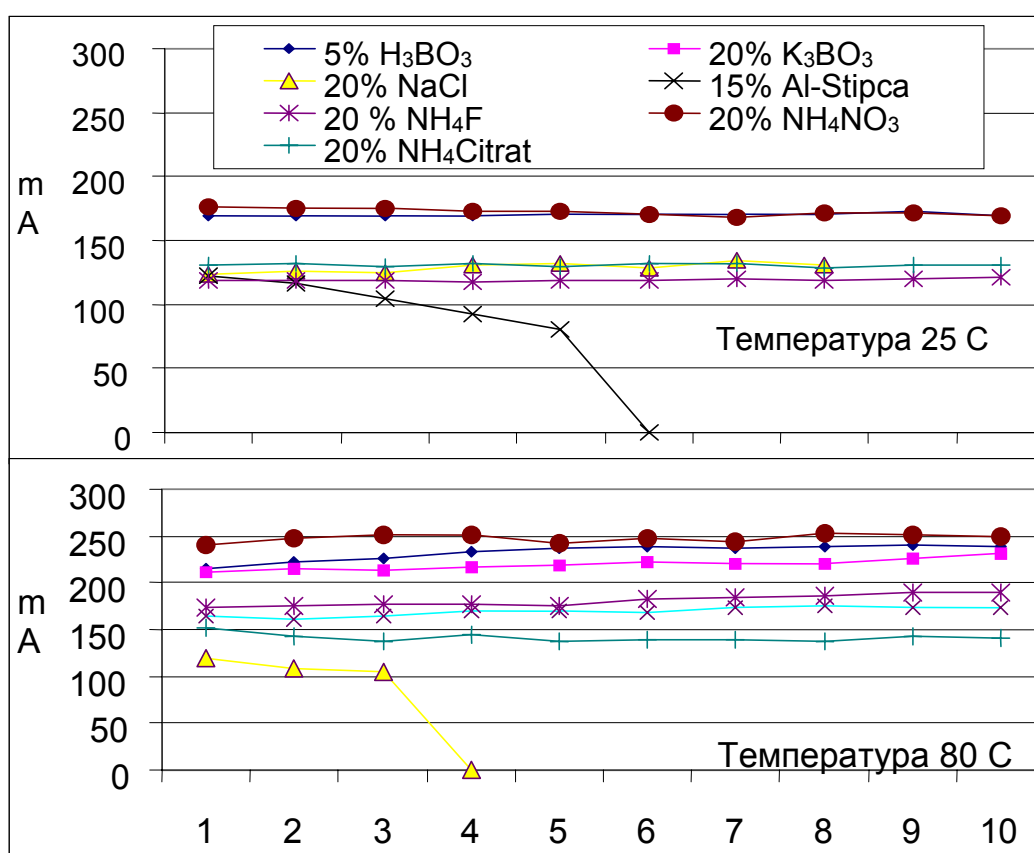
Измерени бяха плътностите на изследваните матрични разтвори при различни концентрации и температури. Плътността нараства с около 20% в интервала от 2 до 50 % матрично съдържание. Изключение прави NH_4F , където нарастването е два пъти по-малко. От друга страна, в интервала от стайна температура до 80 °C плътността на пробните разтвори се понижава едва с 2-3 %. Два пъти по-високата чувствителност, регистрирана на "горещо", доказва, че промяната на плътността при загряване не е пряко свързана с намаляване на матричните ефекти. Следователно, изменението на плътността при HDS е важна, но не основна причина за матрично подтискане.

При ASDI-FAAS, обемът (масата) на дозираната проба се определя от времето за инжекция T_i и постигнатата обемна скорост Q_i ($V_i = T_i \cdot Q_i$) и силно зависи от физическите параметри на пробния разтвор. Установено бе, че температурата съществено влияе върху количеството на инжекцията.

С нарастване на HDS се наблюдава намаление на дозите, показващо понижаване на Q_i . Загриването от 20 до 80 °C води до двойно увеличение на Q_i и корелира, с отчетеното повишение на чувствителността. Следователно, промяната на Q_i при загряване е доминиращ фактор за повишаване на чувствителността на ASDI-FAAS анализа на HDS разтвори.

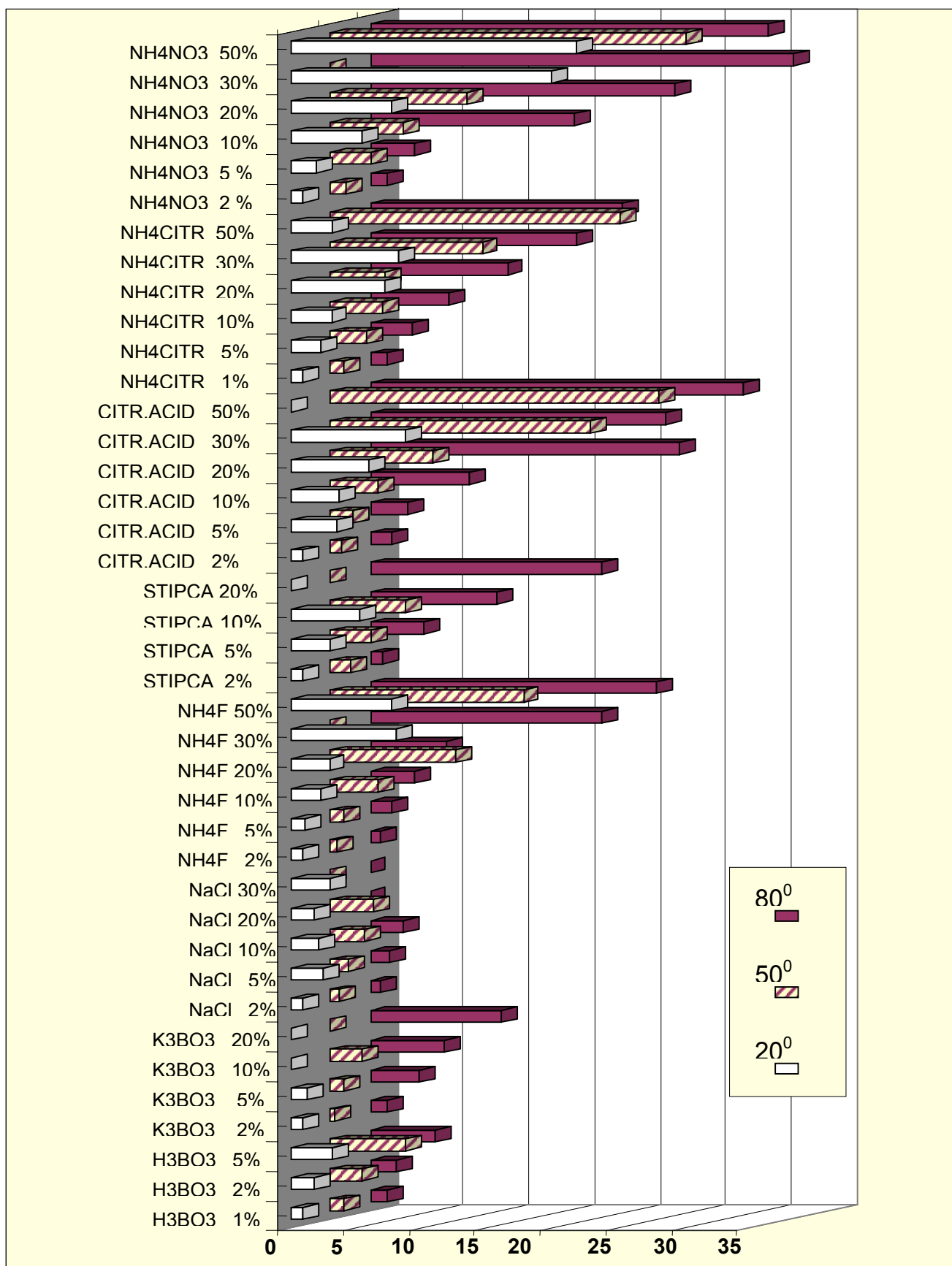
Инструментариумът за темперирание усложнява устройството и затруднява автоматизацията на анализа. Надеждността на системата бе оценена при продължително натоварване (1 час) с темперирани до 25 °C и загреети до 80 °C HDS разтвори. Тествани бяха 5% H_3BO_3 , 15% Al-Stipca и 20% р-ри на останалите матрици.

Фиг. 13. ASDI-FAAS резултати от 10 серии по 10 инжекции за $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu (PH-средно, N =10) от различни HDS разтвори, темперирани при 25 и 80 °C.



Данните на Фиг. 13 показват дълговременна стабилност на ASDI-FAAS при работа с HDS разтвори. Поведението на разнотипните матрици при стайна температура е еднакво стабилно. Изключение правят малко разтворимите соли - Al-Stipca и K_3BO_3 . Последният не може да се анализира при 25 °C, а при наситения разтвор на стипца се появява загуба на чувствителност още след първите 10 инжекции и пулверизаторът блокира в шестата серия. При 80 °C се наблюдава много слаб положителен дрейф с вероятна причина бавно затопляне на смесителната камера. Коренно отличаващо се поведение има NaCl, със силен дрейф и бързо запушва системата при нагриване.

Фиг. 14. Индекси на печалба *G*/ при определяне на Pb чрез 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.



Отчетената повторяемост на измерванията в сериите бе в рамките на 2-3% RSD, която за повечето матрици показва относителна стабилност през цялото време на наблюдение. Изключение правят Al-Stipca при 20 °C и NaCl при 80 °C, за които се регистрира и влошаване на повторяемостта с времето. При останалите матрици не бяха установени статистически значими разлики за стандартното отклонение на сериите в началото и края на теста и при двете температури.

Ефективността на предложения подход за ASDI-FAAS анализ на загрети HDS разтвори се доказва от сравнението на G/I за изучаваните матрици. На Фиг. 14 са представени индексите на печалба за работни температури 25, 50 и 80 °C изчислени спрямо конвенционално въвеждане на 2% матрични разтвори при стайна температура. Въпреки общо проявената тенденция на нарастване на G/I с повишаване на температурата, трябва да отбележим, че загряване на пробите за анализ е оправдано в случаи, когато то значително подобрява транспортната ефективност или повишава разтворимостта на матрицата (т.е. може да се работи с разтвори с по-нисък DF_{HDS}). Най-високи G/I (над 30) са достигнати за 50% разтвори, загрети при 80 °C на NH_4F , NH_4NO_3 , Citric acid и $NH_4Citrat$. Относително голяма печалба се постига при малко разтворимите матрици, където е възможно въвеждането на по-концентрирани разтвори.

5. АНАЛИТИЧНИ ПРИЛОЖЕНИЯ

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

Установено бе, че ASDI-FAAS въвеждане на разтвори NaCl над 10 % HDS не води до повишаване на G/I , а загряването оказва отрицателно въздействие. Коментирано бе силното подтискане на абсорбционните сигнали поради понижаване на W_u с увеличаване на солевото съдържание, вследствие на по-грубо дисперсия първичен аерозол и намаления d_c параметър на пулверизационната камера. С оглед частично компенсирани на тези проблеми изследвахме ефекта на добавяне на етанол към пробните HDS разтвори. При вариране на компонентите на водно/алкохолната смес с увеличаване на съдържанието на C_2H_5OH се благоприятства процеса на пулверизиране, но същевременно се понижава разтворимостта на NaCl. Установено бе оптимално съдържание на етанол $\sim 10\%$ v/v, което способства повишаване на G/I .

Създаден бе метод за анализ на Cu, Bi, и Zn в чист натриев хлорид. Определянето се извършва след разтваряне на 10 g сол във водно алкохолна смес (8% етанол). Пробните разтвори се въвеждат като дози при въздушно сегментиране тип "сандвич" при $T_i = 2$ s и 20 s промиване с BDW пред всяка поредна инжекция.

Приложено бе изглаждане на сигналите *Moving Average* ± 10 т и Ансамблово усредняване на 4 реплики с отчитане на *PH* - плато селект.

Калибрирано бе със стандарти, съдържащи матрица чист NaCl, р.а., E. Merck. Резултатите от анализа са представени в Таблица 2. По метода добавено – намерено бе установен аналитичен добив 92 - 106 %.

Таблица 2. ASDI-FAAS анализ на 10% NaCl в 8% етанол (N = 5 ; P = 0,95).

Елемент	Резултати от анализа в $\mu\text{g l}^{-1}$		<i>MLOD</i> 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

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

Амониевият флуорид с висока чистота се използва в електрониката в MOS-технологиите, където е необходимо съдържанието на Cu, Pb и Fe да не надхвърля $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$. Изследванията показаха възможности за постигане на високи *GI* (~ 20) при дискретно въвеждане на загрети HDS разтвори от NH_4F . Разработен бе ASDI-FAAS метод с дозирание ($T_i = 3.5$ s и време за промиване 20 s) на загрети (70°C) 30 % разтвори от NH_4F . Определенията бяха реализирани по метода на стандартната добавка.

Партида от чист амониев флуорид от Автоелектроника ООД, Пловдив бе анализирана с ASDI-FAAS и Zeeman ETAAS. Установено бе много добро съвпадение на резултатите от двата метода - Таблица 3. Доверителните интервали при FAAS метода са по-тесни от тези при ETAAS. Анализът с ASDI-FAAS е по-бърз и евтин от този с графитна кювета.

Таблица 3. Определени съдържания на Cu, Pb и Fe в NH_4F чрез ASDI-FAAS и ETAAS (N=5 ; P= 0,95).

Елемент	Резултати от анализа в $\mu\text{g g}^{-1}$	
	FAAS микродозирание	Zeeman ETAAS
Cu	0,47 \pm 0,02	0,48 \pm 0,05
Pb	< 0,1	< 0,1
Fe	3,7 \pm 0,17	4,0 \pm 0,3

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

Постигнатите стойности $G/I > 20$ при анализ на горещи 50% разтвори на лимонена киселина 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, за по-добро изгаряне на органичната матрица. Предпочетен бе режим с кратки инжекции $T_i = 2$ s.

Измерването на HDS разтвори на лимонена киселина е свързано със значителна неселективна абсорбция при линиите на Fe, и Pb. За корекция бе използван деутериев коректор. Дори и в условия на загряване до 70° C обемната скорост на въвеждане остава много ниска $Q_i \leq 4$ ml min⁻¹, при която инжекциите са с обем ~ 150 μ l. Въпреки това получените PSTST сигнали са с добре изразена платовидна част. Отчитана бе РН стойността на ансамблово усреднен профил от 6 реализации.

Методиката бе приложена за контрол на следови съдържания от метали в лимонена киселина, внос от Унгария, за нуждите на Автоелектроника ООД, Пловдив. Резултатите са представени в Таблица 4. Определените чрез ASDI-FAAS и ETAAS съдържания на посочените примеси в лимонена киселина не показват статистически значими разлики.

Таблица 4. Определени съдържания на Cu, Pb, Ca, Ni и Fe в лимонена киселина, Reanal, Budapest, Hungary (три паралелни проби, P=0,95 N=5)

Елемент	Определени съдържания в μ g g ⁻¹ и доверителен интервал		ASDI-FAAS
	ETAAS *	ASDI-FAAS	MLOD μ g g ⁻¹
Cu	0,09	0,10 \pm 0,01	0,03
Fe	0,27	0,29 \pm 0,02	0,034
Pb	0,32	0,29 \pm 0,04	0,063
Ni	0,18	0,21 \pm 0,02	0,042
Ca	< 0,5	0,24 \pm 0,03	0,052

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

5.4. 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.

Аспирирането на силни минерални киселини при FAAS е сериозен проблем, поради високата им корозивна активност. Достоинствата на ASDI-FAAS анализа на загрети HDS разтвори от NH₄NO₃ и постигнатите G/I на подхода ни насочиха към идеята да заменим анализа на агресивната HNO₃

с инжектиране на HDS от амониевата й сол, получена след неутрализация с амоняк. Амонячният газ бе получаван от амонячна вода при загряване в затворена дестилационна система. Неутрализационният процес трае ~ 2 h и се води до концентрация на киселината $< 5 \text{ mol l}^{-1}$. Количеството остатъчна киселина бе установено чрез титруване с 0,2 N NaOH и индикатор метилоранж. Солевият разтвор се долива с BDW до 140 ml (т.е $DF=1,4$). Процедурата е с намален риск от замърсяване и минимално разреждане.

Пригответният разтвор на амониев нитрат бе инжектиран ($T_i = 2,5 \text{ s}$) след загряване до $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Количествените определения са извършени по метода на стандартната добавка. Изчислените методични граници на откриване на определяемите елементи в изходна проба азотна киселина са представени в Таблица 5. Получените стойности бяха сравнени с тези от ICP-OES спектрометър. Резултатите от анализа по двата метода са представени в Таблица 5.

Таблица 5. Съдържания на Cu, Pb, Mn и Fe в k.HNO_3 , определени чрез ICP-OES и ASDI-FAAS дозиране на горещи NH_4NO_3 разтвори.

Елемент	Резултати от анализа в $\mu\text{g ml}^{-1}$		ASDI-FAAS	$\text{RSD}_{\text{ICP-OES}} /$
	ASDI-FAAS	ICP-OES	$\text{LOD } \mu\text{g ml}^{-1}$	$\text{RSD}_{\text{ASDI-FAAS}}$
Cu	$0,112 \pm 0,007$	$0,117 \pm 0,003$	0,011	0,35
Pb	$1,23 \pm 0,038$	$1,20 \pm 0,11$	0,043	3,0
Mn	$0,102 \pm 0,001$	$0,099 \pm 0,002$	0,010	1,4
Fe	$0,496 \pm 0,009$	$0,499 \pm 0,021$	0,017	2,3

Не се наблюдават статистически значими разлики в измерените съдържания по двата метода. RSD стойностите при плазмения метод са по-високи в сравнение с ASDI-FAAS с изключение на Cu.

5.5. 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 електрониката, оптиката, ядрената технология, високо температурния синтез, медицината. Усилията ни бяха насочени към създаване на методика за FAAS определяне на следи в борна киселина при нива $< 1 \cdot 10^{-4} \%$. За тази цел бе необходимо да се работи с $DF < 10$. Изпробвани бяха режими на инжекционно дозиране на 15% и 10% пробни разтвори, загрявани до температура $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Поради затрудненото аспириране бе търсена висока аспирираща скорост $V_a = 7 \text{ ml min}^{-1}$. Коментирано бе, че разтворите на борната киселина много бързо запушват пулверизатора, затова бе работено в режим, осигуряващ над 20кратно по-дълго време за промиване от това на инжектиране, а именно $T_i = 1.5 \text{ s}$ и 30 s промиване с разтворител. Компенсирането на фоновата абсорбция с деутериев коректор се оказа ефективно за изследваните елементи с изключение на Co, за който бяха

регистрирани отрицателни абсорбционни стойности. Корекция на фона бе извършена чрез нулиране на апарата с миещ разтвор на 2 % KOH.

Установено бе оптимално съотношение 7,5:1 H₃BO₃:KOH, а по отношение на матрично съдържание: 15 % киселина и 2 % KOH. Изходните количества H₃BO₃ 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 стандартна добавка.

Изчислените граници на откриване на ASDI-FAAS метода при тези условия са дадени в Таблица 6. Аналитичният добив бе оценен по метода добавено-намерено от анализ на чиста борна киселина, E. Merck, с квалификация surpurig. Резултатите добре съответстват на добавените концентрации с изключение на Cu, за която бе установено значимо систематично отклонение.

Таблица 6. Резултати от **ASDI-FAAS** определяне 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 µg ml ⁻¹	Намерено µg ml ⁻¹	LOD 15 % H ₃ BO ₃ µg ml ⁻¹	MLOD в H ₃ BO ₃ µg g ⁻¹	Анализ на реактив H ₃ BO ₃ µg g ⁻¹
Cu	0,1	0,088 ± 0,005	0,009	0,058	< 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	0,052	< 0,1

Резултатите показаха, че анализираната киселина е чиста по отношение на елементите Cu, Ni и Co. Съдържанието на Pb е близко до допустимата норма - 1 µg g⁻¹, а по отношение на Fe образецът е замърсен и съдържа количества над допустимите нива (>1 µg g⁻¹).

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

Двуалуминиевият триоксид намира приложение в лазерната оптика. Наличието на микро-елементи в кристалите от една страна променя оптичните характеристики на изделията, а от друга създава опасност от разрушаване на лазера при напмпване. В технологичния режим за получаване на чист Al₂O₃ се използват Al(NH₄)(SO₄)₂·12H₂O и Al(OH)₃. Възникна необходимост от методика за определяне на Fe 1 – 10 µg g⁻¹ в алуминиево-амониева стипца и алуминиев трихидрооксид.

Обичайният FAAS анализ, ползващ разтвори с DF > 50 не бе в състояние да реши задачата и затова бе приложен ASDI подход на инжектиране на концентрирани разтвори от посочените обекти с DF = 10.

Работните HDS разтвори се приготвят като 10 g кристалохидрат се разтварят в 100 ml 2 % v/v HCl за предотвратяване на хидролизата на желязните йони. Al(OH)₃ се разтваря в к. HCl при нагряване.

Поради високия риск от запушване бе работено с кратки инжекции $T_i = 2$ s т.е пробни обеми < 200 µl. Промиването бе минимум 20 s между инжекциите като WS бе разтвор, съдържащ 0,02 обемни части HCl. Постигнат бе стабилен режим на пробовъвеждане дори и на 15 % разтвори.

Методът бе приложен за анализ на Fe в образци от МКГ "Октомври" с. Момина. Резултатите са посочени в Таблица 7. Отчетени бяха RSD стойности от анализ на 10 паралелни проби бе в рамките на 3 - 7 %.

Таблица 7. Определено съдържание на Fe в тестваните матрици (N=10; P=0,95).

Метод		Al-Stipca I	Al-Stipca II	Al(OH) ₃	MLOD
ASDI-FAAS	µg g ⁻¹	1,3 ± 0,07	8,2 ± 0,19	9,5 ± 0,24	0,5
Спектрофото метричен	µg g ⁻¹	0,9 ± 0,12	7,8 ± 0,30	10,5 ± 0,38	

Резултатите от ASDI-FAAS метода бяха сравнени с тези от спектрофотометричен метод (1,10-фенонтолин) на химическа лаборатория при МКГ "Октомври". Съвпадението на резултатите от двата метода е приемливо.

5.7. Анализ на златни сплави и лигатури, използвани в бижутерията

В бижутерията се използват златни сплави, включващи най-често Au, Ag, Cu и Zn. Микроелементният състав е специфичен и може да се използва за доказване произхода на сплавта или идентичността ѝ при разпознаване на изделията от различни бижутерски къщи.

Проблем пред спектрометричните методи за анализ на най-масово използваните 14 каратови златни сплави е, че след разтваряне в царска вода дори и минимално разреждане утаява среброто като AgCl, който може да увлече и други йони от разтвора. Това изисква методи за анализ след разделяне на компонентите или условия, недопускащи утаяване на среброто. Възможно е задържане на среброто като хлориден комплекс при много висока концентрация на Cl⁻. Следователно, касае се за работа с HDS разтвори, за които ASDI-FAAS системата е много добра алтернатива.

Анализирани бяха златни сплави, валцувани на фолио, които се разтварят в прясно приготвена царска вода. Пробите се нагряват на керамична плоча за 20 min. В процеса на разтваряне среброто се утаява. Извличането му в разтвора се постига чрез добавяне на NH_4Cl към охладения киселинен извлек и разреждане с BDW до 20% NH_4Cl .

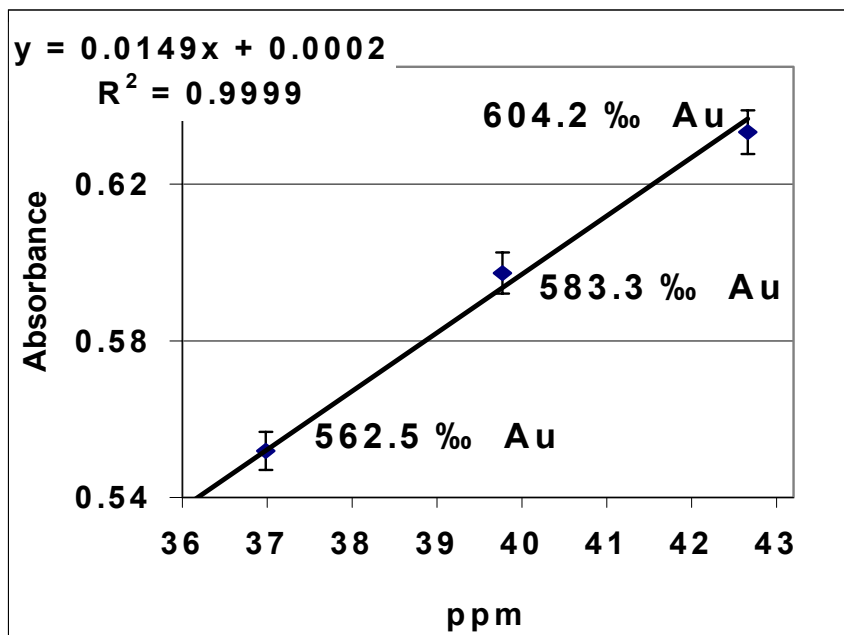
При FAAS конвенционално пробовъвеждане сигналът за Au е нестабилен с изразен дрейф на чувствителността, като при аспириране на 20 % NH_4Cl системата блокира. Затова бе използван ASDI-FAAS метод с инжекции от $T_i = 3$ s и 20 s промиване с вода. Оптимизирана бе концентрацията на NH_4Cl с оглед намаляване на солевото натоварване при условия на задържане на Ag в разтвор. Установено бе, че в среда на 5% NH_4Cl разтворите от бижутерски сплави са стабилни около 2 дни. Анализът се извършва след допълнително разреждане на пробите чрез доливане с 5% NH_4Cl до $DF = 1500$ за определяне на Au, Ag.

Методиката постига следните цели: създава възможност за определяне на всички основни компоненти в сплавта из един и същ пробен разтвор; осигурява режим на стабилно и възпроизводимо въвеждане на HDS разтвори; отстранява дисперсията, която може да провокира утаяване на сребро; налице е възможност за подобряване метрологичните характеристики на измерванията посредством обработка на PSTST сигнали с вградените в *ASD/Spec* инструменти.

Използвани бяха стандарти за калибриране и празна проба в 5% NH_4Cl . Амониевохлоридната матрица не подтиска съществено сигналите за определяемите елементи, но влошава повторемостта. Предложени са подходи за компенсирание на този ефект чрез:

Измерванията са проведени при хомоскедастичен модел чрез калибриране в центроида на зависимостта сигнал-концентрация. За целта определяемите елементи се привеждат до нива, даващи високи и стабилни абсорбционни сигнали (0,5 – 0,6 A). Използван бе методът на ограничаващите стандарти (*brackets calibration*). За Au стандартните разтвори бяха разположени точно в границите на 14 каратова сплав 562,5 – 604,2 ‰ (Фиг. 15). Аранжиран бе автоматизиран режим на пробовъвеждане с микродозирание на проби и стандарти в ред от серии с промиващи инжекции между тях. Приложено бе изглаждане на сигналите чрез *Savitsky-Golay* алгоритъм (2 степен; 50 точки). Количествените изчисления бяха извършени по усреднени стойности на PH в максимално стабилен интервал от платото, избран от ансамблово усреднени реализации. Постигнати са относителни стандартни отклонения RSD по-малки от един процент.

Фиг. 15. Калибриране за Au чрез ограничаващи стандарти (в рамките на един карат) за 14 каратова златна сплав.



Разработен бе и ICP-MS метод за анализ на златни сплави (без Ag). ASDI-FAAS и ICP-MS бяха приложени за анализ на бижутерски сплави от златарска къща “ЕГЕД-97”ДОО, Пловдив. Резултатите са представени в Таблица 8. Налице е много добро съвпадение на определения състав с по-добра прецизност на ASDI-FAAS метода. Съдържанието на Au бе потвърдено от лаборатория на цех 330 при КЦМ-АД, Пловдив.

Таблица 8. Резултати (в промили) от анализ на бижутерска златна сплав

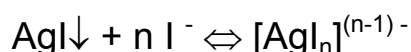
Елемент	ASDI-FAAS X ‰ / RSD %	ICP-MS * X ‰ / RSD %	КЦМ цех 330 П-в Купелация ‰
Au	585,2 / 0,61	585 / 5,29	585,1
Ag	100 / 1,28	-	
Cu	224 / 0,94	215 / 1,8	
Zn	90,1 / 0,66	90 / 2,6	
Co	-	1,9 / 0,32	
Ni		2,2 / 1,12	
Cd		0,6 / 3,4	
Pb	-	0,08 / 6,9	
Bi	-	0,003 / 9,1	
СУМА ‰	999,3	-	

5.8. 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 на ракети против градушка. Най-важен компонент в техните пиротехнически смеси е сребърният йодид, който е източник на микро кондензационни ядра в градоносния облак. От ИХМ-БАН ни възложиха разработване на метод за определяне на количеството AgI в пиротехнически смеси.

Проблемът е, че материалът не подлежи на термична обработка, а AgI не се разтваря в минерални киселини. Затова предложихме FAAS метод за индиректно определяне на сребърен йодид, посредством измерване концентрацията на Ag извлечена в разтвор на студено.

Разрушаване на кристалната сол и разтваряне на сребро е възможно чрез комплексообразуване. Подходящи лиганди са CN^- ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и I^- . Първите два бяха отхвърлени от съображения за токсичност и нестабилност и бе предпочетен йодидният комплекс:



За целта бе използван KI. Условиата за извличане бяха оптимизирани след тестове с воден разтвор на AgNO_3 в присъствие на различни концентрации на KI. Установен бе гарантиран добив при $\text{KI} > 10\%$ и бе работено в присъствие на 12% KI. За отчитане на матричното влияние стандарти бяха приготвени в присъствие на калиевата сол.

Пробните и стандартни разтвори се анализират в ASDI-FAAS режим на микродозирание при $T_i = 3.5 \text{ s}$ и време за промиване 20 s . Отчита се абсорбцията на Ag при нечувствителна линия - $338,3 \text{ nm}$. Калиевата сол показва слаба фонова абсорбция, която успешно се коригира от деутериев коректор. Сигналите бяха изглаждани чрез *Savitsky-Golay* алгоритъм ± 25 точки. Ансамблово сумиране в случая не бе необходимо.

Методиката бе проверена чрез анализ на сравнителни проби (по данни на възложителя) и добавка на чист AgI към пиротехническата смес.

Таблица 9. Определени съдържания AgI в проби пиротехническа смес и доверителни интервали ($n=5$ и $P= 0,95$).

ВИД ПРОБА	Сравнителни данни за AgI	Определен AgI и доверителен интервал
Пиротехническа смес "бедна" проба	10,8 %	в % $10,86 \pm 0,27$
Пиротехническа смес "богата" проба	~ 40 %	в % $36,69 \pm 0,92$
Добавки AgI към проба	165 mg	Намерено $161 \pm 4 \text{ mg}$
пиротехническа смес	300 mg	Намерено $316 \pm 8 \text{ mg}$

5.9. ASDI-FAAS определяне на Ca, Fe и Mn в мъх като метод, алтернативен на ICP-MS

Поради факта, че мъховете абсорбират влага и въздух с цялата си растителна повърхност, те са предпочитани биоиндикатори за 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. Един от центровете изследващи мъхове у нас е *БАН - Институт по Ботаника, Направление Биомониторинг*. От там произлезе задача за определяне съдържания на метали и металоиди в мъх от различни краища на България.

Разработен бе ICP-MS метод за определяне на 21 елемента в растителни материали и мъх. Проблемни за ICP-MS анализа се оказаха полиатомните пречения при определяне на Ca, Fe и Mn.

Мъховете бяха разтваряни в микровълнова система *CEM* в смес от HNO_3 и H_2O_2 ($DF=50$). Получените разтвори бяха стабилни до месец и бяха ползвани за анализ по двата метода, като измерванията се извършват след допълнително разреждане до $DF=500$ за ICP-MS и $DF=150$ за FAAS. Наред с изследваните пробни материали бяха анализирани три броя стандартни образци (RM) мъх.

ICP-MS анализът показва: (i) определяемите елементи са в съдържания, различаващи се с повече от два порядъка; (ii) за голяма група елементи в българските мъхове са установени натоварвания с метали надвишаващи 10 пъти тези при RM. (iii) отклонения на добивите по отношение на стандартните образци, съответно 132% и 155% за Ca и Fe, при измерване на препоръчителните изотопи ^{43}Ca и ^{54}Fe .

Търсена бе ефективна процедура за FAAS определяне на трите елемента с оглед определенията да се извършват с едни и същи пробни разтвори, с което да се съкрати време, консумативи и труд. Установен бе като подходящ $DF = 500$. При такъв фактор пробните разтвори не могат да се причислят към HDS, но конвенционалният FAAS анализ бе изправен пред някои проблеми. Непълно минерализираните органични компоненти от растенията формират тънък филм по стените на свързващите капилляри, който ги прави лепливи. Затова непрекъснатото аспириране на голям брой проби показва слабо понижение в аспириращата скорост и наличие на дрейф. Това бе причина да предложим ASDI-FAAS и дискретното пробовъвеждане, предлагащи бързина, намалена пробна консумация и поносимост към HDS. Автоматизираният режим на ASDI-FAAS е от полза за рутинни анализи при наличие на голям брой растителни проби.

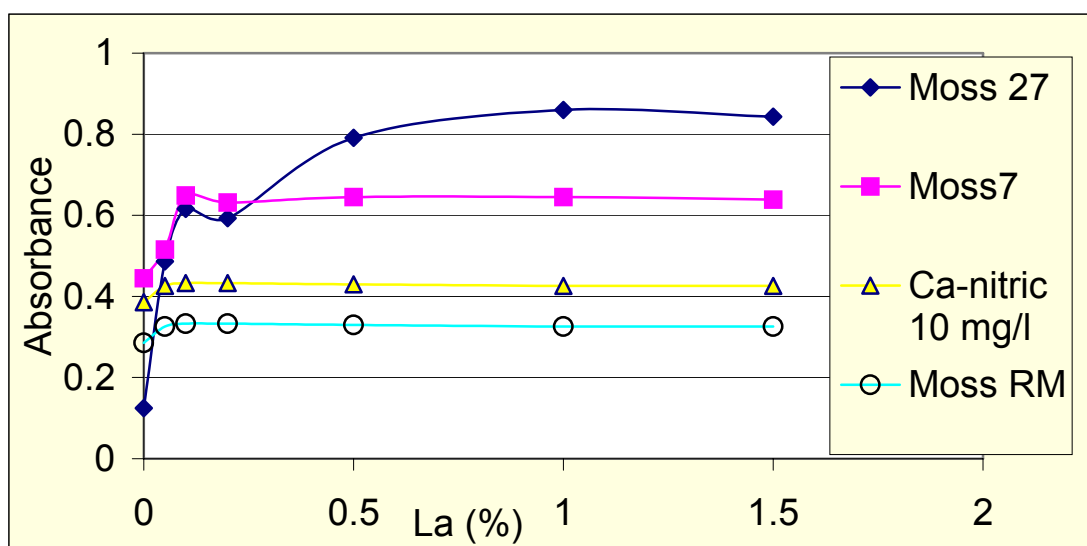
Експериментите бяха проведени при $T_i = 3$ s и промиване между тях с BDW за време минимум 10 s. Приложено бе изглаждане Savitsky-Golay ± 25 т. Сигналите бяха отчетени като *PH*, изчислени като средна стойност на *плато-селект* за 3 последователни реплики от всеки тестван разтвор. ASDI програмата позволява автоматично измерване до 80 проби за час.

Отстраняване на матрични пречения при FAAS определяне на Ca в мъх

Изследванията показаха силно подтискане на сигналите за Ca в пробни разтвори от мъхове. Методът на стандартната добавка бе счетен за нерентабилен поради големия брой разнотипни проби. Разработихме подход, използващ модификация на пробните разтвори чрез внасяне на излишък от освобождаваща добавка.

Изпитани бяха два добре познати освобождаващи Ca реагента - La(III) и Sr(II). Първият бе предпочетен като по-ефективен при **FAAS** определяне на Ca в разтвори на мъх. Изследвано бе необходимото количество La за ефективно отстраняване на матричните пречения за Ca. Фиг. 16 представя влиянието на концентрацията на освобождаващата добавка върху сигнала на Ca. Приехме 1% La (~ 1.8 % LaCl₃) като достатъчно за освобождаване на Ca. Внасянето на такова количество лантанова сол може да се разглежда като изравняващ модификатор. В случая характеристиките на ASDI-FAAS, предлагащи удобство за работа с HDS разтвори са допълнително предимство.

Фиг. 16. Влияние концентрацията на La върху ASDI-FAAS сигналите за Ca.



При Fe и Mn не бе установена значима разлика в регресионните функции сигнал-концентрация 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 определяни от едни и същи пробни разтвори и стандарти, дотирани с освобождаваща добавка.

За пробните разтвори на някои образци бяха измерени концентрации на Ca и Fe, значително надвишаващи горната работна граница на FAAS метода. За определяне на двата елемента в подобни проби бе приложено допълнително калибриране при завъртяна горелка под 45° спрямо работния лъч. Така линейният интервал се разширява до един порядък, като завъртането на горелката е много по-лесна и бърза процедура от вторично

разреждане на пробните разтвори. Повишеното ниво на шума поради локални смущения в пламъка бе преодоляно чрез алгоритмите за сигнална обработка на *ASDI/Spec*. Не бе установена статистическа разлика (ANOVA F-test, при 95% статистическа сигурност и N = 3) между SD при нормална и завъртяна горелка.

Определените чрез ASDI-FAAS съдържания на Ca, Fe и Mn в мъхове бяха използвани за оптимизиране на ICP-MS метода. Резултати за български и RM мъхове, получени чрез двата метода като средна стойност на съдържания в изходна проба ($\mu\text{g g}^{-1}$ въздушно суха маса), стандартната неопределеност, са представени на Таблица 10.

Таблица 10. Резултати за съдържания на Ca, Fe и Mn в някои български проби мъх и RM, получени чрез ICP-MS и ASDI-FAAS.*

Sample		Ca / $\mu\text{g g}^{-1}$	Fe / $\mu\text{g g}^{-1}$	Mn / $\mu\text{g g}^{-1}$
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 27	ICP-MS	9300 ± 108	10800 ± 188	250 ± 6
	ASDI-FAAS	9060 ± 85	12000 ± 210	250 ± 5
RM 1	Сертификат	1990 ± 50	90 ± 12	522 ± 29
	ICP-MS	2030 ± 49	101 ± 10	521 ± 12
	ASDI-FAAS	2010 ± 15	89 ± 2	534 ± 5

* Средна стойност ± стандартната неопределеност (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. В същото време получената чрез ASDI-FAAS стандартна неопределеност е в пъти по-малка в сравнение с тази от ICP-MS определенията за Ca и Fe. За Mn и двата метода показват сходни неопределености.

ASDI-FAAS методът 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. Методът показва надеждност при тестване на разнообразни мъхови проби с голяма разлика в съдържанието на примесни метали.

ОБОБЩЕНИ РЕЗУЛТАТИ

1. В дисертацията е оценено влиянието на разтвори с високо солево съдържание върху процесите на генериране и транспорт на аерозол при FAAS. Установено е:

- ◆ С увеличаване на матричното съдържание първичният аерозол става грубо дисперсен и съдържа капчици с по-голям диаметър. Ефектът е по-силен при разтвори, доближаващи точката на насищане.
- ◆ За пръв път е доказано че при HDS разтвори третичния аерозол има противоположно на първичния поведение, като допусканията в пламъка капчици при HDS са с по-малък диаметър и аерозолът е по-хомогенен от този не натоварен със солева матрица.
- ◆ Наличието на HDS понижава праговия диаметър (d_c) на пулверизационната камера с което обуславя намаляване на транспортната ефективност, ε_n .
- ◆ При въвеждане на HDS разтвори пулверизаторът запазва стабилност на работа за кратко време, което мотивира използването на системи за микродозиране.

2. Разработена е автоматизирана система - ASDI-FAAS, позволяваща дозиране на проби и разтворител при елиминирана дисперсия на пробата в разтворителя чрез "сандвич тип" въздушно сегментиране.

- ◆ С ASDI-FAAS микродозиране са получени псевдо-постоянни сигнали с интензитет съответстващ на непрекъснато въвеждане. След акумулиране на платовидните участъци от набор инжекции се формира извадка съответстваща на измервания в CN режим. Чрез задаване на десетократно по-дълго време за промиване с разтворител от това на пробо-инжектиране са отстранени кумулативни ефекти при HDS.
- ◆ Доказана е надеждност на системата при продължително измерване на проби с високо солево съдържание (10 - 50% сухо вещество).

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

- ◆ Подходящи са методите за изглаждане в движещ се прозорец чрез усредняване Moving Average и чрез полиномна интерполация по Savitsky-Golay (от 2 степен) при обхват от 20 – 70 точки.
- ◆ Най-високо отношение сигнал/шум е постигнато при отчитане на сигнала като средна стойност на височината му в избрана област на платото. Ефективни са подходите - средна стойност от паралелни реплики или оценка на платото на ансамблово усреднена реплика.

4. Оценен е ефектът от ASDI-FAAS дозиране на HDS разтвори от различен тип вещества. За отчитане степента на понижаване на MLOD при работа с такива разтвори е формулиран индекс на печалба - GI. Той позволява избор на оптимален фактор на разреждане при анализ на конкретна матрица.

- ◆ *Индексът е безразмерна величина, не се влияе от избора на статистически нива на значимост и е еднакво валиден за оценка на понижението на границата на откриване и на границата на определяне.*
- ◆ *Чрез ASDI-FAAS анализ на HDS разтвори е постигнато понижаване на MLOD до един порядък ($GI > 10$), спрямо конвенционалното въвеждане на 2 % разтвори.*

5. Проучен е ефектът на загряване на пробните разтвори с високо солево съдържание върху резултатността ASDI-FAAS анализа.

- ◆ *Загряването е оправдано когато способства за увеличение на Q_1 при режима на свободно аспириране с ASDI-FAAS и/или когато се повишава разтворимостта на матрицата.*
- ◆ *Установено е препоръчително темпиране на пробните разтвори и миещия разтворител в интервала $70-80^{\circ}C$.*
- ◆ *Чрез ASDI-FAAS анализ на загрети HDS разтвори е постигнато значително понижаване на MLOD (GI от 10 до 30) спрямо конвенционалното въвеждане на 2 % разтвори.*

6. Въз основа на изследванията са създадени аналитични методики за ASDI-FAAS анализ на разтвори с високо матрично съдържание:

- ◆ *Определяне на следи от елементи в чисти вещества (6 методики).*
- ◆ *Определяне състава на бижутерски златни сплави и лигатури.*
- ◆ *Индиректен анализ на AgI в пиротехнически смеси.*
- ◆ *Анализ на растителни проби (мъх).*

Изследванията са насочени към метода на пламъковата атомно-абсорбционна спектрометрия, но някои резултати имат по-общо значение и могат да се отнесат към спектрометрични методи със сродни механизми на пробовъвеждане – пламъкова емисия, ICP-OES и ICP-MS.

В заключение :

Предложеният подход за дискретно въвеждане на високо концентрирани разтвори постига разширяване на възможностите на пламъковия атомно-абсорбционен анализ за достигане на по-ниски методични граници на определяне на следови елементи и позволява надеждна работа при анализ на "тежки матрици".

Научни публикации свързани с дисертацията

1. **В. Кметов, Н. Николов, Ж. Денчев**, *Аналитични приложения на система за инжекционна дозирание MS-II при FAAS определяне на желязо в алуминий съдържащи проби* ПУ, Научни трудове - том **26**, кн. 5: (1988) Химия;
2. **G. Bekjarov, V. Kmetov, L. Futekov** *Trace analysis in highly concentrated salt solutions of sodium chloride and ammonium fluoride using flame atomic absorption spectrometry* Fresenius Z. Anal. Chem. **355**: 971(1989).
3. **V. Kmetov, L. Futekov** *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* Fresenius Z. Anal. Chem. **338**: 895 (1990)
4. **V. Kmetov, D. Hristozov, V. Stefanova, St. Tenev, L. Futekov** *Computer automated system for micro-sampling in FAAS, software for signal acquisition and treatment* ПУ, Научни трудове, том **30**, кн.5: 57 (2001) Химия;
5. **V. Kmetov, V. Stefanova, D. Hristozov, D. Georgieva, A. Canals**, *Determination of Ca, Fe and Mn in moss by automated discrete sampling FAAS as an alternative to the ICP-MS analysis* Talanta, **59**: 123 (2003)

Представени материали от дисертацията на конференции

- 1a. **V. Kmetov, L. Futekov**, *Trace analysis in citric acid by flame atomic absorption using dosage of pre-heated 50% solutions* XXVI Colloquium Spectroscopicum Internationale, July 2-9, 1989, Sofia, vol. **1**, C-8.
- 2a. **V. Kmetov, L. Futekov**, *Injection of Hot Highly Concentrated Solutions for Flame Atomic Absorption Analysis* IV SIAS'93, 7-10 Септември 1993, AA-P149;.
- 3a. **V. Kmetov, L. Futekov**, *FAAS trace elements analysis of pure substances by discrete introduction of hot highly concentrated solutions* Втора Национална Конференция по Химия – Пловдив 12-14 Април 1995, R VI/16 312;.
- 4a. **V. Kmetov, V. Stefanova, P. Konstantinov, L.Futekov**, *Indirect method for determination of AgI in pyrotechnical materials by FAAS analysis of Ag in high concentrated solutions* Научна сесия “75 год. Катедра Аналитична Химия в СУ “Св. Климент Охридски” София 27 Май 1999;
- 5a. **V. Kmetov, A. Canals** (доклад) *Some observations on the process of aerosol generation and transport used for trace elements analysis by atomic spectroscopy methods* Научна Сесия “Паисиевски дни” ПУ “П. Хилендарски” Пловдив, 19 Май 2000;.
- 6a. **В. Кметов, В. Стефанова, Д. Георгиева, Л. Футеков**, *Анализ на бижутерски златни сплави след разтваряне и микродозирание в пламъков атомно-абсорбционен спектометър и ICP-MS* IV Национална конференция по химия 27-29 Септември 2001,4П9

Доклади на семинари в чужбина:

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

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

36. V. Kmetov, *Rresearch and applied results obtained by the group of Atomic Spectroscopy at the Plovdiv University* Joseph Fourier University, Grenoble 2 November 1998

До момента са забелязани общо 16 цитата на работи свързани с дисертацията.

Цитати на работа 1

1. Tsalev D., *Anal. Lab.*, **4** : 117 (1995)

Цитати на работа 1a

1. Littlejohn D., Jowitt R., Shuttler I., Sparkes S., Tyson J., Walton S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **5** : 179R (1990)

Цитати на работа 2

1. Littlejohn D., Jowitt R., Shuttler I., Sparkes S., Tyson J., Walton S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **5** : 179R (1990)

2. Marshall J., Carroll J., Crighton J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **6** : R283 (1991)

3. Tyson J., *Spectrochim. Acta Rev.*, **14** : 169 (1991)

4. Tyson J., *Microchem J.*, **45** : 143 (1992)

5. Hill S., Dawson J., Price W., Shuttler I., Tyson J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **7** : 215R (1992)

6. Nikoljukin A., Kuzmenko N., *Anal. Lett.*, **26** : 2031 (1993)

7. Tsalev D., *Anal. Lab.*, **4** : 117 (1995)

8. Ferreira S., Queiroz A., Assis J., et al. *J. Brazil Chem. Soc.*, **8** : 621 (1997)

9. Ferreira S., Queiroz A., Korn M., et al. *Anal. Lett.*, **30** : 2251 (1997)

10. B. Welz, M. Sperling, "Atomabsorptionsspektrometrie", 4th edn., Wiley-VCH, Weinheim, 1997, 976 pp, ISBN 3-527-28305-6.

11. Ferreira S., de Brito C., Dantas A., et al. *Talanta*, **48** : 1173 (1999)

12. Ramesh A., Mohan K., Seshaiiah K., *Talanta*, **57** : 243 (2002)

Цитати на работа 3

1. Romanus A., Muller H., Kirsch D., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **340** : 363 (1991)

2. Tsalev D., *Anal. Lab.*, **4** : 117 (1995)